

ХИМИЯ

УДК 547.596+542.934

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_5_5

**В. А. Старцева, Л. Е. Никитина, И. В. Федюнина, И. Р. Гильфанов,
Е. М. Колесникова, О. Т. Шипина, Н. В. Аверьянова, Р. Ф. Ахвердиев,
А. В. Герасимов, Е. А. Сарбазян, А.В. Толмачева, А. Ю. Шарифуллина**

РЕАКЦИИ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 3,4-ЭПОКСИКАРАНОВ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Ключевые слова: α - и β -3,4-эпоксикараны, тиомочевина, α - и β -3,4-эпителиоканы.

Исследования в области органических соединений серы за последние десятилетия не потеряли своей актуальности в связи с интересными особенностями протекания реакций, перспективой широкого применения сераорганических соединений в различных сферах человеческой деятельности и существенной ролью этого биогенного элемента в жизни человека и прочих живых существ. Целью настоящего исследования является изучение поведения стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов с тиомочевинной в основной, нейтральной и кислой среде. При изучении реакций α - и β -3,4-эпоксикаранов с тиомочевинной в среде этилата натрия было обнаружено, что в каждом случае реакция приводит к образованию единственного продукта: при комнатной температуре кристаллические ди(караниол)сульфиды образуются в небольших количествах, а при нагревании реакции завершаются полностью. В реакциях с тиомочевинной в отсутствие основания оба изомера образуют по два продукта в соотношении ~ 3:1. Сопоставление спектральных характеристик доминирующих (менее полярных) продуктов показало, что они являются одним и тем же веществом - ди(10-карен-3-ил)дисульфидом, для минорных продуктов были предложены структуры 4(10-карен-3-ил)дитиокаран-3-олов. Исследование поведения стереоизомерных эпоксикаранов с тиомочевинной было продолжено проведением реакций тиолирования в присутствии серной кислоты. Нами показано, что эти реакции являются удобным способом получения стереоизомерных тиранов каранового ряда. Попытки получения 3,4-эпителиоканов в нейтральной или основной среде не привели к целевым продуктам. С целью расширения арсенала новых серосодержащих соединений терпенового ряда нами были изучены синтетические возможности 3,4-эпителиоканов в реакциях нуклеофильного присоединения серосодержащих реагентов.

**V. A. Startseva, L. E. Nikitina, I. V. Fedyunina, I. R. Gilfanov,
E. M. Kolesnikova, O. T. Shipina, A. A. Alexandrov, R. F. Akhverdiev,
A. V. Gerasimov, E. A. Sarbazyan, A. V. Tolmacheva, A. Y. Sharifullina**

REACTIONS OF STEREOISOMERIC 3,4-EPOXYCARANES WITH THIOUREA

Keywords: α - and β -3,4-epoxycarans, thiourea, α - and β -3,4-epithiocarans.

Research in the field of organic sulfur compounds has not lost its relevance in recent decades due to interesting features of the reactions, the prospect of wide application of organosulfur compounds in various spheres of human activity and the significant role of this biogenic element in the life of humans and other living organisms. The aim of this study is to investigate the behavior of stereoisomeric 3,4-epoxycaranes with thiourea in basic, neutral and acidic media. When studying the reactions of α - and β -3,4-epoxycaranes with thiourea in sodium ethylate, it was found that in each case the reaction leads to the formation of a single product: at room temperature, crystalline di(caraniol) sulfides are formed in small quantities, and upon heating the reactions are completed. In reactions with thiourea in the absence of a base, both isomers form two products in a ratio of ~ 3:1. Comparison of the spectral characteristics of the dominant (less polar) products showed that they are the same substance, di(10-carene-3-yl) disulfide; for the minor products, structures of 4(10-carene-3-yl)dithiocarane-3-ols were proposed. The study of the behavior of stereoisomeric epoxycaranes with thiourea was continued by carrying out thiolation reactions in the presence of sulfuric acid. We found that these reactions are a convenient way to obtain stereoisomeric thiiranes of the carane series. Attempts to obtain 3,4-epithiocaranes in neutral or basic media did not yield the target products. In order to expand the arsenal of new sulfur-containing compounds of the terpene series, we studied the synthetic capabilities of 3,4-epithiocaranes in nucleophilic addition reactions of sulfur-containing reagents.

