

УДК 547.022

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.31

**ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫЕ ПОДХОДЫ СИНТЕЗА О-ПИРРОЛ-ЭКДИСТЕРОИДОВ****© Р. Г. Савченко\*, Р. М. Лиманцева, В. Н. Одинокоев,  
Л. В. Парфенова***Институт нефтехимии и катализа РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.**\*Email:rimasavchenko@mail.ru*

На основе фитоэкдистероида 20-гидроксиэкдизона (20E) были разработаны альтернативные подходы для синтеза ранее неизвестных пирролсодержащих экдистероидов прегнанового и холестанового типа. Кислотно-катализируемая конденсация 20E с *N*-трет-бутоксикарбонил пиррол-2-альдегидом стереоселективно приводила к образованию исключительно 20,22-*O*-пиррол-производного экдистероида, согласно экспериментальным методикам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Избирательная этерификация гидроксильной группы гликольного фрагмента кольца А прегнанового экдистероида с 2-карбоновой кислотой в присутствии *N*-метил-2-хлорпиридиний иодида давала 3-*O*-пиррол-постстерон. Установлено, что 3-этерификация постстерона сопровождается эпитмеризацией  $\text{CH}(5)$ . Брутто-составы синтезированных *O*-пиррол-экдистероидов подтверждены регистрацией положительных ионов  $[\text{M}+\text{H}]^+$  и  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  в масс-спектрах высокого разрешения.

**Ключевые слова:** 20-гидроксиэкдизон, постстерон, экдистероиды, синтез, конденсация, реагент Мукаямы.

**Введение**

Экдистероиды – обширная группа полигидроксистероидов преимущественно холестанового типа [1]. Впервые идентифицированные из насекомых в 1954 г. [2], соединения этого ряда впоследствии были выделены также из многих видов растений [3–4]. Наиболее распространенный и доступный представитель фитоэкдистероидов – 20-гидроксиэкдизон (20E-1, *схема*) обладает комплексом практически полезных свойств. Известно, что наряду с регуляцией процессов линьки и метаморфоза в насекомых [5], в организме млекопитающих и человека при экзогенном воздействии 20E регулирует практически все обменные процессы (углеводный, белковый, минеральный) [6]. Стероидная структура 20E располагает к синтезу различных производных, модифицированных как с участием гидроксильных групп кольца А и боковой цепи [7], так и с участием 14 $\alpha$ -гидрокси- $\Delta^7$ -ен-6-онового фрагмента [8]. Современные исследования активности диоксолановых производных экдистероидов выявили для них способность селективно сенсibilизировать раковые клетки к воздействию канцероцидов [9]. Азотсодержащие производные 20E-2,3:20,22-диацетонида (оксимы, оксимовые эфиры и лактамы) проявляют высокую цитотоксичность и хемосенсibilизирующую активность в тестах с доксорубицином на клеточных линиях рака человека и мыши [10].

Среди представителей природных экдистероидов, содержащих *N*-атом, известен 24-пирролсодержащий экдистероид – канесценстерон, впервые выделенный в миллиграммовых количествах из 1.8 кг коры субтропического растения *Vitex canescens* [11]. Было установлено, что пиррольный фрагмент природной молекулы способствует уси-

лению экдизонной активности по сравнению с активностью истинного гормона 20E в два раза [12].

С целью синтеза труднодоступных из природных источников экдистероидов, содержащих пиррольный фрагмент нами разработаны альтернативные подходы для его введения с участием гидроксильных групп кольца А или боковой цепи 20E и его производного прегнанового типа постстерона (2, *схема*).

**Экспериментальная часть**

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (растворитель –  $\text{CDCl}_3$ ), гомо- и гетероядерные методики DEPT-135°, COSY, NOESY, HSQC, HMBC выполнены на приборе Bruker Avance-500 (рабочие частоты 500.17 и 125.77 МГц). Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС. Масс-спектры записывали на спектрометре «Bruker-Autoflex III» в режиме MALDI TOF с регистрацией положительных ионов и использованием в качестве матрицы  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричной кислоты (HCCA). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измеряли на приборе «MaXis impact» (Bruker) с использованием масс-анализатора (TOF) с ионизацией электрораспылением (ESI). Температуры плавления определены на малогабаритном нагревательном приборе Voetius. Удельное вращение определяли на поляриметре Perkin Elmer-141. Для контроля методом ТСХ использовали пластины Silufol, проявитель – раствор ванилина в этиловом спирте, подкисленный серной кислотой.

