

УДК 541.63+547.751+547.834.2

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XVII. 3-АЛКИЛ-12b-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,12,12b-ОКТАГИДРОИНДОЛО-(2,3-а)-  
ХИНОЛИЗИНЫФ. Р. ШИРОЯН, Л. В. ХАЖАКЯН, А. Р. МКРТЧЯН, А. Г. ТЕРЗЯН и  
Г. Т. ТАТЕВОСЯН

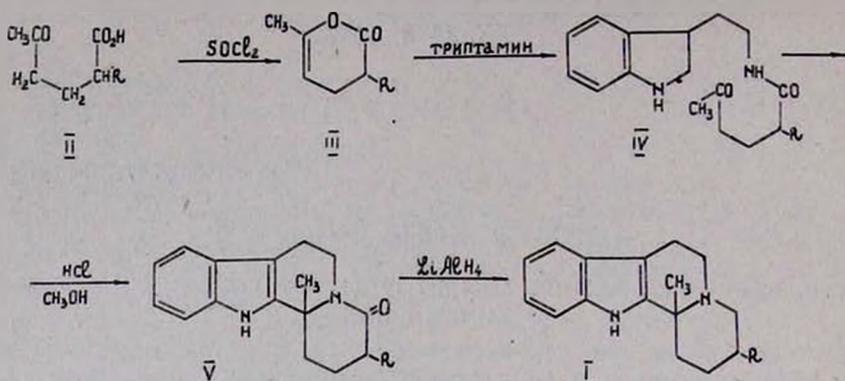
Описан синтез некоторых 3-алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-а)-хинолизинов общей формулы (I), полученных с целью последующего изучения их фармакологических свойств. Рассмотрение ИК- и ЯМР-спектров показало, что в основаниях (I) хинолизидиновое ядро имеет *транс* конформацию, и алкильные группы при центрах асимметрии С-3 и С-12b находятся в *цис* расположении.

Исследования последних лет показали, что ганглиоблокирующая и гипотензивная активность галоидоводородных солей вторичных и третичных аминов повышается с увеличением числа алкильных групп при основном атоме азота и смежных с ним углеродных атомах.

В ряду хлоргидратов аминов жирного, циклогексанового и пиперидинового рядов эта закономерность была обнаружена работами Противы и сотрудников [1], а также и других авторов [2, 3]. Соединения гипотензивного действия были найдены и в ряду синтезированных ранее [4] метилированных в тетрагидропиридиновом кольце 3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов.

Структурными аналогами алкилированных тетрагидро-β-карболинов являются октагидропроизводные индоло-(2,3-а)-хинолизина; эти тетрациклические основания, кольцевая система которых составляет важнейший фрагмент йохимбиновых и гетеройохимбиновых алкалоидов, могут рассматриваться как двузамещенные в положениях 3 и 4 тетрагидро-β-карболины, в которых заместители образуют дополнительное гетероциклическое кольцо. С другой стороны, в литературе имеются указания на то, что соединения индоло-(2,3-а)-хинолизидинового ряда являются депрессантами центральной нервной системы; в некоторых патентах они рекомендуются в качестве седативных средств [5].

Приведенные литературные данные побудили нас синтезировать ряд замещенных 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-а)хинолизинов (I) с целью последующего изучения их биологических свойств. Основания (I) синтезированы по приведенной ниже схеме; этим же путем Винтерфельд получил ранее незамещенный в положении 3 12b-метилоктагидроиндоло-(2,3-а)хинолизин (I, R=H) [6].



Эноллактоны (III) получались ранее [7] нагреванием кетокислот (II) с большим избытком уксусного ангидрида. Этот метод неудобен тем, что близость температур кипения уксусного ангидрида и образующихся эноллактонов затрудняет получение последних в чистом виде. Оказалось удобнее получать соединения (III) нагреванием кетокислот (II) с небольшим избытком хлористого тионила в бензольном растворе; в этих условиях эноллактоны (III) после одной перегонки получают в чистом виде с выходами, колеблющимися в пределах 50–60%.