Введение

Научные исследования в области органических соединений двухвалентной серы за последние десятилетия не потеряли своей актуальности в связи с интересными особенностями протекания реакций и перспективой широкого применения сераорганических соединений в различных сферах человеческой деятельности - фармации, косметологии, ветеринарии, сельском хозяйстве, нефтегазопереработке, электронике [1-3]. Интерес к изучению данного класса соединений также вызван

существенной ролью этого биогенного элемента в жизни человека и прочих живых существ - сера входит в состав белков, липидов, витаминов, биорегуляторов [4].

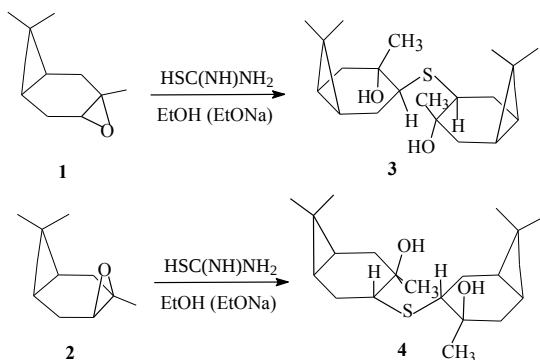
Целью настоящего исследования является изучение поведения стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов с тиомочевинной в разных условиях - в основной, нейтральной и кислой среде. В качестве объектов исследования были выбраны α - и β -окиси 3-карена, отличающиеся высокой реакционной способностью и многообразием химических превращений с реагентами различного типа.

Эпоксикараны, образующиеся при окислении одного из основных терпеноидов живицы хвойных деревьев - бициклического монотерпена 3-карена, могут использоваться как синтетические предшественники серосодержащих аналогов - тиоокисей 3-карена (тиранов, эпитиокаранов, эписульфидов), которые нашли применение в качестве физиологически-активных веществ, лекарственных средств, фунгицидов, пестицидов [5,6].

Результаты и их обсуждение

Известно, что реакции тиомочевинны с эпоксидами, не имеющими полярных групп у оксиранового кольца, является лучшим способом получения тиранов [7,8]. Как правило, тираны легко образуются из окисей и тиомочевинны при комнатной температуре в водной или водно-спиртовой среде, однако для повышения их выхода необходимо добавление щелочного агента или нагревание.

В связи с этим, нами была поставлена задача изучения реакций α - и β -3,4-эпоксикаранов **1,2** с тиомочевинной в основной среде (EtONa). Реакции проводились кипячением эквимольного количества этилата натрия в этаноле, соотношение реагентов эпоксикаран - тиомочевина 1 : 2,5. Показано, что в каждом случае реакция приводит к образованию единственного продукта: при комнатной температуре кристаллические ди(караниол)сульфиды **3,4** образуются в небольших количествах, а при нагревании реакция завершается полностью.



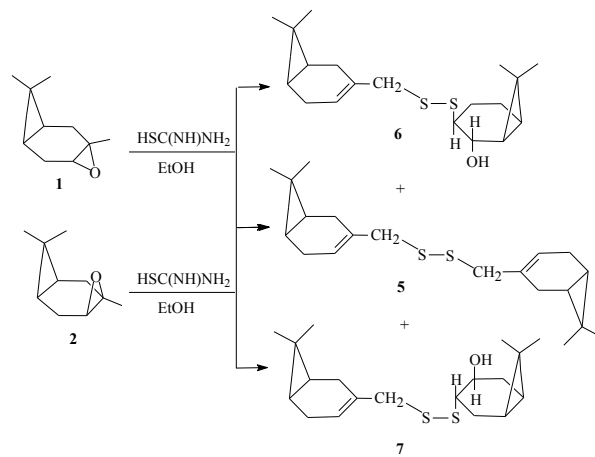
Данные продукты ранее уже были описаны нами в реакциях эпоксикаранов с меркаптоуксусной кислотой [9], их образование также было отмечено в реакциях с аллил- и бензилотиуриониевыми солями [10-12], хотя во всех упомянутых случаях они были минорными.

