УДК 547.824:542.91:548.737
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.17

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1А,4А-ДЕГИДРОХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

© Д. С. Дятлов^{1*}, Л. Р. Ярмухаметова¹, О. С. Куковинец¹,
Е. В. Третьякова²

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 228 62 55.

*Email: netrow7@yandex.ru

В настоящей работе в качестве исходного соединения для гетероциклизации использовали 1а,4а-дегидрохинопимаровую кислоту, доступное производное диенового аддукта левопимаровой кислоты (основного компонента сосновой живицы) и п-бензохинона. Взаимодействием 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты с этилендиамином в хлористом метиле в присутствии каталитического количества уксусной кислоты осуществлен синтез хиноксалинового производного. В результате взаимодействия 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты с гидрохлоридом 1Н-пиразол-карбоксамидина в хлористом метиле в присутствии триэтиламина получено дитерпеновое производное с фрагментом бензимидазола. Реакция 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты с роданидом калия в этаноле приводит к образованию производного бензоксатиолона.

Ключевые слова: дитерпеноиды, 1а,4а-дегидрохинопимаровая кислота, хиноксалин, бензатиолон, бензимидазол.

Введение

Азотсодержащие гетероциклические производные дитерпеновых кислот в качестве биологически активных соединений являются предметом постоянного внимания исследователей [1–3]. Известно, что среди индолдитерпеноидов выявлены соединения, ингибирующие активность ацил-холестерин-ацилтрансферазы [4], а некоторые терпеновые хиноны ряда индола и карбазола являются антиоксидантами и обладают способностью защищать нейронные клетки [5]. Имидазол-пиррол- и пиперазинопроизводные дегидроабетиновой кислоты обладают выраженными противовирусными, антибактериальными и фунгицидными свойствами [6–7].

В продолжение работ по синтетическим трансформациям диеновых аддуктов левопимаровой кислоты [8–12] в настоящей работе мы осуществили синтез ряда гетероциклических производных 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты с фрагментами хиноксалина, бензоксатиолона и бензимидазола, представляющих интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на микростолике “Boetius”. Оптическое поглощение измеряли на поляриметре “Perkin-Elmer 241 MC” (Германия) в трубке длиной 1 дм. ТСХ-анализ проводили на пластинках Сорбфил (ЗАО Сорбполимер, Россия), используя систему растворителей хлороформ-этилацетат, 40:1. Вещества обнаруживали 10% раствором серной кислоты с последующим нагреванием при 100–120 °С в течение 2–3 мин. Элементный

анализ осуществляли на CHNS-анализаторе EuroEA-3000, основной стандарт ацетанилид. Колоночную хроматографию проводили на SiO₂ (Silica 60, Macherey-Nagel). Масс-спектры соединений снимали на приборе Thermo Finnigan MAT 95 XP. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на импульсном спектрометре «Bruker» Avance III с рабочей частотой 500.13 МГц (¹H) и 125.47 МГц (¹³C) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом РАВВО при постоянной температуре образца 298 К. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C приведены в м.д. относительно сигнала внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС). 1а,4а-Дегидрохинопимаровую кислоту (**1**) получали согласно методу, описанному в работе [13].

13-Изопропил-7,10а-диметил-1-оксо-тетрадекагидро-2Н-12,4b-этенотенофенантро[1,2-f]хиноксалин-7-карбоновая кислота (4). К раствору 0.41 г (1 ммоль) соединения **3** в 20 мл CH₂Cl₂ добавляли 2 мл этилендиамина и несколько капель АсОН. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч, затем разбавляли CH₂Cl₂, промывали 10% водным раствором HCl и водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl₂ и упаривали. Остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂, используя систему петролейный эфир-этилацетат 3:1 в качестве элюента. Выход 0.33 г (73%). R_f 0.5. Т.пл. 110–112 °С. [α]_D²⁰ +11.2 (с 0.01, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.65 с (3H, CH₃), 0.68–0.75 м (3H, CH₂, CH), 0.90 д (3H, CH(CH₃)₂, J 6.9 Гц), 0.95 д (3H, CH(CH₃)₂, J 6.9 Гц), 1.15 с (3H, CH₃), 1.20–1.70 м (13H, CH₂, CH), 2.11 септет (1H, CH(CH₃)₂, J 6.9 Гц), 2.80 дт