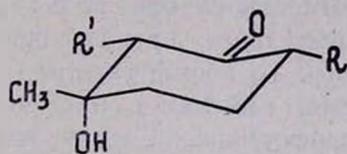
Конденсация лактонов (III) с триптамином осуществлялась кипячением раствора эквимольных количеств компонентов в сухом бензоле. Триптамиды (IV) кетокислот (II) получались с выходами, колеблющимися в широких пределах 56–90%, причем наблюдалось понижение выхода с увеличением алкильного радикала R. Циклодегидратация амидов (IV) в тетрациклические лактамы (V) проводилась кипячением метанольных растворов соединений (IV), содержащих небольшое количество соляной кислоты; лактамы (V) получались с выходами в 82–96%.

Лактамы (V) восстанавливались алюмогидридом лития в тетрагидрофуране; выходы оснований (I) составляли 44–68%. В ЯМР-спектре основания (I, R=H) имеется сигнал метильных протонов при 1,9 м. д., свидетельствующий о наличии группы  $\text{>C}-\text{CH}_3$  [6, 11]. Это обстоятельство, а также отрицательная цветная реакция Эрлиха, указывающая на отсутствие свободных положений 2 и 3 индольного ядра, подтверждают образование тетрациклической системы октагидроиндоло-(2,3-а)-хинолизина.

Основания (I, R≠H) содержат два центра асимметрии и, следовательно, могут существовать в виде двух диастереоизомеров; однако, во всех случаях был получен только один из возможных диастереоизомеров. Следовательно, та стадия синтеза, в которой образуется второй центр асимметрии, протекает стереоселективно.

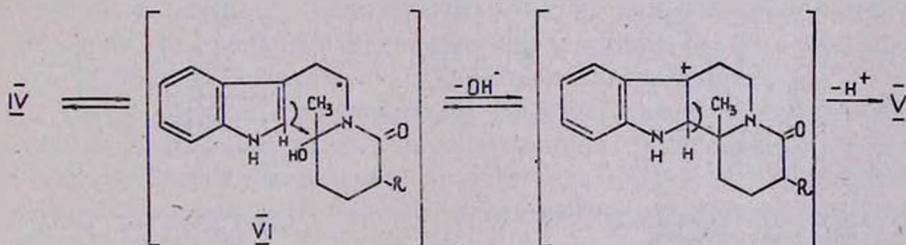
Циклизация кетоамидов (IV) в тетрациклические лактамы (V), несомненно, происходит через промежуточное образование карбинол-

амидов (VI) [6]. В этой стадии, представляющей собой катализируемую протонами внутримолекулярную реакцию присоединения нуклеофильной амидной группы к карбонилу, и происходит образование второго асимметрического атома углерода. Поскольку превращение  $IV \rightleftharpoons VI$  является обратимым процессом конфигурация образующегося карбиноламида должна определяться не кинетическими факторами, а относительной термодинамической устойчивостью двух возможных изомеров. Более устойчивым должен быть изомер с *транс* расположением заместителей  $CH_3$  и  $R$ , имеющий в своей благоприятной конформации экваториально связанные алкильные заместители и аксиальную гидроксильную группу [9].



$R' = \beta$ -(индолил-3)этил.

Поскольку процесс протекает стереоспецифично, последующее превращение карбиноламида (VI) в тетрациклический лактам (V) протекает, по-видимому, по механизму  $S_N2$ , а не  $S_N1$ , так как в последнем случае взаимодействие остатка индолил-2 с плоским карбониевым ионом, вероятно происходило бы не стереоспецифично. Внутримолекулярная нуклеофильная атака карбинольного атома углерода остатком индолил-2, сопровождающаяся обращением конфигурации, должна привести к образованию тетрациклического лактама с *цис* расположением заместителей  $CH_3$  и  $R$ .



Индолохинолизиновые основания (I), подобно другим замещенным хинолизидам и бензохинолизидам, являются нежесткими, подвижными системами, конформация которых должна определяться относительной термодинамической стабильностью возможных конформеров.

