

В. А. Глушков, С. Н. Шуров^а, О. А. Майорова,
Г. А. Постановова, Е. В. Фешина, Ю. В. Шкляев

**ОКСИРАНЫ В РЕАКЦИИ РИТТЕРА.
СИНТЕЗ 6,7- И 5,8-ДИМЕТОКСИ-3,3-ДИАЛКИЛ-3,4-
ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИЕЙ
АЛКИЛИРОВАНИЯ–ЦИКЛИЗАЦИИ**

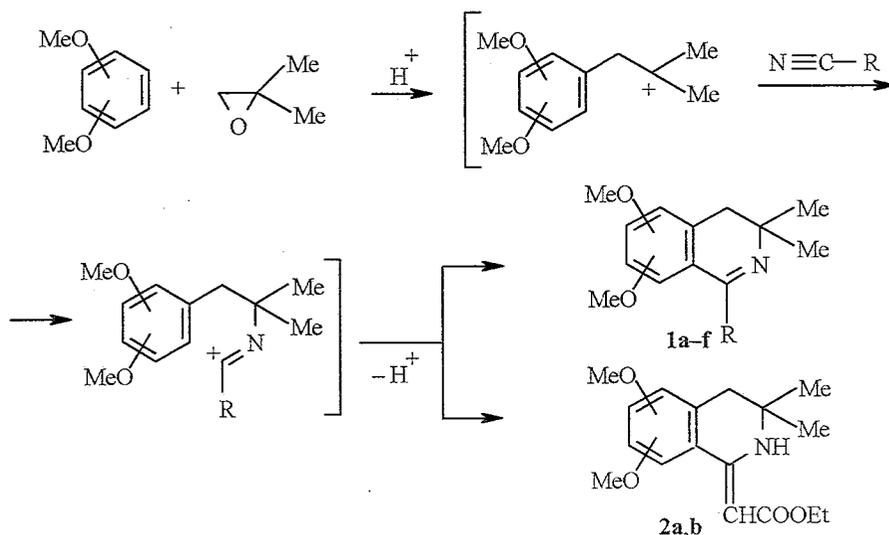
Взаимодействие 1,2- или 1,4-диметоксибензола с окисью изобутилена и нитрилами RCN приводит к 1-R-6,7- или 1-R-5,8-диметокси-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолинам. В случае 1,2-диметоксибензола и окиси циклогексена подобная реакция сопровождается перегруппировкой и с низкими выходами образуются 1-R-3,3-тетраметил-3,4-дигидроизохинолины. При использовании эфира циануксусной кислоты и любой из окисей получают производные тетрагидроизохинолилденуксусной кислоты.

Ключевые слова: вератрол, 1,4-диметоксибензол, изохинолин, нитрил, оксираны, алкилирование, квантово-химические расчеты, метод AM1, реакция Риттера, циклизация.

Реакции алкилирования ароматических соединений олефинами [1] или эпоксидами [2] в присутствии катализаторов кислотного характера хорошо изучены и широко применяются в промышленности [3]. С другой стороны, известно, что нитрилы реагируют с эпоксидами с образованием оксазолинов [4]; в случае хиральных оксиранов образуются хиральные оксазолины [5]. Объединение трех описанных выше реагентов (активированное ароматическое соединение, оксиран и нитрил) приводит к качественно новому результату. Нами установлено, что при взаимодействии 1,2- или 1,4-диметоксибензола с окисью изобутилена и нитрилами RCN в концентрированной серной кислоте с хорошими выходами образуются 1-R-6,7- или 1-R-5,8-диметокси-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолины **1a–f** либо (при R = CH₂COOEt) производные тетрагидроизохинолилденуксусной кислоты **2a,b** (эта реакция названа нами реакцией "тандемного алкилирования-циклизации" и описана в предварительном сообщении [6]).

Большинство известных способов построения изохинолинового ядра включает на ключевой стадии образование C₍₄₎–C_(4a) или C₍₁₎–C_(8a) связей [7]. В предложенном нами методе получения замещенных 3,4-дигидроизохинолинов эти связи образуются последовательно "в одной колбе" без выделения интермедиатов. В традиционных синтезах 3,4-дигидроизохинолинов реакцией Риттера в качестве предшественников карбокатиона используются замещенные стиролы [8] или бензилкарбинолы [9].