(1H, H^{12} , J 8.0, J 2.5, J 2.6 Гц), 3.27-3.50 м (4H, CH_2), 5.50 уш. с (1H, H^{14}), 6.54 с (1H, H^2), 8.66 уш.с (2H, OH, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 184.1 (C^{20}), 181.5 (C^1), 152.7 (C^4), 151.1 (C^3), 148.5 (C^{13}), 144.5 (C^{4a}), 129.9 (C^{1a}), 126.7 (C^{14}), 103.1 (C^2), 56.0, 54.2, 51.9, 51.7, 48.0, 47.2, 38.8, 38.6, 36.5, 36.0, 34.2, 32.9, 27.7, 20.3, 20.2, 19.7, 17.2, 17.0, 16.7. Найдено, %: C, 74.97; H, 8.09; N, 6.24. $C_{28}H_{36}N_2O_3$. Вычислено, %: C, 74.82; H, 8.25; N, 6.44.

1-Гидроксн-13-изопропил-7,10а-диметил-1'-оксо-декагидро-2H-12,4b-этенохризено[3,4-d][1,3]оксатиол-7-карбоновая кислота (5). К раствору 0.41 г (1 ммоль) соединения **3** в 30 мл EtOH добавляли 0.58 г (6 ммоль) KSCN и 1 мл концентрированной HCl. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем выливали в воду, экстрагировали хлороформом (3x50), объединенные экстракты промывали 10% раствором ацетата натрия, водой, сушили над $CaCl_2$ и упаривали. Остаток очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , используя систему петролейный эфир-этилацетат 5:1 в качестве элюента. Выход 0.41 г (81%). R_f 0.4. Т.пл. 78-80 °С. $[\alpha]_D^{20} +37.9$ (с 0.01, $CHCl_3$). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.66 с (3H, CH_3), 0.68-0.73 м (3H, CH_2 , CH), 0.90 д (3H, $CH(CH_3)_2$, J 6.9 Гц), 0.94 д (3H, $CH(CH_3)_2$, J 6.9 Гц), 1.15 с (3H, CH_3), 1.18-1.29 м (5H, CH_2 , CH), 1.45-1.68 м (6H, CH_2 , CH), 2.08 септет (1H, $CH(CH_3)_2$, J 6.9 Гц), 2.74 дт (1H, H^{12} , J 8.0, J 2.5, J 2.6 Гц), 4.70 уш. с (1H, H^{14}), 6.70 с (1H, H^2), 8.02 уш.с (2H, 2OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 184.9 (C^{20}), 170.2 (C^1), 155.5 (C^{13}), 150.9 (C^4), 147.4 (C^{14}), 129.8 (C^{1a}), 123.8 (C^2), 118.8 (C^{4a}), 117.2 (C^3), 56.0, 54.2, 51.7, 48.0, 47.2, 38.8, 38.6, 36.5, 36.0, 34.2, 32.9, 27.7, 20.3, 20.2, 19.7, 17.2, 17.0, 16.7. Найдено, %: C, 71.97; H, 7.25; N, 11.19. $C_{30}H_{36}N_4O_3$. Вычислено, %: C, 71.77; H, 7.47; N, 11.31.

7-Гидроксн-13-изопропил-7,10а-диметил-1'-(1H-пиразолил)-додекагидро-12,4b-этенохризено[3,4-d]имидазол-7-карбоновая кислота (6). К раствору 0.29 г (2 ммоль) гидрохлорида 1H-пиразол-карбоксамидина в 10 мл CH_2Cl_2 добавляли 1 мл триэтиламина, перемешивали в течение

15 мин, затем охлаждали до 0 °С и прибавляли небольшими порциями раствор 1 ммоль соединения **3** в 10 мл CH_2Cl_2 . Температуру смеси постепенно доводили до комнатной и перемешивали при этой температуре в течение 16 ч. Разбавляли CH_2Cl_2 , промывали 10% водным раствором HCl и водой до нейтральной реакции, сушили над $CaCl_2$ и упаривали. Остаток очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , используя систему петролейный эфир-этилацетат 5:1 в качестве элюента. Выход 0.32 г (68%). R_f 0.35. Т.пл. 101-103 °С. $[\alpha]_D^{20} +2.5$ (с 0.01, $CHCl_3$). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.67 с (3H, CH_3), 0.70-0.75 м (3H, CH_2 , CH), 0.90 д (3H, $CH(CH_3)_2$, J 6.9 Гц), 0.92 д (3H, $CH(CH_3)_2$, J 6.9 Гц), 1.15 с (3H, CH_3), 1.20-1.70 м (11H, CH_2 , CH), 2.11 септет (1H, $CH(CH_3)_2$, J 6.9 Гц), 2.80 дт (1H, H^{12} , J 8.0, J 2.5, J 2.6 Гц), 5.55 уш. с (1H, H^{14}), 6.62-6.65 м (2H, H^2 , H^3), 7.89 уш.с. (3H, 2OH, NH), 8.01 уш.с (1H, $H^{4'}$), 8.82 уш.с (1H, $H^{2'}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 185.0 (C^{20}), 150.1 (C^1), 148.5 (C^{13}), 144.9 (C^1), 142.4 (C^3), 135.1 (C^{4a}), 133.4 ($C^{4'}$), 130.7 (C^4), 129.3 (C^2), 128.1 (C^{14}), 122.9 (C^{1a}), 110.5 ($C^{3'}$), 104.5 (C^2), 54.2, 51.7, 48.6, 47.2, 38.8, 38.6, 36.5, 36.1, 34.2, 32.9, 27.7, 20.3, 20.2, 19.3, 17.6, 17.2, 16.1. Найдено, %: C, 69.20; H, 6.88; S, 6.84. $C_{27}H_{32}O_5S$. Вычислено, %: C, 69.35; H, 6.52; S, 6.79.