**t-Бутил-2-((4R,5R)-5-(3-гидрокси-3-метилбутил)-4-метил-4-((2S,3R,5R,9R,10R,13R,14S,17S)-2,3,14-тригидрокси-10,13-диметил-6-оксо-2,3,4,5,6,9,10,11,12,13,14,15,16,17-тетрагидро-1H-циклопента[а]фенантрен-17-ил)-1,3-диоксолан-2-ил)-1H-пиррол-1-карбоксилат (3).** К раствору 20E 1 (0.1 г, 0.21 ммоль) в 5 мл диметоксиэтана последо-

вательно прибавили *N*-трет-бутоксикарбонил пиррол-2-альдегид (0.08 г, 0.04 ммоль) и 0.03 г фосфорномолибденовой кислоты (РМА). Реакционный раствор перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре, контролируя ход реакции методом ТСХ (элюент-CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 10:1). По окончании реакции добавили 1 мл воды, нейтрализовали реакционную смесь насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> и экстрагировали этилацетатом. Экстракт сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упарили. Сухой остаток (0.12 г) хроматографировали на силикагеле (SiO<sub>2</sub>, 50/160). Элюент хлороформ-метанол, 20:1. После колоночной хроматографии выделили (0.8 г, 58%) ацетала **3**. Т пл. 168–170 °С,  $[\alpha]_D^{18} +31.2$  (с 2.18, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> = 0.55 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH 5:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88 (с, 3H, 18-Me), 0.97 (с, 3H, 19-Me), 1.27 (с, 3H, 21-Me), 1.24 (с, 3H, 26-Me), 1.25 (с, 3H, 27-Me), 1.59 (м, 2H, 23-H), 1.60 (с, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1.67 и 1.79 (м, 2H, 16-H), 1.71 (м, 2H, 11-H), 1.77 (м, 2H, 4-H), 1.82 and 1.42 (м, 2H, 1-H), 1.84 (м, 2H, 24-H), 1.86 (м, 2H, 15-H), 1.96 и 2.02 (м, 2H, 12-H), 2.26 (м, 1H, 17-H), 2.43 (м, 1H, 5-H), 2.99 (т, 1H, J=8 Гц, 9-H), 3.74 (м, 1H, 22-H), 3.82 (м, 1H, 2-H), 4.04 (м, 1H, 3-H), 5.85 (д, 1H, J=12 Гц, 7-H), 6.27 и 6.45 (с, 1H, 1'-H), 6.13, 6.35, 6.46 (м, 3H, Pyr); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 17.35 (C18), 19.72 (C21), 20.72 (C11), 21.05 (C16), 22.76 (C23), 24.07 (C19), 31.07 (C15), 27.92 and 27.99 (Me), 29.33 (C26), 29.41 (C27), 30.93 (C12), 31.96 (C4), 33.75 (C9), 36.71 (C1), 38.19 (C10) 50.07 (C5), 41.20 (C24), 41.74 (C10), 47.33 (C13), 49.73 (C17), 50.07 (C5), 67.49 (C3), 67.81 (C2), 70.75 (C25), 74.00 (C9), 83.94 (C20), 84.54 (C22), 84.99 (C14), 97.49 и 97.69 (C1'), 121.59 (C7), 165.28 (C8), 110.11, 111.42 и 112.80 (C-Pyr), 171.19 (COO), 204.65 (C6). HRMS *m/z* 658.3877 [M+H]<sup>+</sup>, C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>NO<sub>9</sub>.

