

Неожиданное направление реакции гидразино-1,3,5-триазинов с муравьиной кислотой. Синтез (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов

Владимир В. Бахарев^{1*}, Виктор Е. Парфенов¹, Ирина В. Ульянкина¹, Анна В. Заводская¹, Александр А. Гидаспов¹, Павел А. Слепухин^{2,3}

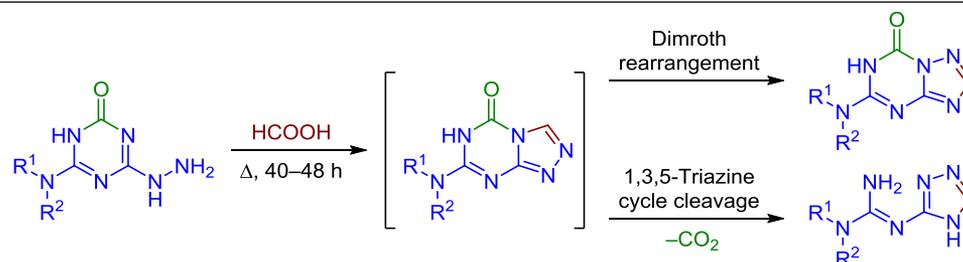
¹ Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100, Россия; e-mail: knilsstu@gmail.com

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20, Екатеринбург 620219, Россия e-mail: slerpukhin@ios.uran.ru

³ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия

Поступило 11.10.2015

Принято 3.12.2015



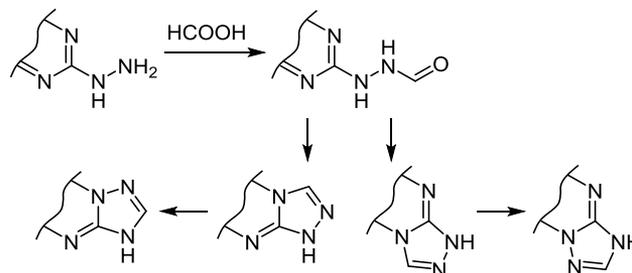
Обнаружено новое направление реакции 6-аминозамещенных 4-гидразино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов с муравьиной кислотой, приводящее к образованию, наряду с ожидаемыми 5-аминозамещенными 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-онами, *N*-замещенных (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов в результате раскрытия цикла триазина и последующего декарбоксилирования одного из интермедиатов перегруппировки Димрота. Обнаруженная реакция представляет интерес в качестве нового метода синтеза *N*-замещенных (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов.

Ключевые слова: азотистые гетероциклы, 1,2,4-триазолилгуанидины, 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-оны, перегруппировка Димрота, раскрытие цикла 1,3,5-триазина.

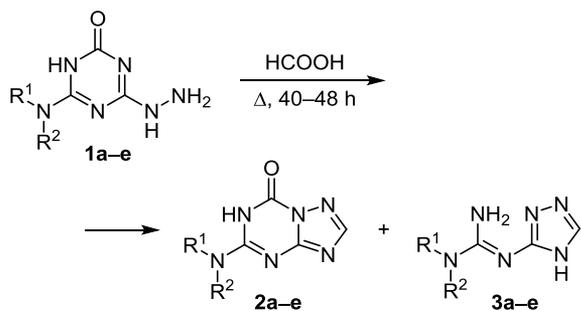
Реакция гидразиноазинов с муравьиной кислотой достаточно давно и успешно используется для синтеза аннелированных 1,2,4-триазолоазинов.¹ Реакция протекает через промежуточное образование *N*-формилгидразинов, которые в некоторых случаях могут быть препаративно выделены. В большинстве случаев замыкание цикла 1,2,4-триазола под действием муравьиной кислоты сопровождается перегруппировкой Димрота (схема 1).² Одновременно с этим возможна реализация различных направлений циклизации при наличии альтернативных путей.^{1а}

Примечательно, что механизм перегруппировки Димрота включает раскрытие и последующее замыкание не цикла 1,2,4-триазола, а аннелированного с ним цикла азина.³ Таким образом, реакция гидразиноазинов с муравьиной кислотой может служить удобным методом синтеза широкого круга 1,2,4-триазолоаннелированных гетероциклов.