Результаты и их обсуждение

В качестве исходного соединения для гетероциклизации использовали 1а,4а-дегидрохинопимаровую кислоту (**3**) [13], легко получаемую в две стадии из хинопимаровой кислоты (**1**), диенового аддукта *n*-бензохинона с левопимаровой кислотой – основного компонента суммы кислот живицы сосны обыкновенной *Pinus silvestris* [14–15]. На первой стадии **1** растворяли в 5%-ном растворе гидроокиси натрия и обрабатывали 3% раствором соляной кислоты, что привело к образованию гидрохинонового производного **2** с выходом 87%. Окислением последнего с помощью церий аммоний нитрата получен дитерпеновый хинон **3** с выходом 84% (схема 1).

Схема 1

Схема 2

Взаимодействием 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты (**3**) с этилендиаминном в хлористом метиле в присутствии каталитического количества уксусной кислоты при комнатной температуре в течение 12 ч осуществлен синтез хиноксалинового производного **4** с выходом 73% после очистки колоночной хроматографией (схема 2).

В результате взаимодействия хинон-аддукта **3** с гидроксидом 1Н-пиразол-карбоксамидина в хлористом метиле в присутствии триэтиламина в течение 16 ч осуществлен синтез бензимидазольного производного **5** с выходом 68% после очистки. Реакция кислоты **3** с роданидом калия в этаноле при комнатной температуре в течение 24 ч приводит к образованию производного бензоксатиолон **6** с выходом 81% (схема 2).

Гетероциклические производные **4–6** получены в виде единственных региоизомеров. Высокая региоселективность при замыкании цикла по связи С3-С4, по-видимому, связана со стерическими факторами, обусловленными объемной изопропилэтенной группой, затрудняющей подход реагента к положению 2 кольца *E* 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H соединений **4** и **6** сигналы протонов NH группы проявляются в области δ 8.66 и 7.89 м.д. в виде уширенных сигналов, в спектрах соединений **5** и **6** сигналы протонов гидроксильной группы гидрохинонового фрагмента обнаруживаются при δ 8.02 и 7.89 м.д. Сигналы протонов метиленовых групп хиноксалинового фрагмента в соединении **4** обнаруживаются в виде мультиплета в области δ 3.27–3.50 м.д., в спектре соединения **6** сигналы протонов пиразольного цикла в виде уширенных сигналов – при δ 8.82 и 8.01 м.д. и в области δ 6.62–6.65 м.д. в виде мультиплета соответственно. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **4** содержит сигнал атома углерода связи C=N при δ 152.7 м.д.,

сигнал атома углерода кето-группы $\text{C}^{1'}$ в соединении **5** проявляется при δ 170.2 м.д. Сигнал углерода двойной связи имидазольного цикла в соединении **6** обнаруживается при δ 144.9 м.д., сигналы углеродов двойных связей пиразольного цикла – при δ 133.4, 129.3 и 110.5 м.д. соответственно.

Выводы

Таким образом, взаимодействием 1а,4а-дегидрохинопимаровой кислоты с этилендиаминном, роданидом калия и гидроксидом 1Н-пиразол-карбоксамидина осуществлен синтез производных, содержащих в своей структуре дитерпеновый остаток и хиноксалиновый, бензоксатиолоновый или бензимидазольный фрагменты.