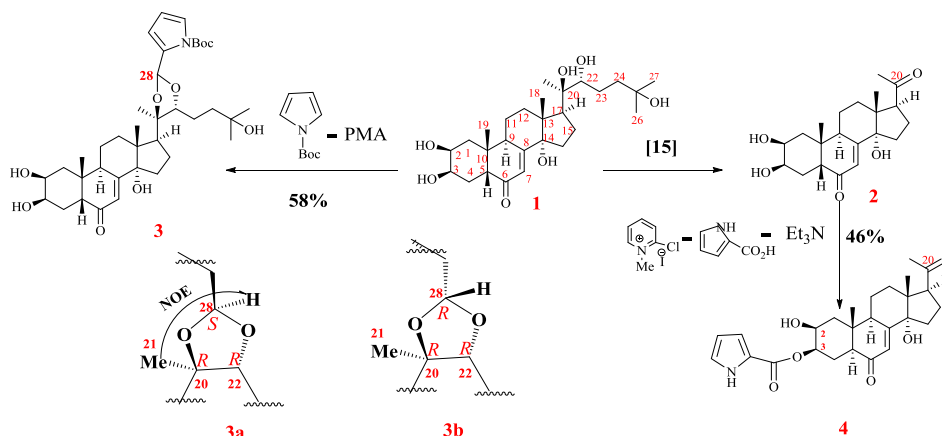
**(2R,3S,4aS,8aS)-6-((1S,3S)-3-ацетил-1-гидрокси-2,2-диметилциклопентил)-3-гидрокси-4а-метил-8-оксо-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин-2-ил-1H-пиррол-2-карбоксилат (4)**. К раствору пиррол-2-карбоновой кислоты (0.07 г, 0.6 ммоль) в 6 мл смеси растворителей диметоксиэтан-триэтиламин (1:3) прибавили *N*-метил-2-хлорпиридиний иодид (0.15 г, 0.6 ммоль) и образовавшийся гомогенный раствор перемешивали 15 мин при комнатной температуре, к нему прибавили постстерон **2** (0.1 г, 0.28 ммоль) и реакционную смесь перемешивали еще 1 ч при комнатной температуре, контролируя ход реакции методом ТСХ (элюент-CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 5:1). По окончании реакции растворитель упарили и сухой остаток (0.12 г) хроматографировали на силикагеле (SiO<sub>2</sub>, 50/160). Элюент хлороформ-метанол, 50:1. После колоночной хроматографии выделили (0.6 г, 46%) эфира **4**. Т пл. 68–70 °С,  $[\alpha]_D^{18} +65.2$  (с 1.8, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> = 0.7 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH 5:1); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.64 (с, 3H, 18-Me), 1.01 (с, 3H, 19-Me), 2.19 (с, 3H, 21-Me), 1.70 и 1.97 (м, 2H, 1-H), 1.30 и 1.95 (м, 2H, 16-H), 1.58 и 1.98 (м, 2H, 15-H), 1.7 (м, 2H, 11-H), 1.82 и 2.12 (м, 2H, 4-H), 1.95 м 2.05 (м, 2H, 12-H), 2.58 (м, 1H, 5-H), 3.30 (м 1H, 9-

H), 3.32 (м, 1H, 17-H), 4.22 (с, 1H, 2-H), 5,19 (д, J = 7.0 Гц, 1H, 3-H), 5.89 (с, 7-H) 6.29, 7.00 (м, 3H, Pyr); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 17.16 (C18), 20.44 (C11), 21.89 (C16), 23.75 (C19), 30,33 (C4), 30.62 (C12), 31.23 (C21), 31.98 (C15), 33.16 (C1), 33.66 (C9), 38.60 (C10), 47.55 (C13), 49.96 (C5), 58.71 (C17), 65.74 (C3), 71.12 (C3), 84.56 (C14), 121.82 (C7), 160.39 (COO), 110.72, 116.36 и 124.02 (C-Pyr), (164.69 (C8), 203.47 (C6), 209.68 (C20), MALDI TOF *m/z* 464.246 [M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>NNaO<sub>6</sub>.