Схема 1



Ранее в реакции 6-аминозамещенных 4-гидразино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов **1a–e** с ортомуравьиным эфиром нами были получены 5-аминозамещенные 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-оны **2a–e**.⁴ Изучая альтернативные методы синтеза 1,2,4-триазоло-1,3,5-триазинов, мы исследовали реакцию 6-аминозамещенных 4-гидразино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов с муравьиной кислотой.

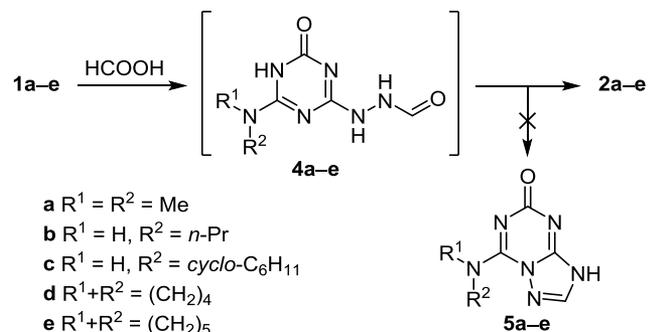
Таблица 1. Выходы 1,2,4-триазоло[1,3,5]триазинов **2a–e** и гуанидинов **3a–e** в реакции гидразинов **1a–e** с муравьиной кислотой различной концентрации

Продукт	R ¹	R ²	Концентрация муравьиной кислоты, %				
			100	90	80	70	60
2a	Me	Me	50	20	14	5	–
3a			45	72	82	89	92
2b	H	<i>n</i> -Pr	69	30	–	*	*
3b			25	62	93	*	*
2c	H	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	52	30	20	5	–
3c			39	58	68	88	93
2d		(CH ₂) ₄	65	10	–	*	*
3d			29	82	90	*	*
2e		(CH ₂) ₅	68	43	6	–	*
3e			23	51	82	94	*

* Эксперименты не проводились.

Реакцию проводили кипячением гидразинов **1a–e** в избытке 100% муравьиной кислоты. После удаления муравьиной кислоты и обработки остатка водой с выходами 50–69% были выделены 5-аминозамещенные 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-оны **2a–e** (табл. 1).

ИК спектры, а также спектры ЯМР ¹H, ¹³C полученных продуктов **2a–e** оказались идентичны соответствующим спектрам 5-аминозамещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазинов, синтезированных ранее реакцией гидразинопроводных **1a–e** с ортомуравьиным эфиром (выходы 76–94%).⁴ В условиях реакции с муравьиной кислотой 7-аминозамещенные 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-5-оны **5a–e** не образовывались, то есть замыкание цикла 1,2,4-триазола протекало исключительно по атому азота N-1 триазинового цикла (схема 2). Кроме того, в продуктах реакции отсутствовали промежуточные формилгидразино-1,3,5-триазины **4a–e**.

Схема 2

Относительно низкие выходы продуктов реакции **2a–e** (в некоторых случаях около 50%) можно объяснить образованием водорастворимых соединений, которые удаляются при обработке реакционной смеси водой. Такими соединениями могут быть муравьинокислые соли исходных гидразинопроводных **1a–e**, промежуточных формилгидразинов **4a–e** или конечных продуктов реакции **2a–e**.

Действительно, доведение pH промывной воды до 9 раствором аммиака приводило к осаждению кристаллических продуктов. Однако анализ данных спектров ИК, ЯМР ¹H, ¹³C и ¹H-¹³C НМВС выделенных из водной фазы продуктов, а также анализ данных РСА продукта подщелачивания водорастворимого вещества, полученного в синтезе соединения **2a**, позволили установить, что вторым продуктом реакции являются *N*-замещенные (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидины **3a–e** (табл. 1).

