

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.294.31.10.1

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ  
ЗАМЕЩЕННЫХ  $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ (*S*)- $\beta$ -[4-АЛЛИЛ-3-(ПИРИДИН-3 ИЛИ 4-ИЛ)-5-  
ТИОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ]- $\alpha$ -АЛАНИНОВ

А. С. САГИЯН, А. М. СИМОНЯН, К. В. АКОПЯН, А. Г. ТОВМАСЯН,  
А. В. ГЕОЛЧАНЯН և В. Т. КОЧИКЯН

Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
Факс: (374-10)559355 E-mail: sagysu@netsys.am

Поступило 11 VI 2009

Разработан эффективный метод асимметрического синтеза гетероциклически замещенных аминокислот (*S*)- $\beta$ -[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)- и (*S*)- $\beta$ -[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]- $\alpha$ -аланинов присоединением соответствующих гетероциклических нуклеофилов триазольного ряда к С=C связи дегидроаланина в Ni<sup>II</sup>-комплексе его основания Шиффа с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном. Последующим разложением смеси диастереомерных комплексов продуктов присоединения были выделены целевые оптически активные гетероциклически замещенные аминокислоты. Стереоселективность синтеза превышает 96%, а оптическая чистота выделенных аминокислот – 99%.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 14.

$\alpha$ -Аминокислоты небелкового происхождения как необратимые ингибиторы ферментов с повышенной специфичностью и продолжительностью действия успешно применяются в медицине и фармакологии, синтезе физиологически активных пептидов, микробиологии и др. областях науки и техники [ 1-6] . Особенно актуальны небелковые  $\alpha$ -аминокислоты в виде гетероциклически замещенных аналогов, которые являются чужеродными для организма как по структуре, так и по природе гетероатомов. Следует отметить, что количество описанных в литературе гетероциклических аминокислот очень ограничено. Известно лишь несколько гетероциклически замещенных  $\alpha$ -аминокислот, и то в виде оптически неактивных рацематов В частности, тиазолилаланин и триазолилаланин, полученные в виде рацематов, применяются в мик-

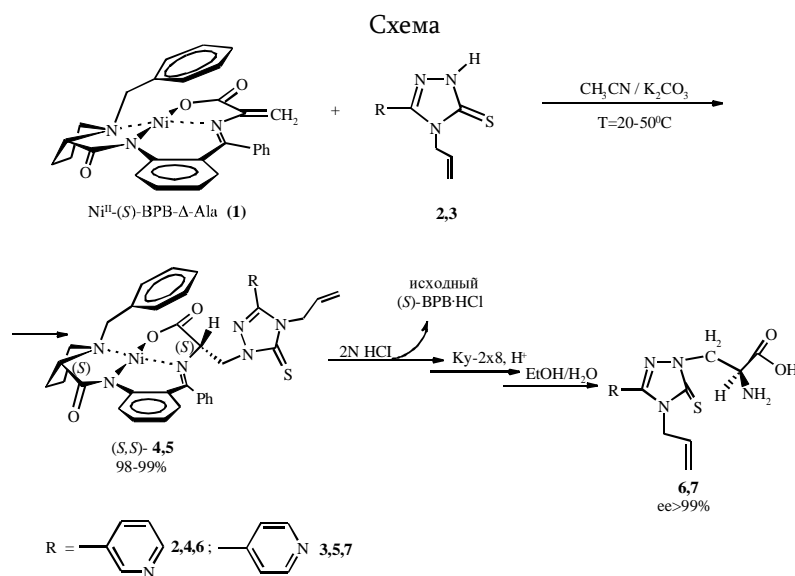
робиологии для селекции активных штамм-продуцентов ряда белковых  $\alpha$ -аминокислот (аланина, пролина и др.) в качестве их аналогов [7].

Ранее были разработаны методы асимметрического синтеза  $\beta$ -гетероциклически замещенных аналогов (*S*)-аланина и (*S*)-аминоасляной кислоты, содержащих в боковом радикале остатки 1,2,4-триазола с различными алифатическими и ароматическими заместителями в положениях 3 и 4 триазольного цикла. Для этого было осуществлено асимметрическое нуклеофильное присоединение соответствующих замещенных триазолов к  $Ni^{II}$ -комплексам шиффовых оснований дегидроаминокислот и хирального вспомогательного реагента (*S*)-2-N-(*N'*-бензилпролил)аминобензофенона [(*S*)-BPB]. [8-10].