Схема 1



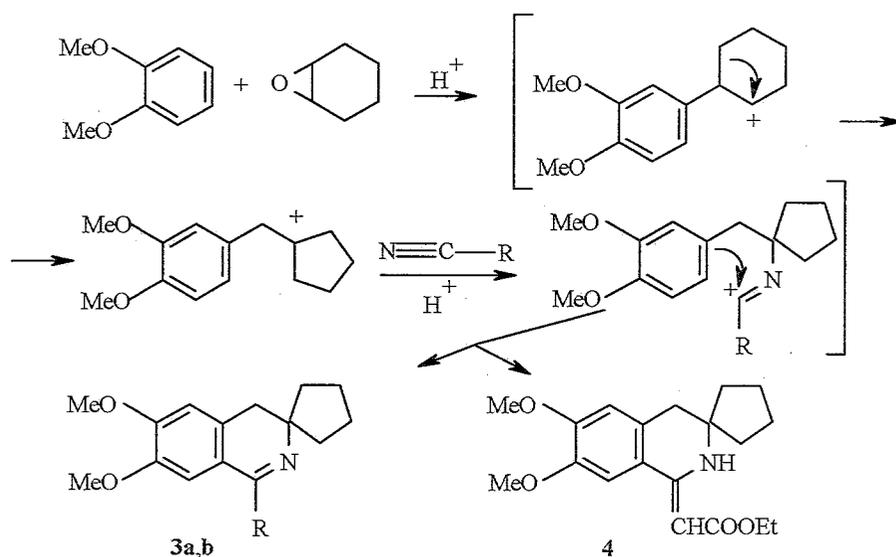
В нашем случае необходимый карбокатион образуется на первой стадии процесса в результате кислотно-катализируемого алкилирования активированного ароматического соединения. Последующая электрофильная атака на соответствующий нитрил приводит к промежуточному карбиммониевому иону, который циклизуется в замещенный 3,4-дигидроизохинолин **1** или эфир тетрагидроизохинолилиденуксусной кислоты **2**.

Описанная реакция представляет собой простой и удобный одnoreакторный способ получения 1-замещенных 3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолинов с электронодонорными заместителями в положениях 6, 7 или 5, 8, но имеет свои ограничения. Так, нам не удалось провести реакцию между 1,4-диметоксибензолом и бензонитрилом, вероятно, в силу пространственных затруднений, возникающих между фенильным кольцом в положении 1 изохинолина и метоксигруппой в положении 8. Не удалось также ввести в тандемную реакцию алкилирования-циклизации такие ароматические соединения, как нафталин (образуются только следы целевых продуктов), бенздиоксол (идет побочная реакция раскрытия диоксоланового цикла) и тиантрен.

Аналогичная реакция с окисью циклогексена сопровождается перегруппировкой и при этом с низкими выходами (3–12%) образуются замещенные 3,3-тетраметил-3,4-дигидроизохинолины **3** или эфир (6,7-диметокси-3,3-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)уксусной кислоты (**4**) (см. схему 2).

Увеличение продолжительности реакции до 12 ч или повышение температуры до 60–70 °С не приводит к большему выходу. Целевые соединения выделяются из водного слоя, а в органическом слое были обнаружены только исходные либо полимерные продукты.

Схема 2



3a R = Ph, b R = MeS

Состав соединений 1–4 подтвержден данными элементного анализа (табл. 1), а структура – спектрами ИК и ЯМР ¹H. Соединения 1a,c получены также известным путем [9]. Соединение 1b описано ранее [10].