Образование сульфидов **3,4**, вероятно, связано с синхронной атакой S-нуклеофила и протонированием эпоксикарана **1,2**, что приводит к элиминированию стабильных карбокатионов (аллильного, бензильного, метиленкарбоксильного) и образованию β -меркаптокаранолов, которые в условиях реакции легко атакуют молекулу α - или β -эпоксикарана. Это приводит к образованию

сульфида с двойным содержанием терпенового фрагмента.

На следующем этапе работы нам показалось интересным осуществить реакции стереоизомерных эпоксикаранов с тиомочевинной в отсутствии основания. Реакции проводили в среде абсолютного этанола при комнатной температуре и в условиях нагревания, при соотношении реагентов эпоксид - тиомочевина 1:2,4.

Установлено, что оба изомера образуют с тиомочевинной по два продукта, которые были разделены колоночной хроматографией на силикагеле, в соотношении $\sim 3 : 1$ (из α -изомера: **5+6**, из β -изомера: **5+7**), независимо от температурных условий. Различия определяются только скоростями образования этих продуктов.



Сопоставление спектральных характеристик (ИК-, ЯМР¹H и ЯМР¹³C спектров) доминирующих (менее полярных) продуктов обеих реакций показало, что они являются одним и тем же веществом. Измерение спектров ЯМР¹H соединения **5** при различных температурах (от комнатной до 80°C) обнаружило температурную зависимость положения сигналов метильных и метиленовых групп. Это позволило сделать предположение о дисульфидной структуре данного вещества, существующего в виде смеси трех конформационных изомеров с достаточно высокими барьерами перехода. Данные масс-спектрометрии подтвердили наше предположение. В масс-спектре соединения **5** имеется пик молекулярного иона с $m/z = 334$, характерные для каренового фрагмента пики с $m/z = 167$, 135 и типичный для дисульфидной структуры пик с $m/z = 199$. Полученные данные позволили нам сделать вывод о том, что основным продуктом реакций стереоизомерных эпоксикаранов с тиомочевинной в нейтральной среде является ди(10-карен-3-ил) дисульфид **5**.

На основании спектральных данных, для минорных продуктов реакций эпоксикаранов с тиомочевинной были предложены структуры 4(10-карен-3-ил)дитиокаран-3-олов **6,7**.

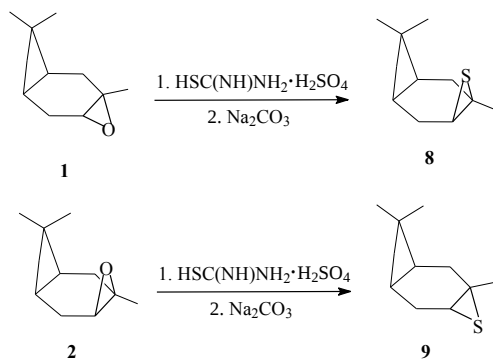
В ИК-спектрах этих соединений имеются характеристические полосы поглощения валентных колебаний CH связей циклопропанового кольца (3010-3040 cm^{-1}), винильной двойной связи (1675-

1690 см^{-1}), связи ОН спиртового гидроксила (3450 см^{-1}).