В настоящей работе сообщается о высокоселективном асимметрическом синтезе новых гетероциклически замещенных производных (*S*)-аланина, содержащих в боковом триазольном радикале остатки пиридина – (*S*)-(-[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)- и (*S*)-(-[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-аланинов.

Плоскоквадратный комплекс иона  $Ni^{II}$  с основанием Шиффа дегидроаланина и (*S*)-2-N-(*N'*-бензилпролил)аминобензофенона [ $Ni^{II}$ -(*S*)-BPB- $\Delta$ -Ala (**1**)] был синтезирован согласно ранее разработанной методике [11], а гетероциклические нуклеофилы – 4-аллил-5-(пиридин-3-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (**2**) и 4-аллил-5-(пиридин-4-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (**3**), синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ.

Асимметрическое нуклеофильное присоединение гетероциклических тиолов **2** и **3** к активной электрофильной C=C связи дегидроаминокислотного фрагмента комплекса **1** происходит в ацетонитриле в условиях основного катализа (безводный поташ) при температуре 25°C (схема).



За ходом реакции нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO<sub>2</sub> в системе растворителей CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (3:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1** и установлению равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереоизомерами продуктов присоединения (**4,5**). Основные диастереоизомеры продуктов нуклеофильного присоединения (с меньшим значением R<sub>f</sub>) (комплексы **4,5**) были хроматографированы [SiO<sub>2</sub>, 30×40 см, CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (3:1)], и их строения и абсолютные конфигурации исследованы современными методами спектрального анализа – ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C, элементным анализом, поляриметрическими измерениями.

Абсолютная конфигурация (-углеродного атома аминокислотного остатка комплексов определялась по знаку оптического вращения при длине волны 589 нм, как это было сделано ранее для других аналогично построенных комплексов алифатических и гетероциклических аминокислот [12]. Положительное значение оптического вращения основных диастереомерных комплексов **4** и **5** в этой области свидетельствует об (*S*)-абсолютной конфигурации α-углеродного атома их аминокислотных остатков [(*S,S*)-диастереомеры]. Это дополнительно было подтверждено методом высокоэффективной хиральной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) после разложения комплексов **4** и **5** и выделения целевых аминокислот ионообменными методами.

Соотношение (*S,S*)- и (*S,R*)- диастереоизомеров продуктов нуклеофильного присоединения было определено методом хирального ВЭЖХ анализа аминокислот, выделенных из смеси диастереомерных комплексов (до хроматографирования). Результаты приведены в таблице.

Таблица

**Результаты нуклеофильного присоединения замещенных триазолов (2,3) к хиральному комплексу 1 в среде CH<sub>3</sub>CN/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

№	Нуклеофил	Соотношение, % *		Время, мин		Химический выход, %**
		( <i>S,S</i> )	( <i>S,R</i> )	20°C	50°C	
1	4-аллил-5-(пиридин-3-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол ( <b>2</b> )	98,6	1,4	180	40	62
2	4-аллил-5-(пиридин-4-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол ( <b>3</b> )	98,1	1,9	200	45	58

\* – соотношение диастереомеров на основании данных хирального ВЭЖХ анализа аминокислот, полученных после разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменной деминерализации аминокислот.

\*\* – химический выход смеси диастереомерных комплексов на стадии нуклеофильного присоединения.

Как видно из данных таблицы, присоединение гетероциклических нуклеофилов к комплексу **1** и установление термодинамического равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомерами продуктов присоединения ускоряются при нагревании до 50°C.

Выделение целевых аминокислот из смеси диастереомерных комплексов проводилось по стандартной методике [13]. Для этого реакционная смесь была разложена непосредственной обработкой 2*N* HCl при 45-50°C (схема). Оптически активные целевые аминокислоты были деминерализированы с использованием катионита Ку-2х8 в H<sup>+</sup>-форме (элюент – 5% NH<sub>4</sub>OH) и перекристаллизованы из раствора C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O (1:1). Получены оптически активные гетероциклически замещенные производные (*S*)-аланина – (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)- (6) и (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-)аланины (7) с химическими выходами 64,2 и 60,27%, соответственно, в расчете на исходное количество комплекса 1. При этом исходный хиральный реагент (*S*)-BPB регенерируется с химическим выходом >90% и полным сохранением исходной оптической чистоты, что позволяет его использовать повторно в реакциях асимметрического синтеза аминокислот.