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений 1–4

Соединение	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
1a	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72.17	8.60	5.77	75–76 (гексан)	47
		72.07	8.21	6.00		
1c	C ₁₉ H ₂₁ NO ₂	77.35	7.23	4.52	139–141 (ацетон-эфир)	55
		77.26	7.17	4.74		
1d	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₂	61.95	6.44	5.37	100–103 (гексан)	47
		62.80	6.78	5.23		
1e	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72.57	8.44	5.73	37–39 (гексан)	35
		72.07	8.21	6.00		
1f	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂ S	63.29	7.40	5.49	82–83 (MeOH+вода)	35
		63.36	7.22	5.28		
2a	C ₁₇ H ₂₃ NO ₄	67.19	7.38	4.92	104–105 (гексан)	80
		66.86	7.59	4.59		
2b	C ₁₇ H ₂₃ NO ₄	67.05	7.64	4.29	Масло	72
		66.86	7.59	4.59		
3a	C ₂₁ H ₂₃ NO ₂	79.05	7.08	4.31	90–92 (гексан-CH ₂ Cl ₂)	3
		78.47	7.21	4.36		
3b	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂ S	66.11	7.50	4.77	47–49 (MeOH)	6
		65.95	7.26	4.81		
4	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄	68.90	7.81	4.20	150–152 (этанол)	12
		68.86	7.60	4.22		

Спектральные характеристики соединений 1-4

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.				
		3,3-(Me) ₂ , 6H, c или (CH ₂) ₄ , 8H, м	4-CH ₂ , c	H _{аром}	2 OMe с или два с	1-R
1a	1620, 1595, 1570, 1510, 1345, 1290, 1265, 1225, 1205, 1150, 1060, 980, 965, 835	1.13	2.55	6.58 (1H, c, 5-H); 6.93 (1H, c, 8-H)	3.84 (6H)	2.28 (3H, c, Me)
1c	1600, 1555, 1510, 1270, 1210, 1030	1.21	2.66	6.60 (2H, c, 5- и 8-H)	3.63 (3H, c); 3.87 (3H, c)	7.28-7.48 (5H, м, Ph)
1d	1605(пл.), 1600, 1560, 1515, 1325, 1300, 1265, 1235, 1215, 1165, 1140, 1060, 985, 870, 850, 835	1.23	2.60	6.59 (1H, c, 5-H); 6.95 (1H, c, 8-H)	3.85 (6H, c)	4.45 (2H, c, CH ₂ Cl)
1e	1610, 1590, 1580, 1330, 1270, 1250, 1200, 1150, 1090, 1055, 1035, 970, 910, 800	1.09	2.48	6.83 и 6.97 (2H, 2д, 6- и 7-H)	3.77 (3H, c); 3.82 (3H, c)	2.31 (3H, c, Me)
1h	1590, 1555, 1325, 1275, 1200, 1080, 1020, 1005, 980	1.19	2.53	6.75 (2H, д, 6- и 7-H)	3.72 (3H, c); 3.79 (3H, c)	2.28 (3H, c, MeS)
2a	3260 (NH), 1645, 1600, 1570, 1510, 1405, 1295, 1265, 1235, 1210, 1185 1150, 1040, 1005, 950, 870	1.21	2.69	6.55 (1H, c, 5-H); 7.06 (1H, c, 8-H)	3.83 (6H, c)	1.24 (3H, т, Me); 4.10 (2H, к, OCH ₂); 4.98 (1H, c, CH); 8.81 (1H, уш. с, NH)
2b	3250 (NH), 1600, 1505, 1305, 1270, 1175, 1090	1.15	2.69	6.72 (2H, c, 6- и 7-H)	3.67 (3H); 3.70 (3H)	1.20 (3H, т, Me); 4.05 (3H, к, OCH ₂); 5.69 (1H, c, CH); 9.21 (1H, c, NH)
3a	1600, 1555, 1515, 1400, 1275, 1220, 1180, 1115, 1030, 1000, 960, 880, 845	1.61-1.90	2.72	6.68 (1H, c, 5-H); 6.87 (1H, c, 8-H)	3.63 (3H); 3.87 (3H)	7.40 и 7.55 (3H, м, и 2H, м, Ph)
3b	1595, 1565, 1510, 1275, 1215, 1200, 1135, 1110, 1040, 950, 860, 840	1.55-1.85	2.67	6.77 (1H, c, 5-H); 7.04 (1H, c, 8-H)	3.79 (3H); 3.83 (3H)	2.34 (3H, c, MeS)
4	3275 (NH), 1630, 1590, 1510, 1565, 1510, 1410, 1280, 1260, 1185, 1160,	1.60-1.83	2.82	6.79 (1H, c, 5-H); 7.11 (1H, c, 8-H)	3.83 (6H)	1.25 (3H, т, Me); 4.05 (2H, к, OCH ₂); 5.00 (1H, c, CH); 9.07 (1H, c, NH)