В спектрах ПМР соединений **6,7** имеется синглет метильной группы при С-3 в области 1.20 м.д., мультиплет метинового протона при С-4 в области 2.7 м.д. и синглетный сигнал протона ОН-группы при 2.2 м.д. Совокупность этих данных характерна для 4-RS-каран-3-олов [вестник-21]. Синглет винильного протона при 5.38 м.д. и мультиплет в области 3.5 м.д., соответствующий двум протонам тиометиленовой группы, свидетельствуют о присутствии каренильного фрагмента в структурах **6,7**.

Мы предполагаем, что раскрытие оксиранового кольца стереоизомерных эпоксикаранов тиомочевинной на первом этапе приводит к неопредельному тиолу кареновой структуры, при окислении которого легко возникает ди(10-карен-3-ил) дисульфид **5**. Образование минорных аддуктов **6,7**, вероятно, связано с нуклеофильной атакой дисульфида **5** на молекулу эпоксида **1,2** с последующим элиминированием достаточно стабильного (по данным масс-спектра) каренилкатиона.

Исследование поведения стереоизомерных эпоксикаранов с тиомочевинной было продолжено нами проведением реакций тиолирования в кислой среде (H_2SO_4). Нуклеофил (сульфат тиомочевинной) предварительно получали действием водного раствора серной кислоты на тиомочевину. Реакцию тиолирования эпоксикаранов проводили в течении 1.5-2 часов при охлаждении до 0°C и соотношении реагентов эпоксид-нуклеофил 1:1. По окончании прикапывания эпоксикарана реакционную смесь нагревали до 70°C, добавляли эквимольное количество водного раствора Na_2CO_3 , экстрагировали диэтиловым эфиром, целевые продукты очищали вакуумной перегонкой. Установлено, что из α -3,4-эпоксикарана **1** образуется β -3,4-эпителиокаран **8**, а из β -3,4-эпоксикарана **2** - α -3,4-эпителиокаран **9**. Спектральные характеристики и физико-химические константы тиранов **8,9** полностью соответствуют литературным данным [13].



Таким образом, реакции стереоизомерных эпоксикаранов с тиомочевинной в присутствии этилата натрия протекают регио- и стереоселективно с образованием ди(каренил)сульфидов с *транс*-расположением ОН-группы и сульфидной функции.

Некаталитические реакции эпоксикаранов с тиомочевинной в обоих случаях приводят к образованию продукта сульфидной изомеризации – ди(каренил)дисульфида. Реакции эпоксикаранов с тиомочевинной в присутствии серной кислоты могут служить удобным способом получения тиранов каранового ряда.

К началу нашей работы были известны серосодержащие производные каранового ряда, полученные на основе 3-карена и 3,4-эпоксикаранов [14-20]. В связи с тем, что сведения о химическом поведении изомерных 3,4-эпителиокаранов в литературе отсутствовали, целью будущих исследований было выбрано изучение их синтетических возможностей в реакциях нуклеофильного присоединения.

Экспериментальная часть

В работе использовались терпены производства фирм *Fluka* и *Acros organics*, серосодержащие реагенты фирмы *Aldrich*. 3,4-Эпителиокараны получены по методике, описанной в работе [21]. Очистка и сушка растворителей проводилась по методикам, описанным в работе [22]. Спектры ЯМР в CDCl_3 измерены на спектрометре UNITY-300 фирмы Varian (рабочая частота на ядрах водорода 300 МГц), ИК спектры - на спектрометре Specord-75 IR, хроматомасс-спектры - на приборе DFS Thermo Electron Corporation.

Реакции α - и β -окисей 3-карена с тиомочевинной в основной среде

Реакция получения этилата натрия проводилась в колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и капельной воронкой. В колбе готовился спиртовой раствор Na из 8 мл абсолютного этанола и 0.07 г (0.003 моль) Na, к которому добавлялась 0.5 г (0.0032 моль) окись 3-карена **1,2** и 0.6 г (0.078 моль) тиомочевинной. Реакционная смесь кипятилась в течение 16-20 ч, после чего разбавлялась водой, и экстрагировалась эфиром, полученные эфирные вытяжки сначала промывались насыщенным раствором NH_4Cl , далее водой до нейтральной реакции, сушку проводили с использованием Na_2SO_4 . После отгонки эфира остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан-эфир, 2:1) и перекристаллизацией из гексана. Выход **3** – 55%, **4** – 72%. Физические константы и спектральные данные соединений **3,4** описаны в работах [9-12].