Энантиомерная чистота (*ee*) выделенных гетероциклически замещенных аминокислот 6 и 7, по данным хирального ВЭЖХ анализа, превышает 99% (рис.).

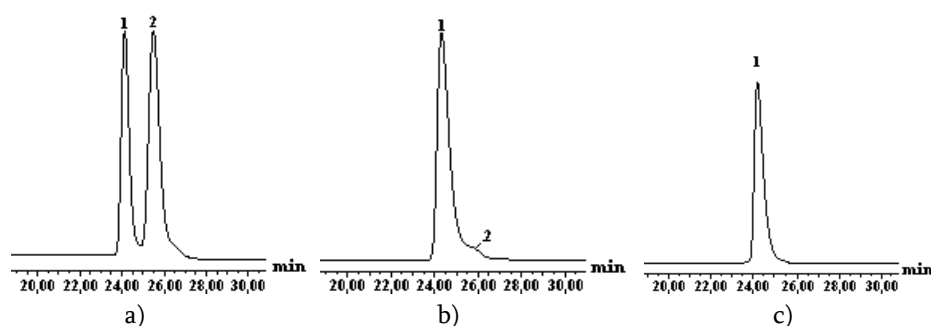


Рис. Высокоэффективная хиральная жидкостная хроматограмма аминокислоты 6: а) рацемическая смесь, б) синтезированный образец (до кристаллизации), в) энантиомерно чистый (*S*)-изомер (после перекристаллизации).

### Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота “Reanal” (Будапешт), силикагель L-40/100μ “Chemapol Praha” (Прага), ионообменная смола Ку-2(8, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN «Реахим». Все использованные растворители очищали согласно [14]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на приборе “Mercury-300 Varian” (300 МГц), оптическое вращение [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> измеряли на поляриметре “Perkin Elmer-341”. Хиральный анализ аминокислот проводили с помощью ВЭЖХ на приборе «Waters separations module 2690», на колонке «Диасфер-110-Chirasil-E» (6,0 мкм, 4,0(250 мм). Использовали метод градиента в течение 40 мин, применяли подвижную фазу – метанол и воду, с pH 3,0 (хлорная кислота). В качестве детектора использовали УФ-детектор при 254 нм.

Исходный комплекс Ni<sup>II</sup>-(*S*)-BPB-Δ-Ala (1) был синтезирован согласно [11], а нуклеофильные реагенты 2 и 3 – на кафедре органической химии ЕГУ.

**Асимметрическое присоединение 2 и 3 к двойной связи комплекса 1.** 7,54 г (14,8 ммоль) комплекса 1 и 6,16 г (44,6 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> помещали в 25 мл CH<sub>3</sub>CN. Затем при переме-

шивании к реакционной смеси добавляли 6,5 г (29,8 ммоль) нуклеофила **2** или **3**. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре соответственно в течение 3 и 3,5 ч. За ходом нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO<sub>2</sub> в системе растворителей CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (3:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1**. Затем реакционную смесь отфильтровывали, осадок промывали ацетонитрилом и фильтрат упаривали досуха под вакуумом. Основные диастереомеры продуктов присоединения нуклеофилов выделяли методом препаративной ТСХ [SiO<sub>2</sub>, 20(20 см, CHCl<sub>3</sub>:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (3:1)], соотношение диастереомеров [(*S,S*)/(*S,R*)] определяли методом хирального ВЭЖХ анализа. Получили комплексы **4** и **5** соответственно с 62 и 58% химическими выходами.

**Комплекс 4.** Т.пл. 165-167°C. Найдено, %: С 62.25; Н 4.66; N 13.01. C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N<sub>7</sub>SNi. Вычислено, %: С 62.64; Н 4.81; N 13.46.  $[\alpha]_D^{20} = +1801.4^\circ$  (с 0.07, CH<sub>3</sub>OH).