Известно, что незамещенный хинолизидин практически полностью существует в более устойчивой *транс* конформации, в которой атом водорода при угловом углеродном атоме C-10 и свободная электронная пара третичного азота находятся в *транс*-диаксиальном положении. Однако, наличие ангулярной метильной группы при C-12b в основаниях (I) несколько изменяет относительную устойчивость *цис* и *транс* конформаций. В *транс* конформации оснований (I) ангулярная метильная

группа пространственно взаимодействует с тремя атомами водорода, находящимися в 1,3-диаксиальном положении, и это должно снижать устойчивость *транс* конформера и в какой-то степени смещать равновесие в сторону *цис* конформера, в котором угловая метильная группа аксиальна только по отношению к одному из колец и пространственно взаимодействует только с двумя аксиальными атомами водорода того же кольца. Тем не менее, имеющий угловую метильную группу 10-метилхинолизидин, в котором энергетическое соотношение *цис* и *транс* конформаций должно быть близким к энергетическому соотношению конформаций оснований (1), существует, как показали спектральные исследования Больмана [12], преимущественно в *транс* конформации. Более того, на основании термодинамических расчетов Аарон [13] пришел к заключению, что в обычных условиях *цис* конформация в 10-метилхинолизидине составляет менее одного процента.

В ИК-спектрах оснований (1,  $R=H, CH_3, C_2H_5$ ) имеются „больмановские“ полосы поглощения при  $2750$  и  $2770\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1), что подтверждает значительное преобладание *транс* конформации хинолизидиновой системы. То обстоятельство, что интенсивность этих полос сравнительно мала, возможно, объясняется наличием некоторого количества *цис* конформера, а также тем, что свободная электронная пара азота находится в *транс*-диаксиальном положении по отношению не к трем, как в самом хинолизидине, а только к двум аксиальным атомам водорода; так была объяснена малая интенсивность „больмановских“ полос в 10-метилхинолизидине [12] и в 3-метилтиохимбане [14].

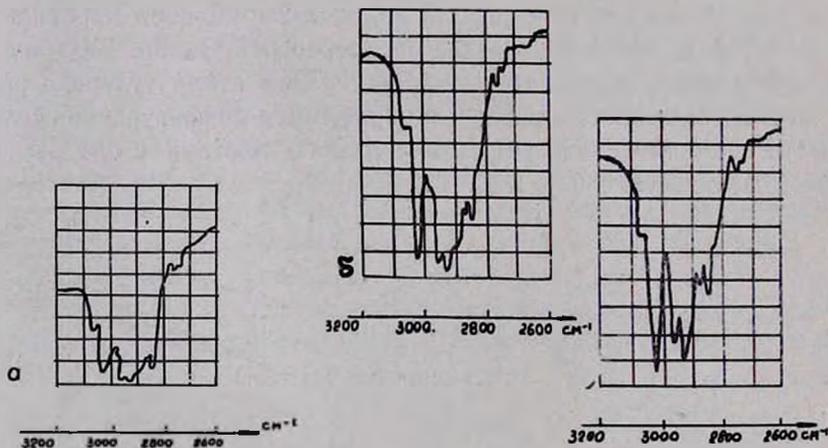


Рис. 1.

Рассмотренный выше механизм образования лактамов (V) привел к заключению, что в этих соединениях, а следовательно и в основаниях (1,  $R \neq H$ ) должно быть *цис* расположение заместителей при C-3 и C-12b. Для строгого определения относительной конфигурации заместителей в кольце D был использован метод, предложенный Ван Бинстом и сотрудниками [15], заключающийся в спектральном определении константы ассоциации, характеризующей интенсивность образования водородной связи исследуемым основанием с донором протонов — фенолом. Для получения более точных данных нами было не-