Реакции α - и β -окисей 3-карена с тиомочевинной

Реакция проводилась в колбе, с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. Для реакции в 20 мл абсолютного этанола добавлялась тиомочевина в количестве 2,4 г (0.0314 моль) и далее 2 г (0.013 моль) окись 3-карена **1,2**. Реакционная смесь кипятилась в течении 100 ч, далее смесь разбавлялась водой и экстрагировалась гексаном. Полученный экстракт промывался водой и сушился с помощью Na_2SO_4 . Разделение продуктов после отгонки растворителя проводилось с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан-эфир, с возрастанием

содержания последнего от 0 до 10%). Выход **5** – 49%, **6** – 19%, **7** – 18%.

Ди(10'-карен-3-ил)дисульфид (**5**)

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.65 м. (2H, H-C^{1,6}), 0.89 с., 1.07 с. (6H, (CH₃)₂-C⁷), 3.18 с., 3.40 с. (2H, SCH₂), 5.54 м. (1H, C=CH).

ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 130.9, 124.7, 46.9, 28.3, 22.1, 21.0, 21.2, 18.3, 16.9, 13.4.

Масс-спектр ЭУ: m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 334 (4) $[M]^+$, 199 (12), 167 (84), 135 (86), 107 (100), 93 (40), 92 (97), 91 (30).

4β(10'-карен-3'-ил)дитиокаран-3α-ол (**6**)

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.60 м. (4H, H-C^{1,1',6,6'}), 0.76 с., 1.06 с. (12H, (CH₃)₂-C^{7,7'}), 1.20 с. (3H, CH₃-C³), 2.10 уш.с. (1H, OH), 2.73 м. (1H, H-C⁴), 3.16 с., 3.30 с. (2H, SCH₂), 5.36 м. (1H, C=CH).

4α(10'-карен-3'-ил)дитиокаран-3 β-ол (**7**)

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.60 м. (4H, H-C^{1,1',6,6'}), 0.78 с., 1.09 с. (12H, (CH₃)₂-C^{7,7'}), 1.16 с. (3H, CH₃-C³), 2.20 уш.с. (1H, OH), 2.58 м. (1H, H-C⁴), 3.18 с., 3.70 с. (2H, SCH₂), 5.45 м. (1H, C=CH).

1,9-Ди(метилтио)-2,8-дихлор-транс-п-ментан (**2**).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.35 с. (3H, H-C⁷), 1.52 с., 1.54 с. (3H, H-C¹⁰), 1.94 с., 1.95 с. (3H, SCH₃), 2.11 с. (3H, SCH₃), 2.86, 2.88 - ц. АВ (2H, H-C⁹, $J_{\text{AB}} = 12.8$), 2.94, 2.99 - ц. А'В' (2H, H-C⁹, $J_{\text{A'B'}} = 12.8$ Гц), 4.25 с. (1H, H-C⁴).

2,9-Ди(метилтио)-1,8-дихлор-цис-п-ментан (**3**)

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.58 с. (3H, H-C⁷), 1.60 с., 1.62 с. (3H, H-C¹⁰), 2.17 с., 2.18 с. (3H, SCH₃), 2.26 с. (3H, SCH₃), 2.69 дд (1H, H-C², $J = 7$ Гц (ae), 10 Гц (aa)), 2.85, 2.88 - ц. АВ (2H, H-C⁹, $J_{\text{AB}} = 12.8$ Гц), 3.00, 3.03 - ц. А'В' (2H, H-C⁹, $J_{\text{A'B'}} = 12.8$ Гц). Найдено, %: С 47.00; Н 7.25; S 22.08. C₁₂H₂₂S₂Cl₂. Вычислено, %: С 47.80; Н 7.36; S 21.35.