### Результаты и их обсуждение

Введение пиррольного фрагмента в боковую цепь 20E было осуществлено с помощью кислотнокатализируемой конденсации вицинального диольного фрагмента стерина цепи холестерина субстрата с *N*-трет-бутоксикарбонил пиррол-2-альдегидом. Взаимодействие 20E **1** с избытком альдегида хемоселективно приводило к образованию исключительно 20,22-моно аддукта **3** в виде диастереоизомерной смеси. Образование продукта с участием 2,3-гликольного фрагмента исходной молекулы не наблюдалось. Это, возможно, связано с известной лабильностью 2,3-ацетальной группы в кислых условиях реакции [13]. При образовании 1,3-диоксолана – циклического 20,22-ацетала появляется новый асимметрический центр (C<sup>28</sup>, *схема*). Так, в спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения **3** в области, характерной для ацетального (C<sup>28</sup>) атома присутствуют два сигнала разной интенсивности (δ<sub>C</sub> 96.49 и 98.69 м.д.), которые коррелируют с сигналами атомов водорода (спектр HSQC), резонирующими в виде двух синглетов (2:1, ЯМР <sup>1</sup>H) в области δ<sub>H</sub> 6.27 и 6.45 м.д., соответственно. На основании ядерного эффекта Оверхаузера (спектр NOESY) была установлена преимущественная конфигурация C<sup>28</sup>–ацетального атома диастереомерной пары соединения **3**. Так, корреляция между протоном ацетальной группы при C<sup>28</sup> (δ<sub>H</sub> 6.27 м.д.) и протонами метильной группы (C<sup>21</sup>H<sub>3</sub> δ 1.27 м.д.) свидетельствовала о 20*R*,22*R*,28*S*-конфигурации преимущественного **3a** изомера (*схема*), а наличие кросс-пика с протоном метиновой (C<sup>22</sup>H δ 3.74 м.д.) группы подтверждала 20*R*,22*R*,28*R*- конфигурацию изомера **3b**.

Альтернативный подход для синтеза пирролпроизводных экистероидов нами впервые разработан для экистероида прегнанового типа – постстерона **2**, являющегося *in vivo* метаболитом 20E [14] и синтезируемый на его основе окислительным расщеплением 20,22-диольной группы [15]. Известная способность гидроксильных групп кольца А экистероидов к образованию труднорастворимой смеси моно- 2-, 3-ОАс производных была исследована в работе [16] и связана с протекающей в кислых условиях С-2→С-3 миграцией ацетильной группы [17]. С целью хемоселективного введения пиррольной компоненты мы разработали новый подход для избирательной этерификации гидроксильных групп экистероида **2** с участием эффективного конденсирующего реагента *N*-метил-2-хлорпиридиний иодида (реагент Мукаймы) [18] (*схема*).



Так, взаимодействие постстерона **2** с 2-х кратным мольным избытком 2-карбоксопиррола, активированного реагентом Мукаями, в среде триэтиламин-хлористый метил в течение 4 ч перемешивания приводило к избирательному образованию 3-эфира **4**. Согласно гомо- и гетерокорреляционным спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  при образовании **4**, наряду с этерификацией гидроксильной группы кольца А, происходила эпимеризация  $\text{C}^5\text{H}$ , характерная для экидистероидов в щелочных условиях [19–20]. Об инверсии 5-атома однозначно свидетельствовала NOE-корреляция метиновых протонов при  $\text{C}^5$  и  $\text{C}^9$ , а также отсутствие характерного для  $5\beta$ -экидистероидов взаимодействия протона при  $\text{C}^5\text{H}$  с протонами 19-ангулярной метильной группой. Смещение сигналов атомов углерода и водорода ( $\text{C}^3\text{H}$ ) в слабopольную часть спектра ( $\Delta_{\text{C}} \sim 3$  м.д.,  $\Delta_{\text{H}} \sim 0,4$  м.д.) и их гетеро взаимодействия с соседними атомами ( $\text{C}^2\text{H}$  и  $\text{C}^4\text{H}$ ) подтверждало трансформацию 3-гидроксильной группы в эфирную.

### Выводы

Таким образом, нами впервые разработаны условия для хемоселективного введения пиррольного фрагмента в молекулу 20E и его короткоцепочечного производного постстерона. Установлено, что взаимодействие вицинальных гидроксильных групп 20E с пиррол-2-карбоксоальдегидом происходит хемо- и стереоселективно с образованием исключительно 20,22-моно-аддукта преимущественной 20R,22R,28S-конфигурации. Взаимодействие 2,3-гликольного фрагмента прегнанового экидистероида постстерона с пиррол-2-карбоновой кислотой, активированной реагентом Мукаями, происходит хемоизбирательно с образованием 3-O-пиррол производного постстерона.

Брутто-составы синтезированных O-пиррол-экидистероидов подтверждены регистрацией положительных ионов  $[\text{M}+\text{H}]^+$  и  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  в масс-спектрах высокого разрешения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290012-3), при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00649).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290004-8).