Работа выполнена по теме Госзадания № АААА-А20-120012090023-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tretyakova E. V., Salimova E. V., Parfenova L. V., Yunusbaeva M. M., Dzhemileva L. U., D'yakonov V. V., Dzhemilev U. M. Synthesis of New Dihydroquinopimaric Acid Analogs with Nitrile Groups as Apoptosis-Inducing Anticancer Agents // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2019. Vol. 19. Pp. 1172–1183.
2. Третьякова Е. В. Синтез 1,2,3,4-тетразольных и 1,2,4-оксадиазольных производных метилового эфира малеопимаровой кислоты // *Журн. орган. хим.* 2021. Т. 3. С. 420–425.
3. Tretyakova E. V., Yarmukhametova L. R., Salimova E. V., Kukovinets O. S., Parfenova L. V. The Nenitzescu reaction in the synthesis of new abietane diterpene indoles // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020. Vol. 56. Pp. 1366–1369.
4. Чернов С. В., Шульц Э. Э., Шакиров М. М., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю., Толстиков Г. А. Синтетические трансформации высших терпеноидов: V. 2-Метил-4,5-диоксо-3-этоксикарбонил-4,5-дигидроиндол, новый диенофил. Синтез индолотерпенов из левопимаровой кислоты // *Журн. орган. хим.* 2000. Т. 36. №11. С. 1671–1682.
5. Fonseca T., Gigante B., Gilchrist T. L. A short synthesis of phenantro[2,3-d]imidazoles from dehydroabietic acid. Application of the methodology as a convenient route to benzimidazoles. // *Tetrahedron.* 2001. Vol. 57. Pp. 1793–1799.
6. Kutney J. P., Dimitriadis E. Studies Related to Biological Detoxification of Kraft Pulp Mill Effluent. V. The Synthesis of 12- and 14-Chlorodehydroabietic Acids and 12,14-Dich-

- lorodehydroabietic Acid, Fish-toxic Diterpenes from Kraft Pulp Mill Effluent // *Helv. Chim. Acta*. 1982. Vol. 65. Pp. 1351–1352.
7. Fonseca T., Gigante B., Marques M. M., Gilchrist T. L., de Clercq E. Synthesis and antiviral evaluation of benzimidazoles, quinoxalines and indoles from dehydroabietic acid // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. Vol. 12. Pp. 103–104.
8. Tretyakova E. V., Smirnova I. E., Salimova E. V., Odionok V. N. Synthesis and antiviral activity of maleopimaric and quinopimaric acids' derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* 2015. Vol. 23. Pp. 6543–6550.
9. Tretyakova E. V., Salimova E. V., Parfenova L. V. Synthesis, modification, and biological activity of propargylated methyl dihydroquinopimarates // *Nat. Prod. Res.* 2020. Pp. 1–8.
10. Tretyakova E. V., Smirnova I. E., Kazakova O. B., Yavorskaya N. P., Golubeva I. S., Zhukova O. S., Pugacheva R. B., Apryshko G. N., Poroikov V. V. Synthesis and anticancer activity of quinopimaric and maleopimaric acids' derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. Vol. 22. Pp. 6481–6489.
11. Третьякова Е. В., Салимова Е. В., Парфенова Л. В. Синтез, антимикробная и противогрибковая активность ацетиленовых производных смоляных кислот // *Биоорган. хим.* 2019. Т. 45. №6. С. 650–657.
12. Петрова А. В., Куковинцев О. С., Смирнова И. Е. Синтез новых О- и N-содержащих гетероциклических соединений на основе 20(s)-гидроксидаммар-24-ен-3-она // *Вестник Башкирского университета*, 2016. Т. 21. №4. С. 923–927.
13. Shul'ts E. E., Oleinikov D. S., Nechipurenko I. V., Shakirov M. M., Tolstikov G. A. Synthetic transformations of higher terpenoids: XVIII. Synthesis of optically active 9,10-anthraquinone derivatives // *Russ. J. Org. Chem.* 2009. Vol. 45. Pp. 102–103.
14. Пентегова В. А., Дубовенко Ж. В., Ралдугин В. А., Шмидт Э. Н. // *Терпеноиды хвойных растений*. 1987. С. 96.
15. Толстиков Г. А., Толстикова Т. Г., Шульц Э. Э., Толстиков С. Е., Хвостов М. В. *Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология*. Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2011. С. 395.

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.17

SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC DERIVATIVES OF 1A,4A-DEHYDROQUINOPYMARIC ACID

© D. S. Dyatlov^{1*}, L. R. Yarmukhametova¹,
O. S. Kukovinets¹, E. V. Tret'yakova²

¹Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 228 62 55.