Реакции α- и β-окисей 3-карена с тиомочевинной в кислой среде

Реакция проводилась в колбе, оснащенной мешалкой и капельной воронкой. Для реакции в 35 мл воды добавлялось 3 мл (0.1 моль) H₂SO₄ и далее 8 г (0.1 моль) тиомочевины. Затем в течении 2 ч, при температуре 0-5°C и постоянном перемешивании по каплям вводилась 16 г (0.1 моль) окись 3-карена **1,2**. По окончании введения окиси 3-карена **1,2** температура бани поднималась до 60-70 °C и при постоянном перемешивании добавлялся 10.6 г (0.1 моль) Na₂CO₃ в 50 мл воды. Полученное в результате реакции масло отделялось методом декантации, водный фильтрат экстрагировался эфиром, полученные объединенные эфирные вытяжки промывались водой до нейтральной реакции. Сушку проводили с использованием Na₂SO₄. После отгонки эфира эпитиокарены очищали вакуумной перегонкой: выход **8** – 12.9 г (74%), т.кип. 75-80°C/10 мм.рт.ст.; выход **9** – 11 г (62%), т. кип. 69-70°C/10 мм рт.ст. Физические константы и спектральные данные соединений **8,9** описаны в работе [13].

Литература

1. Н.К. Ляпина, Э.Р. Уждавини, Вестник АН РБ, 14, 3, 35-39 (2009).

2. Л.И. Бельский, В.М. Бжезовский, Н.Н. Власова, *Химия органических соединений серы*, Москва: Химия, 1988, 320 с.
3. С. Оаз, *Химия органических соединений серы*, Москва: Химия, 1975, 512 с.
4. Т.А. Акмаева, Л.Ф. Кожина, *Серa и ее соединения*, Саратов, 2016, 60 с.
5. А.Д. Машковский, *Лекарственные средства*, Москва: Медицина, 1985, 624 с.
6. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане, *Органическая химия*, Москва, Химия, 1989, 832 с.
7. J. Gao, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 53, 17, 4114-4116 (1988).
8. Н.А. Недоля, В.И. Комелькова, Б.А. Трофимов, *ЖОрХ*, 25, 2, 280-282 (1989).
9. В.А. Старцева, Л.Е. Никитина, И.В. Федюнина, О.В. Остолоповская, О.Т. Шипина, А.А. Александров, Г.Г. Хисамеев, И.Р. Гильфанов, Р.Ф. Ахвердиев, А.В. Герасимов, О.А. Соляшинова, А.Г. Измайлов, С.В. Доброквашин, *Вестник ТУ*, 24 (5), 14-20 (2021).
10. Н.П. Артемова, Г.Ш. Бикбулатова, В.В. Племенков, И.А. Литвинов, О.Н. Катаева, Л.Н. Суркова, *ЖОХ*, 60, 10, 2374-2381 (1990).
11. Н.П. Артемова, Г.Ш. Бикбулатова, В.В. Племенков, Ю.Я. Ефремов, *ЖОХ*, 61, 6, 1484-1485 (1991).
12. Л.Е. Никитина, Н.П. Артемова, В.А. Старцева, *Природные и тиомодифицированные монотерпеноиды*, Germany, LAP LAMBERT, 2011, 167 с.
13. О.Н. Нуретдинова, Г.А. Бакалейник, Б.А. Арбузов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 4, 1974, с. 962.
14. Л.Е. Никитина, В.В. Племенков, А.Н. Чернов, О.Н. Катаева, *ЖОХ*, 60, 10, 2303-2308 (1990).
15. Л.Е. Никитина, В.В. Племенков, *ХПС*, 5, 624-626 (1990).
16. Авт. свид. СССР 1498760 (1989).
17. Н.П. Артемова, Г.Ш. Бикбулатова, И.А. Литвинов, О.Н. Катаева, В.А. Наумов, *ЖОХ*, 59, 12, 2718-2724 (1989).
18. Н.П. Артемова, Г.Ш. Бикбулатова, В.В. Племенков, И.А. Литвинов, О.Н. Катаева, Л.Н. Суркова, *ЖОХ*, 60, 10, 2374-2381 (1990).
19. Н.П. Артемова, Г.Ш. Бикбулатова, В.В. Племенков, В.А. Наумов, О.Н. Катаева, *Химия прир. соед.*, 2, 193-196 (1991).
20. Н.П. Артемова, Г.Ш. Бикбулатова, В.В. Племенков, Ю.Я. Ефремов, *ЖОХ*, 61, 6, 1484-1485 (1991).
21. W. Cocker, *Tetrahedron Lett.*, 51, 4451-4452 (1969).
22. W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of laboratory chemicals, 6th ed.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2009, 760 p.