В ИК спектрах синтезированных соединений (табл. 2) имеются интенсивные полосы асимметричных и симметричных колебаний связей метоксигрупп соответственно при 1265–1275 и 1030–1080 см^{-1} . Полосы $\nu_{\text{C=O}}$ в ИК спектрах соединений **2a, b, 4** проявляются при 1610–1630 см^{-1} и имеют малую интенсивность, что указывает на образование внутримолекулярной водородной связи в енаминной форме, на которую однозначно указывают данные спектров ЯМР ^1H (табл. 2). Положение сигналов олефиновых протонов в области 4.98–5.00 м. д. у соединений **2a** и **4** позволяет сделать вывод о *Z*-конфигурации этих соединений [16]. Что касается сигнала группы CH= в спектре ЯМР ^1H соединения **2b** (5.69 м. д.), возможно, его слабopольный сдвиг обусловлен анизотропным влиянием группы 8-ОМе. Анизотропное влияние фенильного кольца в положении 1 изохинолина у соединения **1c** приводит к сдвигу в сильное поле сигналов групп 7-МеО (с 3.85 до 3.63 м. д.) и 8-Н (с 6.93 до 6.60 м. д. – сигналы 5-Н и 8-Н в CDCl_3 совпадают).

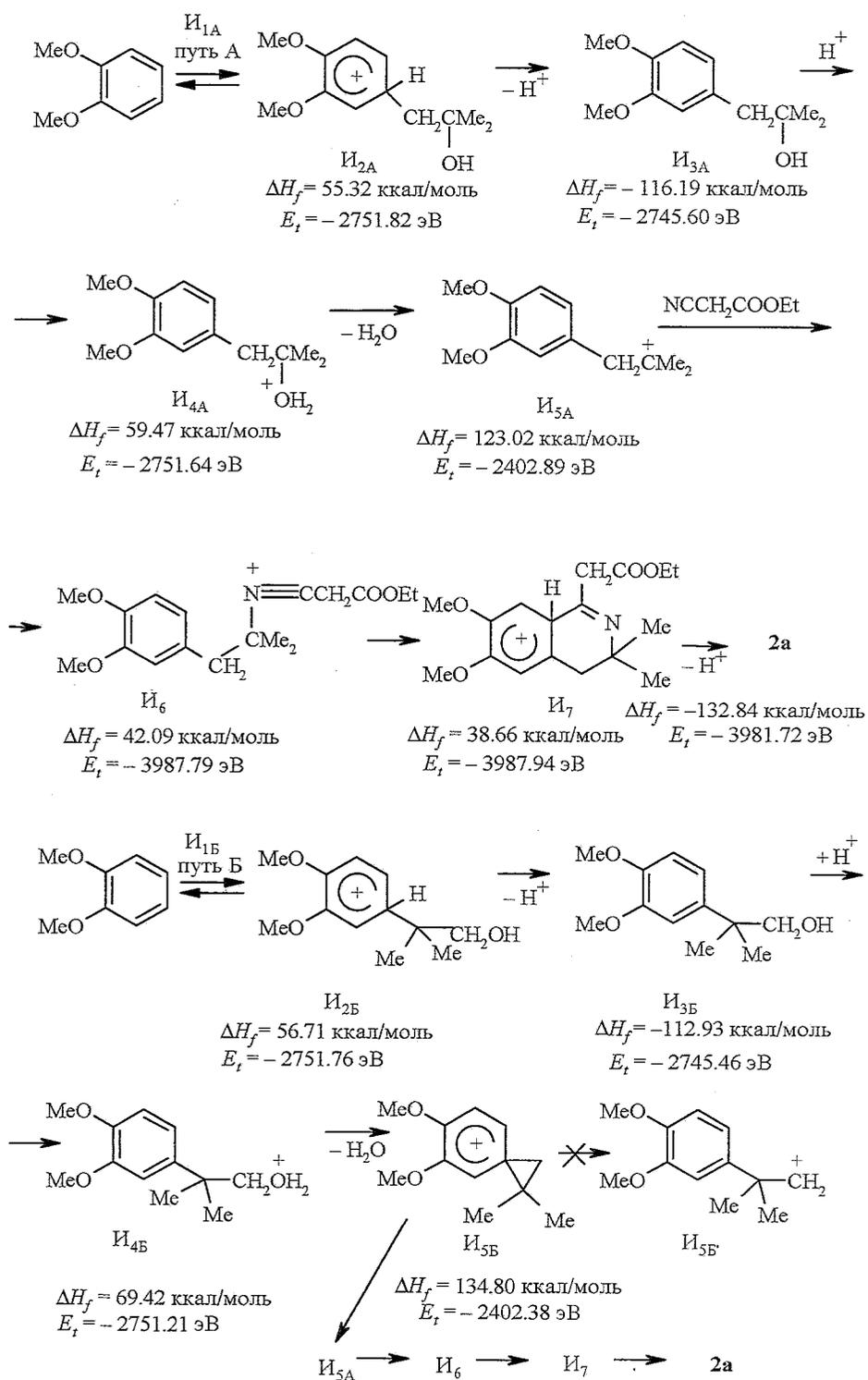
В спектрах ЯМР ^1H соединений **1, 2** после типовой обработки отмечено только по одному набору сигналов, что свидетельствует о региоселективности раскрытия эпоксидного цикла в условиях реакции. Раскрытие оксирана по наименее стерически затрудненному атому углерода наблюдалось в кислотно-катализируемой реакции окиси изобутилена с фенетолом [11], и логично было бы предположить аналогичный механизм в данном случае (путь А). Альтернативным механизмом могло бы быть прохождение реакции через циклопропилиденаренониевый ион [12, 13] (путь Б).