**Комплекс 5.** Т.пл. 168-170°C. Найдено, %: С 62.25; Н 4.66; N 13.01. C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N<sub>7</sub>SNi. Вычислено, %: С 62.64; Н 4.81; N 13.46.  $[\alpha]_D^{20} = +1892.25^\circ$  (с 0.07, CH<sub>3</sub>OH).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сложные и трудноинтерпретируемые, но набор необходимых сигналов и их количественная характеристика (значения интегралов) свидетельствуют о получении ожидаемых структур.

**Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот.** Целевые аминокислоты **6** и **7** были выделены из реакционной смеси по следующей методике. Для этого сухой остаток смеси продуктов присоединения (**4** или **5**) растворяли в 100 мл CH<sub>3</sub>OH и медленно добавляли к 100 мл 2N раствору HCl, нагретого до 50°C. После исчезновения характерной для комплексов красной окраски гидролизат концентрировали под вакуумом, добавляли 100 мл воды и отфильтровывали исходный хиральный реагент (*S*)-BPB в виде гидрохлорида. Для отделения остатков (*S*)-BPB водный раствор экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (2x100 мл). Из водного раствора выделяли оптически активную аминокислоту с применением катионита Ку-2x8 в H<sup>+</sup> форме, используя в качестве элюента 5% водный раствор NH<sub>4</sub>OH. Аммиачный элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали аминокислоту из водно-спиртового раствора (1:1). Получено 2,9 г (9,51 ммоль) (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-)-аланина (**6**) и 2,72 г (8,92 ммоль) (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-α-аланина (**7**), что соответствует химическим выходам 64,2 и 60,27%, соответственно, рассчитанным на количество исходного комплекса **1**.

**Аминокислота 6.** Т.пл. 218-219°C. Найдено, %: С 50.89%; Н 4.91%; N 22.83%. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 51.15%; Н 4.92%; N 22.95%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO + CF<sub>3</sub>COOD, δ, м.д., Гц): 4.48 м (1H, α-Н аланин); 4.62 м (1H, β-Н аланин); 4.73 м (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 4.80 м (1H, β-Н аланин); 4.84 д (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, J=10.5); 5.04 д (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, J=17.2); 5.19 д (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, J=10.5); 5.88 м (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 7.42-8.96 м (4H, Ar).  $[\alpha]_D^{20} = +4.5^\circ$  (с=1; 4.9N HCl).

**Аминокислота 7.** Т.пл. 220-222°C. Найдено, %: С 50.87%; Н 4.60%; N 22.81%. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 51.15%; Н 4.92%; N 22.95%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO + CF<sub>3</sub>COOD, δ, м.д., Åö): 4.42 м (1H, α-Н аланин); 4.64 м (1H, β-Н аланин); 4.78 м (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 4.82 м (1H, β-Н аланин); 4.86 д (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, J=10.5); 5.18 д (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, J=17.2); 5.21 д (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, J=10.5); 5.88 м (1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 7.62-8.84 м (4H, Ar).  $[\alpha]_D^{20} = +9.4^\circ$  (с=1; 4.9N HCl).

**ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ (S)-β-[4-ԱԼԻԼ-3-(ՊԻՐԻԴԻՆ-3 ԿԱՄ 4-ԻԼ)-5-ԹԻՕՔՍՈ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-1-ԻԼ]-α-ԱԼԱՆԻՆՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԸ**

**Ա. Ս. ՍԱԴԻՅԱՆ, Հ. Մ. ՄԻՄՈՆՅԱՆ, Կ. Վ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ա. Գ. ԹՈՎՄԱՅԱՆ,  
Ա. Վ. ԳԵՈԼՉԱՆՅԱՆ և Վ. Տ. ՂՈՉԻԿՅԱՆ**

Մշակվել է (S)-β-[4-ալիլ-3-(պիրիդին-3-իլ)- և (S)-β-[4-ալիլ-3-(պիրիդին-4-իլ)-5-թիօքսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ]-α-ալանինների հետերոցիկլիկ տեղակալված ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի արդյունավետ եղանակ: Մինթեզն իրականացվել է Ni<sup>II</sup>-ի հետ դեհիդրոալանինի և (S)-2-N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինաբենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ռեագենտի Շիֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի դեհիդրոալանինի մնացորդի էլեկտրոֆիլ C=C կապին 4-ալիլ-5-(պիրիդին-3-իլ)-4H-1,2,4-տրիազոլ-3-թիոլ և 4-ալիլ-5-(պիրիդին-4-իլ)-4H-1,2,4-տրիազոլ-3-թիոլ նուկլեոֆիլների ասիմետրիկ միացմամբ: Առաջացած դիաստերեոիզոմեր կոմպլեքսների խառնուրդների հետագա աղաթթվային քայքայմամբ անջատվել են նպատակային օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուները: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաների ստերեոսելեկտիվությունը գերազանցել է 96, իսկ անջատված նպատակային ամինաթթուների օպտիկական մաքրությունը՝ 99%:

**ASYMMETRIC SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC SUBSTITUTED (S)- β-[4-ALLYL-3-(PYRIDIN-3 OR 4-YL)-5-THIOXO-1,2,4-TRIAZOL-1-YL]-α-ALANINES**

**A. S. SAGHIYAN, H. M. SIMONYAN, K. V. HAKOBYAN, A. G. TOVMASYAN,  
A. V. GEOLCHANYAN and V. T. GHUCHIKYAN**

Yerevan State University  
1 Alex Manoogian st., 0025, Yerevan, Armenia  
Fax: (374 – 10)559355 E – mail: sagyus@netsys.am

Efficient method for asymmetric synthesis of (S)-β-[4-allyl-3-(pyridin-3-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanine and (S)-β-[4-allyl-3-(pyridin-4-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanine via asymmetric addition of heterocyclic thiols to the electrophilic C=C bond of dehydroalanine in Ni<sup>II</sup> complex of Schiff's base by a chiral reagent (S)-2-N-(N'-benzylprolyl)aminobenzophenone followed by decomposition of the reaction mixtures and isolation of the resulting amino acids have been developed. 4-allyl-5-(pyridin-3-yl)-4H-1,2,4-triazol-3-thiol and 4-allyl-5-(pyridin-3-yl)-4H-1,2,4-triazol-3-thiol were used as nucleophilic reagents. The stereoselectivity of synthesis was up to 96%. The obtained diastereoisomeric complexes with (S,S)- and (S,R)-absolute configurations were separated on SiO<sub>2</sub> and their structures and absolute configurations were determined by the modern chemical and physical methods. After the mixture of diastereoisomeric complexes had been decomposed by 2N HCl, optically active β-substituted heterocyclic α-alanines were isolated.

Thus (S)-β-[4-allyl-3-(pyridin-3-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanine and (S)-β-[4-allyl-3-(pyridin-4-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanine with (S)-absolute configuration were synthesized in high optical purity (>99%).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Yoshioka H., Aoki T., Goko H., Nakatsu K., Noda T., Sakakibara H., Take T., Nagata A., Abe J., Wakamiya T., Shiba T., Kaneko T.* // Tetrahedron Letters, 1971, p. 2043.
- [2] *Takita T., Muraoka Y., Yoshioka T., Fuji A., Naeda K., Umezawa H.* // J. Antibiot., 1972, v. 25, p. 755;
- [3] *Jakubke H-D., Jeschkeit H.* Aminosauern, Peptide, Proteine, Akademie-Verlag, Berlin, 1982.
- [4] *Radahhisman A.N.* // J. Biochem., 1970, p.117.
- [5] *Lambertine J.B., Coulier A.W., Talalay P.* // Mol. Pharmacol., 1970, v. 6, p. 481.
- [6] *Mori Y., Truboi M., Fukushima K., Aroi T.* // Jour. Soc. Chem. Comm., 1982, p. 94.
- [7] *Lambardine J.B., Coulter A.W., Talalay P.* // Mol. Pharmacol., 1970, v. 6, p. 481.
- [8] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №4, с.84.
- [9] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Манасян Л.Л., Мкртчян Г.М., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А., Тараров В.И., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н.* // Изв. РАН., сер. хим., 2004, №4, с.894.
- [10] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Григорян А.А., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с.85.
- [11] *Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // Tetrahedron, 1988, v. 44, 117, p. 5507.
- [12] *Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Struchkov Yu.T., Belikov V.M.* // J. Chem Soc. Pekin Trans. 1, 1990, p.2301.
- [13] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Savel'eva T.F., Ryzhov M.G.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p. 4249.
- [14] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., Мир, 1976.