References

1. N.K. Lyapina, E.R. Uzhdavini, *Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Belarus*, 14, 3, 35-39 (2009).
2. L.I. Belyenky, V.M. Bzezovsky, N.N. Vlasova, *Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, Moscow: Chemistry, 1988, 320 p.
3. S. Oae, *Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, Moscow: Chemistry, 1975, 512 p.
4. T.A. Akmaeva, L.F. Kozhina, *Sulfur and Its Compounds*, Saratov, 2016, 60 p.
5. A.D. Mashkovsky, *Medicinal Products*, Moscow: Medicine, 1985, 624 p.
6. Z. Hauptmann, Yu. Greffe, H. Remane, *Organic Chemistry*, Moscow, Chemistry, 1989, 832 p.
7. J. Gao, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 53, 17, 4114-4116 (1988).
8. N.A. Nedolya, V.I. Komelkova, B.A. Trofimov, *Russian Journal of General Chemistry*, 25, 2, 280-282 (1989).

9. V.A. Startseva, L.E. Nikitina, I.V. Fedyunina, O.V. Ostolopovskaya, O.T. Shipina, A.A. Alexandrov, G.G. Khisameev, I.R. Gilfanov, R.F. Akhverdiev, A.V. Gerasimov, O.A. Solyashinova, A.G. Izmailov, S.V. Dobrokvasin, *Vestnik TU*, 24 (5), 14-20 (2021).
10. N.P. Artemova, G.Sh. Bikbulatova, V.V. Plemenkov, I.A. Litvinov, O.N. Kataeva, L.N. Surkova, *Russian Journal of General Chemistry*, 60, 10, 2374-2381 (1990).
11. N.P. Artemova, G.Sh. Bikbulatova, V.V. Plemenkov, Yu.Ya. Efremov, *Russian Journal of General Chemistry*, 61, 6, 1484-1485 (1991).
12. L.E. Nikitina, N.P. Artemova, V.A. Startseva, *Natural and Thiomodified Monoterpenoids*, Germany, LAP LAMBERT, 2011, 167 p.
13. O.N. Nuretdinova, G.A. Bakaleynik, B.A. Arbuzov, *Izvestiya AN SSSR, ser. khim.*, 4, 1974, p. 962.
14. L.E. Nikitina, V.V. Plemenkov, A.N. Chernov, O.N. Kataeva, *Russian Journal of General Chemistry*, 60, 10, 2303-2308 (1990).
15. L.E. Nikitina, V.V. Plemenkov, *KhPS*, 5, 624-626 (1990).
16. Author's certificate of the USSR 1498760 (1989).
17. N.P. Artemova, G.Sh. Bikbulatova, I.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, *Russian Journal of General Chemistry*, 59, 12, 2718-2724 (1989).
18. N.P. Artemova, G.Sh. Bikbulatova, V.V. Plemenkov, I.A. Litvinov, O.N. Kataeva, L.N. Surkova, *Russian Journal of General Chemistry*, 60, 10, 2374-2381 (1990).
19. N.P. Artemova, G.Sh. Bikbulatova, V.V. Plemenkov, V.A. Naumov, O.N. Kataeva, *Chemistry of Natural Compounds*, 2, 193-196 (1991).
20. N.P. Artemova, G.Sh. Bikbulatova, V.V. Plemenkov, Yu.Ya. Efremov, *Russian Journal of General Chemistry*, 61, 6, 1484-1485 (1991).
21. W. Cocker, *Tetrahedron Lett.*, 51, 4451-4452 (1969).
22. W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2009, 760 p.