*Email: netrow7@yandex.ru

One of the most intensively developing areas of organic chemistry is the chemistry of heterocyclic compounds, the increasing interest in which is due to their increased biological activity. Thus, among heterocyclic diterpene derivatives, compounds that inhibit the cholesterol acyltransferase activity, as well as compounds with antioxidant, antiviral, antibacterial and fungicidal activity, were identified. In the present work, 1a,4a-dehydroquinopimaric acid, an available derivative of the levopimaric acid diene adduct (the main component of pine resin *Pinus Silvestris*) and p-benzoquinone, was used as the starting compound for heterocyclization. The reaction of 1a,4a-dehydroquinopimaric acid with ethylenediamine in methylene chloride in the presence of a catalytic amount of acetic acid resulted in the synthesis of a quinoxaline derivative. As a result of the interaction of 1a,4a-dehydroquinopimaric acid with 1H-pyrazole-carboxamide hydrochloride in methylene chloride in the presence of triethylamine, a diterpene derivative with a benzimidazole fragment was obtained. The reaction of 1a,4a-dehydroquinopimaric acid with potassium thiocyanate in ethanol leads to the formation of a benzoxathiolone derivative. All heterocyclic derivatives are obtained as single regioisomers. The high regioselectivity during ring closure at the C3-C4 bond is apparently associated with steric factors caused by the bulky isopropylethene group, which makes it difficult for the reagent to approach position 2 of the E ring of 1a,4a-dehydroquinopimaric acid.

Keywords: diterpenoids; 1a,4a-dehydroquinopimaric acid; quinoxaline; benzathiolone; benzimidazole.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Tret'yakova E. V., Salimova E. V., Parfenova L. V., Yunusbaeva M. M., Dzhemileva L. U., D'yakonov V. V., Dzhemilev U. M. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2019. Vol. 19. Pp. 1172–1183.
2. Tret'yakova E. V. *Zhurn. organ. khim.* 2021. Vol. 3. Pp. 420–425.
3. Tret'yakova E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020. Vol. 56. Pp. 1366–1369.
4. Chernov S. V., Shul'ts E. E., Shakirov M. M., Gatilov Yu. V., Bagryanskaya I. Yu., Tolstikov G. A. *Zhurn. organ. khim.* 2000. Vol. 36. No. 11. Pp. 1671–1682.
5. Fonseca T., Gigante B., Gilchrist T. L. *Tetrahedron.* 2001. Vol. 57. Pp. 1793–1799.
6. Kutney J. P., Dimitriadis E. *Helv. Chim. Acta.* 1982. Vol. 65. Pp. 1351–1352.
7. Fonseca T., Gigante B., Marques M. M., Gilchrist T. L., de Clercq E. *Bioorg. Med. Chem.* 2004. Vol. 12. Pp. 103–104.
8. Tret'yakova E. V., Smirnova I. E., Salimova E. V., Odinkov V. N. *Bioorg. Med. Chem.* 2015. Vol. 23. Pp. 6543–6550.
9. Tret'yakova E. V., Salimova E. V., Parfenova L. V. *Nat. Prod. Res.* 2020. Pp. 1–8.
10. Tret'yakova E. V., Smirnova I. E., Kazakova O. B., Yavorskaya N. P., Golubeva I. S., Zhukova O. S., Pugacheva R. B., Apryshko G. N., Poroikov V. V. *Bioorg. Med. Chem.* 2014. Vol. 22. Pp. 6481–6489.
11. Tret'yakova E. V., Salimova E. V., Parfenova L. V. *Bioorgan. khim.* 2019. Vol. 45. No. 6. Pp. 650–657.
12. Petrova A. V., Kukovinets O. S., Smirnova I. E. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2016. Vol. 21. No. 4. Pp. 923–927.
13. Shul'ts E. E., Oleinikov D. S., Nechepurenko I. V., Shakirov M. M., Tolstikov G. A. *Russ. J. Org. Chem.* 2009. Vol. 45. Pp. 102–103.
14. Pentegova V. A., Dubovenko Zh. V., Raldugin V. A., Shmidt E. N. *Terpenoidy khvoynykh rastenii*. 1987. Pp. 96.
15. Tolstikov G. A., Tolstikova T. G., Shul'ts E. E., Tolstikov S. E., Khvostov M. V. *Smolyanye kisloty khvoynykh Rossii. Khimiya, farmakologiya [Resin acids from Russian forest conifers. Chemistry and pharmacology]*. Novosibirsk: GEO, 2011. Pp. 395.

Received 14.05.2021.