С целью уточнения схемы реакции проведено квантово-химическое исследование образования соединения **2a**, которое включало расчет энтальпий образования (ΔH_f) и полных энергий (E_t) этого продукта и возможных интермедиатов процесса полуэмпирическим методом МО ЛКАО в приближении AM1 [14] с полной оптимизацией всех геометрических параметров (см. схему 3). Ключевая стадия в классической реакции Ритгера – взаимодействие карбокатиона с нитрилом [15]. Образующийся в качестве интермедиата карбиммониевый катион циклизуется в данном случае далее в дигидроизохинолин **2a**.

Необходимый карбиммониевый катион I_6 теоретически может образоваться по пути А, одна из стадий которого включает электрофильную атаку атома C_4 молекулы вератрола 2-гидрокси-2-метил-1-пропильным катионом (I_{1A}) (возможным продуктом протонирования 2,2-диметил-оксирана). Последующее депротонирование σ -аддукта I_{2A} с образованием третичного спирта I_{3A} , O-протонирование спирта I_{3A} , дегидратация катиона I_{4A} приводит к третичному катиону I_{5A} . Взаимодействие последнего с этилцианоацетатом должно дать ключевой интермедиат I_6 , который в результате внутримолекулярной атаки превращается в σ -аддукт I_7 и далее в изохинолин **2a**. Энтальпии образования и полные энергии возможных интермедиатов и продукта реакции приведены на схеме 3.

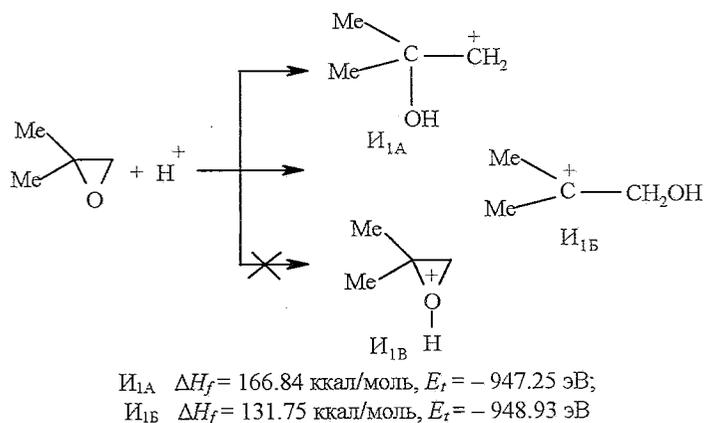
Однако оказалось, что протонирование 2,2-диметил-оксирана протекает иначе.