сколько изменено выражение константы ассоциации. Ван Бинст и со-трудники выражают эту константу как произведение обратной кон-центрации исследуемого основания на отношение интенсивности погло-щения гидроксильной группы донора в присутствии основания ( $A$ ) к разности интенсивности поглощения той же группы донора в отсут-ствии основания ( $A_0$ ) и величины  $A$ :

$$K = \frac{A}{A_0 - A} \cdot \frac{1}{[b]}$$

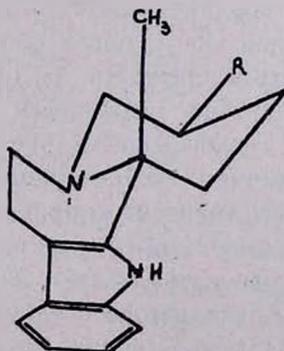
В этом случае исследуются два раствора (раствор фенола и раствор фенола с основанием) и незначительные различия в концен-трации фенола могут привести некоторую неточность в получаемые результаты. Нами же константа ассоциации  $K$  выражается следующим соотношением:

$$K = \frac{A_{\text{связ.}}}{A_{\text{связ.}} - A_{\text{своб.}}} \cdot \frac{1}{[b]}$$

где  $A_{\text{связ.}}$  — интенсивность поглощения фенольного гидроксила, комп-лексно связанного с амином (высота пика при  $3480 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ),  $A_{\text{своб.}}$  — интенсивность поглощения свободного гидроксила фенола в том же растворе (высота пика при  $3600 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ),  $[b]$  — концентрация исследуемого основания. Это выражение дает возможность опреде-лить константу ассоциации основания путем измерения интенсивности двух полос поглощения одного и того же раствора, что исключает влияние возможных различий в концентрациях донора.

Для оснований ( $I$ ,  $R=H$  и  $R=CH_3$ ) получены практически оди-наковые значения константы ассоциации (12,38 и 12,23 соответственно). Этот результат свидетельствует о том, что в основаниях ( $I$ ,  $R \neq H$ ) заместитель  $R$  связан экваториально, так как аксиальная метильная группа в ( $I$ ,  $R=CH_3$ ), находясь в 1,3-диаксиальном положении со свободной электронной парой азота, должна была бы экранировать ее и, следовательно, снижать значение константы ассоциации.

Таким образом, в основаниях ( $I$ ,  $R \neq H$ ) радикал  $R$  связан эква-ториально и, следовательно, находится в *цис* положении по отноше-нию к аксиальной метильной группе при C-12b. Пространственное строение оснований ( $I$ ) можно представить следующей конформа-ционной формулой



О биологических свойствах оснований (I) будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

Исходные  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляные кислоты (II) синтезировались по разработанным ранее прописям [16].

2-Оксо-3-алкил-6-метил-2,3-дигидропираны (III). Раствор 0,1 моля кетокислоты (II) и 0,11—0,12 моля хлористого тионила в 100—120 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником в течение 5—6 часов, после чего бензол и избыток хлористого тионила отгонялись при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток перегонялся в вакууме. Выходы и константы полученных эноллактонов приведены в таблице 1.

Таблица 1

III R=	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ			
						найдено	вычислено	найдено, %		вычислено, %	
								С	Н	С	Н
H*	51,5	72—76/7	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,0932	1,4692	28,85	28,89	63,96	7,22	64,28	7,14
CH <sub>3</sub>	44,3	64—66/5	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,0372	1,4621	33,44	33,11	65,73	8,14	66,66	7,94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> **	47,05	73—74/2	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1,0226	1,4638	37,82	38,29	68,55	8,24	68,57	8,57
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ***	62,3	87—90/1,5	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0,9865	1,4628	43,03	42,94	69,79	8,78	70,13	9,09
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ****	62,7	120—121/7	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,9998	1,4663	46,94	47,58	71,58	9,88	71,42	9,52

\* Получено ранее [7а].

\*\* По литературным данным: т. кип. 83—84°/7 мм;  $d_4^{20}$  1,020;  $n_D^{20}$  1,4595 [7б].

\*\*\* По литературным данным т. кип. 96—99°/6 мм;  $d_4^{20}$  0,992;  $n_D^{20}$  1,4608 [7б].

\*\*\*\* По литературным данным т. кип. 109—114°/6 мм;  $d_4^{20}$  0,9748;  $n_D^{20}$  1,4600 [7б].