### ЛИТЕРАТУРА

- Lafont R., Harmatha J., Marion-Poll F., Dinan L., Wilson I. D., The Ecdysone Handbook. Third Edition, <http://ecdybase.org>, 2002. (accessed 02.08.2021).
- Butenandt A., Karlson P. // Z.Naturforsch. 1954. P. 389–391.
- Odinokov V. N., Galyautdinov I. V., Nedopekin D. V., Khalilov L. M., Shashkov A. S., Kachala V. V., Dinan L., Lafont R. // Insect Biochem. Mol. Biol. 2002. P. 161–165.
- Vokac K., Budesinsky M., Harmatha Ju. // Collect Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 124–139.
- Dinan L. // Phytochemistry. 2001. V. 57. P. 3258–339.
- Báthori M., Toth N., Hunyadi A., Márki A., Zádor E. // Current medicinal chemistry. 2008. V. 15. P. 75–91.
- Ves'kina N. A., Odínokov V. N. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2012. V. 4. P. 1137–1161.
- Savchenko R. G., Kostyleva S. A., Apaeva A. A., Mesheryakova E. S., Tukhbatullin A. A., Odínokov V. N., Parfenova L.V. // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 52. P. 505–511.
- Martins A., Tóth N., Ványolós A., Béni Z., Zupkó I., Molnár J., Báthori M., Hunyadi A. // Med. Chem. 2012. V. 55. P. 5034–5043.
- Bogdán D., Haessner R., Vágvölgyi M., Passarella D., Hunyadi A., Gáti T., Tóth G. // Magn Reson Chem. 2018. V. 56. P. 859–866.
- Suksamram A., Sommechai C., Charulpong P., Chitkul B. // Phytochemistry, 1995. V. 38. P. 473–476.
- Suksamram A., Pattanaprteep A., Tanachatchairatana T., Haritakun W., Yingyongnarongkul B., Chimnoi N. // Insect Biochem Mol Biol. 2002. V. 32. P. 193–197.
- Галютдинов И. В., Назмеева С. Р., Савченко П. Г., Васькина Н. А., Недопекин Д. В., Фатыхов А. А., Халилов И. М., Одíнокóв В. Н. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. С. 709–717.
- Hunyadi A., Csábi J., Martins A., Molnár J., Balázs A., Tóth G. // Molecules. 2017. V. 22. P. 199–208.
- Petersen Q. R., Cambie R. C., Russell G. B. // Austr. J. Chem. 1993. V. 46. P. 1961–1964.
- Charuensuk S., Yingyongnarongkul B., Suksamram A. // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 9313–9317.
- Suksamram A.; Pattanaprteep P. // Tetrahedron. 1995. V. 51. P. 10633–10650.
- Mukaiyama T., Usui M., Shimada E., Saigo K. // Chem. Lett. 1975. V. 4. P. 1045–1048.
- Suksamram A., Yingyongnarongkul B. // Tetrahedron. 1997. V. 53. P. 3145–3154.
- Pongracz Z., Bathori M., Toth G., Simon A., Mak M., Mathe I. // J. Nat. Prod. 2003. V. 66. P. 450–451.

Поступила в редакцию 25.08.2021 г.

## CHEMOSELECTIVE APPROACHES TO SYNTHESIS OF O-PYRROL-ECDYSTEROIDS

© R. G. Savchenko\*, R. M. Limantseva, V. N. Odinokov, L. V. Parfenova

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences  
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