Схема 3



Согласно проведенным расчетам, присоединение протона к атому кислорода влечет за собой разрыв связи $O_{(1)}-C_{(2)}$ и образование 1-гидрокси-2-метил-2-пропильного катиона (I_{1B}) (см. схему 4). Катион I_{1B} гораздо стабильнее катиона I_{1A} , что следует из сравнения величин энтальпий их образования и полных энергий. Обнаружить оксониевый катион (I_{1B}) на поверхности потенциальной энергии реакции 2,2-диметилоксирана с протоном не удалось. Все попытки оптимизации его геометрии оказывались неудачными вследствие разрыва связи $O_{(1)}-C_{(2)}$.

Схема 4



Поскольку протонирование 2,2-диметилоксирана приводит к катиону I_{1B} , мы исследовали возможность реализации альтернативного пути (Б) образования соединения **2a**. Взаимодействие катиона I_{1B} с вератролом должно привести к σ -аддукту I_{2B} , который превращается в 2-(3,4-диметоксифенил)-2-метил-1-пропанол (I_{3B}). Протонирование спирта I_{3B} дает катион гидроксония I_{4B} . Оказалось, что отщепление воды от этого катиона протекает нестандартно: разрыв связи $C-O$ сопровождается *ipso*-атакой ароматического кольца электрофильным атомом углерода, приводящей к фенониевому катиону I_{5B} , а не к первичному карбокатиону $I_{5B'}$. Величины ΔH_f и E_t "супермолекулы" $I_{5B} + H_2O$ равны соответственно 70.57 ккал/моль и -2751.16 эВ, что немногим больше аналогичных величин интермедиата I_{4B} . Интермедиату I_{5B} действительно соответствует минимум на поверхности потенциальной энергии: все собственные значения матрицы Гесса положительны. Превращение $I_{5B} \rightarrow I_{5A}$ приводит к более стабильному катиону и не требует существенных энергетических затрат – энергия активации, определенная методом координаты реакции, в качестве которой взята длина разрывающейся связи $C-C$, не превышает 2.2 ккал/моль. Как следует из наших расчетов, превращение карбиммониевого катиона I_6 в σ -аддукт I_7 также термодинамически выгодно, поскольку величина ΔH_f последнего меньше на 3.43 ккал/моль.

Итак, из двух альтернативных путей образования 1-замещенных-3,4-дигидроизохинолинов более вероятным представляется путь Б, так как он предполагает участие на одной из первых стадий реакции более стабильного электрофила – 1-гидрокси-2-метил-2-пропильного катиона (I_{1B}). Величина ΔH_f "супермолекулы" вератрол + I_{1B} для расстояния между реакционными центрами, равного 3.00 Å, 75.13 ккал/моль, что гораздо

меньше аналогичной величины для "супермолекулы" вератрол + И_{1А} для такого же межатомного расстояния ($\Delta H_f = 107.83$ ккал/моль).

Представляется вероятным, что 1,4-диметоксибензол реагирует в данных условиях по такому же механизму, что и вератрол, с образованием соединений **1e**, **2b**. В любом случае механизм данной реакции требует дальнейшего изучения и уточнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 для суспензий в вазелиновом масле и в тонком слое (**2b**). Спектры ЯМР ¹H получены при 25 °С на спектрометрах Tesla BS-587A (80 МГц) в CDCl₃ и Bruker WM-250 (250 МГц) в DMSO-d₆ (для соединений **1e**, **3a,b**, **4**), внутренний стандарт ГМДС. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных продуктов проводили методом ТСХ на силуфоле в системе хлороформ-ацетон, 9 : 1, проявление 3% раствором хлоранила в толуоле. Квантово-химические расчеты выполнены на ПЭВМ Pentium-133 с помощью пакета программ MORAC 7.0 [17].