Триптамыды  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляных кислот (IV). Раствор 8 г (0,05 моля) триптамина в 250 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после чего прибавлялось 0,05 моля эноллактона (III) и смесь кипятилась 1—1,5 часа. При охлаждении бензольного раствора обычно осаждалась часть кристаллического триптамида (IV). После фильтрования часть фильтрата отгонялась под уменьшенным давлением (водоструйный насос), и из остатка осаждалась основная часть триптамида прибавлением двойного объема петролейного эфира. Соединенный продукт промывался на фильтре 5%-ным раствором едкого натра, затем 5%-ной соляной кислотой, водой и высушивался в эксикаторе с едким кали. Выходы и константы триптамидов (IV) даны в таблице 2.

Таблица 2

IV, R=	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з					
				найдено, %			вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H*	90,0	125	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,23	7,11	9,98	70,58	7,35	10,28
CH <sub>3</sub>	61,9	111—112	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,30	7,88	9,77	71,32	7,69	9,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,6	104—105	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,69	8,30	9,67	72,00	8,00	9,33
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77,07	101—102	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,75	7,85	8,78	72,61	8,21	8,91
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56,07	94—95	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,59	8,61	8,18	73,17	8,53	8,53

\* По литературным данным т. пл. 128° [6].

*3-Алкил-4-оксо-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины (V)*. Раствор 0,05 моля триптамида (IV) в 200 мл метанола, содержащего 5 мл концентрированной соляной кислоты, кипятился с обратным холодильником в течение 3 часов, после чего отгонялось около 100 мл метанола. При охлаждении оставшегося раствора из него выпадали бесцветные кристаллы тетрациклического лактама (V). Кристаллы отфильтровывались и промывались небольшим количеством метанола. Из фильтрата при его разбавлении водой выделялась основная масса продукта реакции, слегка окрашенного в светло-розовый цвет. Выходы и константы лактамов (V) приведены в таблице 3.

Таблица 3

V, R=	Выход в %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з					
				найдено, %			вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H*	87,9	256	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	75,23	6,76	10,65	75,59	7,08	11,02
CH <sub>3</sub>	81,3	287—288	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	76,54	7,70	10,15	76,11	7,46	10,44
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,6	238—239	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	76,80	8,09	9,80	76,59	7,80	9,78
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92,9	190—191	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	77,29	8,40	9,01	77,02	8,10	9,45
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	96,1	205—206	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	77,80	8,47	9,29	77,41	8,38	9,03

\* По литературным данным т. пл. 258° [6].

*3-Алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)-хинолизины (I)*. К раствору 6,8 г (0,18 моля) алюмогидрида лития в 260 мл эфира при перемешивании частыми каплями или тонкой струей прибавлялся раствор 0,03 моля тетрациклического лактама (V) в 350 мл сухого тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы эфир рав

Таблица 4

I, R=	Выход в %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з						Хлоргидрат			Йодметилат		
				найдено, %			вычислено, %			Т. пл., °C	Cl, %		Т. пл., °C	I, %	
				С	Н	N	С	Н	N		найде-но	вычис-ляем		найде-но	вычис-ляем
H*	44,2	130—131	$C_{16}H_{20}N_2$	79,70	8,84	11,93	79,97	8,39	11,66	230	12,66	12,83	252—253	33,23	33,24
$CH_3$	51,09	122—123	$C_{17}H_{22}N_2$	80,15	8,88	11,16	80,31	8,66	11,02	273—274	12,17	12,22	248—249	32,10	32,07
$C_2H_5$	68,5	138—139	$C_{18}H_{24}N_2$	80,61	8,88	10,80	80,59	8,95	10,44	284	11,95	11,51	255—256	30,47	30,97
$C_3H_7$	66,3	127	$C_{19}H_{26}N_2$	80,45	9,09	10,02	80,85	9,22	9,92	265	11,47	11,11	259—260	30,00	29,95
$C_4H_9$	60,0	112—113	$C_{20}H_{28}N_2$	81,11	9,47	9,15	81,08	9,46	9,45	223—224	10,63	10,74	260—261	28,47	28,99

\* По литературным данным т. пл. 139° [6].