\*Email: rimasavchenko@mail.ru

Alternative approaches for the synthesis of previously unknown pyrrole-containing ecdysteroids of the pregnane and cholestane types were developed on the basis of the phytoecdysteroid 20-hydroxyecdysone (20E). Among the natural ecdysteroids containing the N-atom, a 24-pyrrole-substituted ecdysteroid, canescensterone, was isolated for the first time in milligram quantities from the bark of the subtropical plant *Vitex canescens*. It was shown that the pyrrole fragment of a natural molecule significantly contributes to an increase in ecdysone activity in comparison to the activity of the true hormone 20E. The research is aimed at the synthesis of novel ecdysteroid analogs containing a pyrrole fragment via the alternative approaches with the participation of hydroxyl groups of ring A or the side chain of 20E and its pregnane type derivative poststerone. The acid-catalyzed condensation of 20E with N-tert-butoxycarbonyl pyrrole-2-aldehyde stereoselectively led to the formation of exclusively 20,22-O-pyrrole derivative of ecdysteroid, according to  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR. Selective esterification of more reactive secondary hydroxyl group in the A ring of pregnane ecdysteroid with 2-carboxylic acid in the presence of N-methyl-2-chloropyridinium iodide gave 3-O-pyrrole-poststerone. It was found that 3-esterification of poststerone was accompanied by  $\text{CH}^5$ -epimerization. The gross compositions of the synthesized O-pyrrole-ecdysteroids were confirmed by the registration of positive ions  $[\text{M}+\text{H}]^+$  and  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  in high-resolution mass spectra.

**Keywords:** 20-hydroxyecdysone, poststerone, ecdysteroids, synthesis, condensation, Mukaiyama reagent.

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

## REFERENCES

1. Lafont R., Harmatha J., Marion-Poll F., Dinan L., Wilson I. D., The Ecdysone Handbook. Third Edition, <http://ecdybase.org>, 2002.
2. Butenandt A., Karlson P. Z.Naturforsch. 1954. Pp. 389–391.
3. Odinokov V. N., Galyautdinov I. V., Nedopekin D. V., Khalilov L. M., Shashkov A. S., Kachala V. V., Dinan L., Lafont R. Insect Biochem. Mol. Biol. 2002. Pp. 161–165.
4. Vokac K., Budesinsky M., Harmatha Ju. Collect Czech. Chem. Commun. 2002. Vol. 67. Pp. 124–139.
5. Dinan L. Phytochemistry. 2001. Vol. 57. Pp. 3258–339.
6. Báthori M., Toth N., Hunyadi A., Márki A., Zádor E. Current medicinal chemistry. 2008. Vol. 15. Pp. 75–91.
7. Ves'kina N. A., Odinokov V. N. Russian Journal of Organic Chemistry. 2012. Vol. 4. Pp. 1137–1161.
8. Savchenko R. G., Kostyleva S. A., Apaeva A. A., Mesheryakova E. S., Tukhbatullin A. A., Odinokov V. N., Parfenova L.V. Ultrason. Sonochem. 2019. Vol. 52. Pp. 505–511.
9. Martins A., Tóth N., Ványolós A., Béni Z., Zupkó I., Molnár J., Báthori M., Hunyadi A. Med. Chem. 2012. Vol. 55. Pp. 5034–5043.
10. Bogdán D., Haessner R., Vágvolgyi M., Passarella D., Hunyadi A., Gáti T., Tóth G. Magn Reson Chem. 2018. Vol. 56. Pp. 859–866.
11. Suksamram A., Sommechai S., Charulpong P., Chitkul B. Phytochemistry, 1995. Vol. 38. Pp. 473–476.
12. Suksamram A. Insect Biochem Mol Biol. 2002. Vol. 32. Pp. 193–197.
13. Galyautdinov I. V., Nazmeeva S. P., Savchenko R. G., Ves'kina N. A., Nedopekin D. V., Fatykhov A. A., Khalilov JI. M., Odinokov V. N. ZhOrKh. 2004. Vol. 40. Pp. 709–717.
14. Hunyadi A., Csábi J., Martins A., Molnár J., Balázs A., Tóth G. Molecules. 2017. Vol. 22. Pp. 199–208.
15. Petersen Q. R., Cambie R. C., Russell G. B.// Austr. J. Chem. 1993. Vol. 46. Pp. 1961–1964.
16. Charuensuk S. Tetrahedron. 2000. Vol. 56. Pp. 9313–9317.
17. Suksamram A. Tetrahedron. 1995. Vol. 51. Pp. 10633–10650.
18. Mukaiyama T., Usui M., Shimada E., Saigo K. Chem. Lett. 1975. Vol. 4. Pp. 1045–1048.
19. Suksamram A. Tetrahedron. 1997. Vol. 53. Pp. 3145–3154.
20. Pongracz Z., Bathori M., Toth G., Simon A., Mak M., Mathe I. J. Nat. Prod. 2003. Vol. 66. Pp. 450–451.

Received 25.08.2021.