Этиловый эфир (3,3-диметил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиден)-уксусной кислоты (2a). Раствор 13.8 г (0.1 моль) вератрола, 9.9 мл (0.1 моль) окиси изобутилена, 10.7 мл (0.1 моль) циануксусного эфира в 10 мл толуола добавляют по кашям в течение 30 мин к 55 мл конц. H₂SO₄, поддерживая температуру смеси 20–30 °С. Реакционную массу перемешивают 2 ч при 20 °С, выливают в 300 мл воды, органический слой отделяют и промывают 40 мл воды. Объединенные водные слои промывают толуолом (30 мл × 2), подщелачивают карбонатом аммония, затем водным аммиаком до pH ~8, экстрагируют эфиром, экстракт сушат MgSO₄, остаток после отгонки эфира обрабатывают холодным метанолом, кристаллизуют из гексана, получают продукт **2a**. Аналогично из вератрола и метилтиоцианата или бензонитрила синтезируют продукты **1b,c** соответственно, а из 1,4-диметоксибензола, метилтиоцианата или циануксусного эфира – продукты **1f**, **2b**. Т. пл. соединения **1b** 64–65 °С (из спирта). лит. [10] т. пл. 64–65 °С. Соединение **2b** декарбоксилируется при нагревании выше 120 °С, поэтому его очищают колоночной хроматографией на силикагеле, элюент этилацетат-гексан, 5 : 1.

1,3,3-Триметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (1a). Получают из вератрола аналогично соединению **2a**. По окончании реакции кислый водный слой разбавляют в два раза водой и для гидролиза с последующим декарбоксилированием [9] сложного эфира **2a** кипятят 2–4 ч до исчезновения пятна соединения **2a** (по ТСХ), далее обрабатывают, как описано выше. Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме, собирая фракцию 148–150 °С/12 мм рт. ст., которую затем кристаллизуют. Аналогично из 1,4-диметоксибензола и циануксусного эфира синтезируют соединение **1e**.

6,7-Диметокси-1-хлорметил-3,4-дигидроизохинолин (1d) и его хлоргидрат (1d·HCl). К 45 мл конц. H₂SO₄ добавляют по кашям раствор 13.8 г (0.1 моль) вератрола, 7.2 г (0.1 моль) окиси изобутилена и 7.6 г (0.1 моль) хлорацетонитрила в 50 мл толуола в течение 40 мин (20–40 °С, охлаждение водяной баней). Реакционную массу перемешивают 2 ч, выливают в 300 мл холодной воды, органический слой отделяют, а водный экстрагируют 50 мл толуола, после чего подщелачивают до pH ~7 и экстрагируют третбутилметилловым эфиром (150 мл × 2). Экстракт сушат сульфатом магния, растворитель отгоняют на 3/4, остаток разбавляют 200 мл гексана, выпавшее вещество перекристаллизовывают из 180 мл гексана на холоду (–20 °С), получают 12.0 г (47%) крупных светло-коричневых кристаллов соединения **1d**, т. пл. 100–103 °С. Вещество устойчиво на воздухе в течение нескольких недель, но при контакте с аммиаком или щелочами быстро димеризуется до темно-красного производного пиазино[2,1-*a*:5,4-*a'*]-дизохинолина [18]. Частичная димеризация имеет место и при выделении соединения **1d**, что снижает его выход. Солянокислую соль **1d·HCl** получают пропусканием сухого HCl в раствор основания **1d** в толуоле, выход 85 %, т. пл. 191–193 °С (пропанол-2-эфир). ИК спектр (вазелиновое масло), см⁻¹: 1630, 1600, 1550, 1510, 1330, 1275 (ν_{as} C-O-C), 1245, 1220, 1150, 1060 (ν_s C-O-C), 1035, 995, 870, 860 (группа NH в ИК спектре не проявляется вследствие образования водородных связей). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д., J (Гц): 1.56 (6H, с, Me); 3.00 (2H, с, 4-CH₂); 3.93 (3H, с, OMe); 3.98 (3H, с, OMe). 5.29 (2H, с, CH₂Cl); 6.82 (1H, с, 5-H); 7.36 (1H, с, 8-H); 14.85 (1H, уш. с, NH).