номерно кипел. После прибавления перемешиваемая смесь кипятилась 12 часов. Разложение производилось при перемешивании осторожным прибавлением 10%-ного раствора едкого натра. Жидкость сливалась с осадка, последний с помощью эфира переносился на фильтр, отжимался и несколько раз промывался эфиром. Соединенный эфирно-тетрагидрофурановый раствор сушился над едким кали и большая часть растворителя отгонялась в вакууме водоструйного насоса. Обработкой оставшегося раствора (объем 200—250 мл) эфирным раствором хлористого водорода осаждался хлоргидрат продукта восстановления, который отфильтровывался и несколько раз промывался сухим эфиром.

Свободное основание (I), полученное обработкой водного раствора хлоргидрата щелочью, растворялось в эфире. Эфирный раствор высушенный над едким кали, очищался пропусканием через колонку с окисью алюминия и растворитель выпаривался. При растирании маслообразного янтарно-желтого продукта с петролейным эфиром вещество затвердевало, образуя светло-кремовые кристаллы.

Йодметилаты оснований (II) получались в эфирной среде. Выходы и свойства оснований (I) и их солей приведены в таблице 4.

При хроматографировании в тонком слое окиси алюминия (растворитель—эфир, детекция—парами йода) все основания (I) образовывали только одно пятно.

ЯМР-спектр основания (I, R = H) был снят на спектрометре РЯ — 2302 при частоте 60 мгц с внутренним эталоном — тетраметил-силаном.

ИК-спектры оснований (I, R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) снимались в хлороформных растворах на спектрометре ИК-10 с призмой из фтористого лития.

*Определение констант ассоциации оснований (I, R = H и R = CH<sub>3</sub>).*

ИК-спектры растворов фенола и основания (I, R = H), а также фенола и основания (I, R = CH<sub>3</sub>) в тетрахлорэтилене снимались в области 3400—3650 см<sup>-1</sup>. Для каждого раствора определялась интенсивность поглощения свободного (3605 ± 5 см<sup>-1</sup>) и комплексно связанного фенола (3480 ± 5 см<sup>-1</sup>) (см. рис. 2).

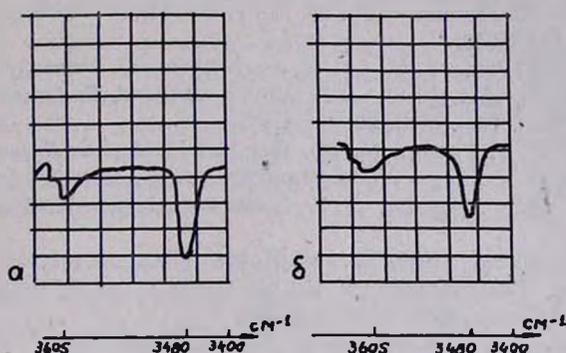


Рис. 2.

Концентрация аминов составляла 13 ммоль/литр, а фенола — 5 ммоль/литр. Расчеты, произведенные по приведенной выше, формуле, дали следующие значения  $K$ :

Для основания (I, R = H),

$$A_{\text{связ.}} - 19; A_{\text{своб.}} - 7,2; K = 12,38.$$

Для основания (I, R = CH<sub>3</sub>),

$$A_{\text{связ.}} - 13; A_{\text{своб.}} - 4,8; K = 12,23.$$

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 1 VIII 1966

### ԻՆՎՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVII. 3-ԱԼԿԻԼ-12b-ՄԵԹԻԼ-1.2.3.4.6.7.12.12b-048ԱՀԻԴՐՈՒՆԴՈՒԱ(2,3-а) ԽԻՆՈՒԻԶԻՆՆԵՐ  
Յ. Ռ. ՇԻՐՈՑԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱՎՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄՎՐՏՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐԶՅԱՆ Ե Գ. Տ. ԹԱԿՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազա ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւնն նպատակով սինթեզ-վել են (I) կառույց ունեցող մի քանի տեղակալած օկտանհիդրոինդոլա(2,3-а) խինոլիդիններ:

Այդ միացութիւններն ստացվել են  $\alpha$ -ալիլիլ- $\gamma$ -ացետիլկարագաթթուների էնոլլակտոնների հետ տրիպտամինի կոնդենսումով, զոլացող տրիպտամիդների ցիկլացումով տետրացիկլիկ լակտամների և լիթիումի ալլումահիդրիդով վերջիններիս վերականգնումով: Ստացված հիմքերի (I) տարածական կառուցը պարզված է ՄՄՌ և ԻՎ-սպեկտրների միջոցով. հաստատված է, որ C և D օղակները կազմում են տրանս-սինոլիդիդինալին սխեմա, իսկ D օղակում գտնվող  $\text{CH}_2$  և R տեղակալիչները ունեն ցիս դասավորութիւն:

#### Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Z. J. Vejdělek, M. Protiva, Chem. Listy 52, 2370 (1958); M. Protiva, M. Rajšner, V. Trčka, M. Vanacek, Z. J. Vejdělek, Experientia 15, 54 (1959); Z. J. Vejdělek, M. Rajšner, M. Protiva, Coll. 25, 245 (1960); Z. J. Vejdělek, V. Trčka, Experientia 15, 215 (1959).
2. G. A. Stein, M. Sietzinger, H. Arnold, D. Reinhold, W. Geines, K. Pflister, J. Am. Chem. Soc. 78, 1514 (1958); J. H. Moyer, R. Ford, E. Dennis, C. A. Handley, Proc. Soc. Expt. Biol. Med. 90, 402 (1955).
3. A. Spinks, E. H. P. Young, Nature, 181, 1397 (1958); G. E. Lee, W. R. Wragg, S. J. Corne, N. D. Edge, H. W. Reading, Nature, 181, 1717 (1958).
4. Ա. Գ. Երջյան, Ջ. Գ. Ասոյան, Գ. Կ. Կատեոսյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՍՍՐ, ՄՈ, 16, 87 (1963).
5. Փատ. ՄՄՂ 3.120.538 (1964); Մ. Ա. 61, 5655 (1964); 3.151.116 (1964); Մ. Ա. 61, 16080 (1964); Գոլլանդսկի փատ. 109.512 (1964); Մ. Ա. 62, 10438 (1965).
6. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 2463 (1964).
7. a) D. Vorländer, A. Knötzsch, Lieb. Ann. 294, 319 (1897); 6) Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Կ. Կատեոսյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՍՍՐ, ՄՈ, 18, 121 (1965); Մ. Գ. Զալինյան, Յ. Ա. Արտյոյան, Ք. Օ. Կոչյան, Օ. Ա. Տարկիսյան, Մ. Կ. Կատեոսյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՍՍՐ, ՄՈ, 18, 600 (1965).
8. Գ. Եկեր, Վեդենիե վա էլեկտրոննյու տեորիյու օրգանիչեսկի ռեակցիյ, «Միր», Մոսկա, 1965, ժր. 249.
9. Ա. Ք. Երեմյեւ, Յ. Մ. Փոտալօւ, Օսնօւ ստերեօքիմի, «Միմյա», Մոսկա—Լենինգրադ, 1964, ժր. 350.
10. J. V. Hester, J. Org. Chem. 29, 2864 (1964).
11. J. H. Supple, D. A. Nelson, R. E. Lyle, Tetrahedron Letters, 24, 1645 (1963).
12. F. Bohlmann, Chem. Ber. 91, 2157 (1958).
13. H. S. Aaron, Chem. and Ind. 1965, 1338.
14. H. Zinnes, R. A. Comes, J. Shavel, J. Org. Chem. 30, 105 (1965).
15. G. van Binst, J. C. Nouis, R. H. Martin, Tetrahedron Letters 51, 4609 (1965).
16. Ա. Լ. Մնճօյան, Գ. Կ. Կատեոսյան, Մ. Ք. Էքմեկճյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՍՍՐ, ՄՈ, 10, 291 (1957); Ա. Լ. Մնճօյան, Գ. Կ. Կատեոսյան, Ա. Գ. Երջյան, Մ. Ք. Էքմեկճյան, Իզվ. ԱրմՍՍՐ, ՄՈ, 11, 127 (1958).