© **В. А. Старцева** – доцент, кафедра Общей и органической химии (ООХ), Казанский государственный медицинский университет (КГМУ), Казань, Россия, valestar@mail.ru; **Л. Е. Никитина** – профессор, заведующая кафедрой ООХ, КГМУ, nikitl@mail.ru; **И. В. Федюнина** – доцент, кафедра ООХ, КГМУ; **И. Р. Гильфанов** – студент, Фармацевтический факультет, КГМУ, ilmir.gilfanov@gmail.com; **Е.М. Колесникова** – студент, Медико-биологический факультет, КГМУ, uwu.c@icloud.com; inovit@mail.ru; **О. Т. Шипина** – профессор, кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений (ХТВМС), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), shipina.olga@yandex.ru; **Н. В. Аверьянова** – доцент, кафедра ХТВМС, КНИТУ, averyanovaNV@corp.knrtu.ru; **Р. Ф. Ахвердиев** – доцент, кафедра Высшей математики, кафедра Материалов и технологий легкой промышленности, КНИТУ, rust123@rambler.ru; **А. В. Герасимов** – доцент кафедры Интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами, КНИТУ, aleks_gerasimov@mail.ru; **Е. А. Сарбазян** – аспирант, КНИТУ, sarbazyan@mail.ru; **А. В. Толмачева** – ст. преподаватель, кафедра Электропривода и электротехники, КНИТУ, gorgik1996@yandex.ru; **А. Ю. Шарифуллина** – старший преподаватель, кафедра Систем автоматизации и управления технологическими процессами, КНИТУ, albina.040491@gmail.com

© **V. A. Startseva** – Associate Professor, Department of General and Organic Chemistry (GOC), Kazan State Medical University (KSMU), Kazan, Russia, valestar@mail.ru; **L. E. Nikitina** – Professor, Head of the GOC department, KSMU, nikitl@mail.ru; **I. V. Fedyunina** – Associate Professor, the GOC department, KSMU, inovit@mail.ru; **I. R. Gilfanov** – Student, Pharmaceutical Faculty, KSMU, ilmir.gilfanov@gmail.com; **E. M. Kolesnikova** – Student, Faculty of Medicine and Biology, KSMU, uwu.c@icloud.com; **O.T. Shipina** – Professor, Department of Chemistry and Technology of High Molecular Compounds (CTHMC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), shipina.olga@yandex.ru; **N.V. Averianova** – Associate Professor, the CTHMC department, KNRTU, averyanovaNV@corp.knrtu.ru; **R. F. Akhverdiev** – Associate Professor, Department of Higher Mathematics, Department of Materials and Technologies of Light Industry, KNRTU, rust123@rambler.ru; **A. V. Gerasimov** – Associate Professor of the Department of Intelligent Systems and Information Resource Management, KNRTU, aleks_gerasimov@mail.ru; **E. A. Sarbazyan** – PhD-student, KNRTU, sarbazyan@mail.ru; **A. V. Tolmachyova** – Senior Lecturer, Department of Electric Drive and Electrical Engineering, KNRTU, gorgik1996@yandex.ru; **A. Y. Sharifullina** – Senior Lecturer, Department of Process Automation and Control, KNRTU, albina.040491@gmail.com

Дата поступления рукописи в редакцию – 04.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 23.04.25.