Этиловый эфир 1-(3,3-тетраметил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-иден)уксусной кислоты (4). К 50 мл конц. H_2SO_4 добавляют по каплям в течение 0.5 ч раствор 12.8 мл (0.1 моль) вератрола, 10 мл (0.1 моль) окиси циклогексена и 10.7 мл (0.1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты в 80 мл толуола (20–60 °С). Реакционную массу перемешивают 2 ч, выливают в 300 мл холодной воды, органический слой отделяют, водный экстрагируют 40 мл толуола, после чего нейтрализуют карбонатом аммония до pH ~7. Выпавший осадок отделяют, промывают водой, сушат и кристаллизуют из пропанола-2, получают 3.03 г (9 %) соединения 4, т. пл. 150–152 °С. Аналогично получают соединение 3а, но образовавшееся после подщелачивания смолистое вещество экстрагируют горячим гексаном (50 мл × 2), остаток после отгонки гексана кристаллизуют из смеси гексан– CH_2Cl_2 , 5:1, получают 0.9 г (3 %) соединения 3а.

1-Метилтио-6,7-диметокси-3,3-тетраметил-3,4-дигидроизохинолин (3б). Получают аналогично соединению 4 из 12.8 мл (0.1 моль) вератрола, 10 мл (0.1 моль) окиси циклогексена и 6.9 мл (0.1 моль) метилтиоцианата в 70 мл толуола и 50 мл конц. H_2SO_4 . Реакционную массу перемешивают 6 ч при 25 °С. Нейтрализованный водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (40 мл × 2), промывают водой, сушат $MgSO_4$. Остаток после отгонки растворителя кристаллизуют из метанола при охлаждении до –15 °С. Получают 1.9 г (6%) соединения 3б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова, *Реакции алкилирования органических соединений олефинами*, Изд-во АН СССР, Москва, 1962, 324.
2. П. В. Зимаков, *Окись этилена*, Москва-Ленинград, 1946, 240.
3. В. Г. Липович, М. Ф. Полубенцева, *Алкилирование ароматических углеводородов*, Химия, Москва, 1985, 272.
4. R. Oda, M. Okano, Sh. Tokiura, F. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 1219 (1962).
5. J. Umezawa, O. Takahashi, K. Furuhashi, H. Nohira, *Tetrahedron: Asymmetry*, 491 (1994).
6. V. A. Glushkov, Yu. V. Shklyayev, *Mendeleev Commun.*, No. 1, 17 (1998).
7. S. Andreae, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, **E7a**, Teil 1, Ed. R. P. Kreher, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1991, 571.
8. H. Wollweber, R. Hiltmann, *Angew. Chem.*, **72**, 1001 (1960).
9. В. С. Шкляев, Б. Б. Александров, Г. И. Леготкина, М. И. Вахрин, М. С. Гаврилов, А. Г. Михайловский, *ХТС*, 1560 (1983).
10. Б. Б. Александров, В. А. Глушкова, Е. Н. Глушкова, А. А. Горбунов, В. С. Шкляев, Ю. В. Шкляев, *ХТС*, 511 (1994).
11. Е. И. Струнская, В. В. Янилкин, В. В. Племенков, *ЖОрХ*, **32**, 1114 (1996).
12. S. Winstein, B. R. Appel, R. Baker, A. F. Diaz, *Organic Reaction Mechanisms*, Spec. publ. 19, The Chem. Society, London, 1965, 109.
13. Ю. Н. Огибин, А. И. Иловайский, Г. И. Никишин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2202 (1997).
14. M. J. S. Dewar, E. G. Zobelisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
15. L. I. Krimen, D. J. Cota, *Organic Reactions*, **17**, 213 (1969).
16. В. С. Шкляев, Б. Б. Александров, М. С. Гаврилов, А. Г. Михайловский, М. И. Вахрин, *ХТС*, 939 (1988).
17. M. J. P. Stewart, *MOPAC. Version 7.0*, US Air Force Acad., QCPE 175.
18. R. Suaui, I. Ruiz, N. Posadas., M. Valpuesta, *Heterocycles*, **43**, 545 (1996).

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600, Россия
e-mail: cheminst@tpm.ru

Поступило в редакцию 18.03.99
После доработки 23.01.2000

^аПермский государственный университет,
Пермь 614600, Россия
e-mail: info@psu.ru