В спектрах ЯМР ¹H *N*-замещенных (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов **3a–e** наблюдаются сигналы протонов аминогруппы при 7.06–7.81 м. д. в виде уширенного синглета, а также протонов цикла 1,2,4-триазола при 7.50–7.53 м. д. (CH) и 12.32–12.42 м. д. (NH). В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3a–e** присутствуют три слабopольных сигнала: два сигнала атомов углерода цикла 1,2,4-триазола при 147.6–147.8 м. д. (C-5) и 159.7–159.9 м. д. (C-3), а также сигнал гуанидинового атома углерода при 155.1–157.1 м. д.

По данным РСА молекула соединения **3a** плоская в пределах 0.1 Å (за исключением атомов водорода метильных групп). Длины связей и валентные углы указывают на сильное сопряжение в молекуле. Длины всех связей C(*sp*²)–N находятся в пределах 1.35(2) Å, связи C(*sp*³)–N имеют длину 1.45(5) Å, что типично для сопряженных π-систем. В частности, различия в длинах связи между формально одинарной и двойной связями в иминогруппе C(4)=N(4)–C(3)_{Het} составляют менее 0.03 Å и находятся в хорошем согласии как с длинами связи гетероциклического фрагмента, так и расстоянием C(4)–N(5)H₂ в аминогруппе. Группа NH₂ располагается в *cis*-позиции по отношению к гетероциклу. Эта конфигурация дополнительно стабилизирована посредством внутримолекулярной водородной связи NH⋯N с расстоянием N(5)⋯N(3) 2.674(2) Å (рис. 1).

Возможны два пути образования (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов **3**. Первый – это индуцируемая водой

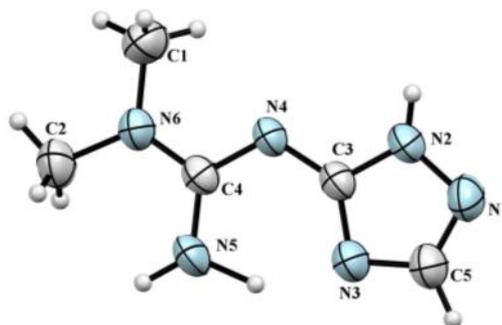
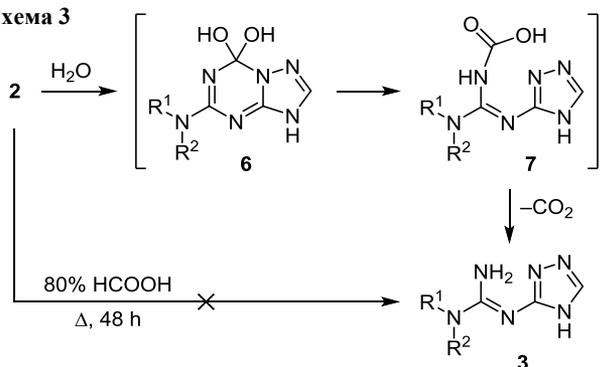
**Рисунок 1.** Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Схема 3



трансформация 5-аминозамещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]-[1,3,5]триазин-7-онов **2** (схема 3). Присоединение воды по карбонильной группе соединений **2** приводит к геминальным диолам **6**, которые превращаются в карбаминные кислоты **7**. Кислоты **7** в условиях реакции неустойчивы и в результате декарбоксилирования образуют гуанидины **3**.

Описано несколько подобных реакций раскрытия цикла азина под действием воды с последующим декарбоксилированием образующейся карбаминной кислоты в конденсированных 1,2,4-триазолоазидах,⁵ в том числе на примере имидазо[1,5-*a*][1,3,5]триазинонов.⁶ Для проверки этого предположения была предпринята попытка гидролиза 5-пропиламино-1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7(6*H*)-она (**2b**) в кипящей 80% водной муравьиной кислоте. Однако даже после 48 ч кипячения исходное соединение **2b** не претерпело никаких изменений и было количественно выделено из реакционной смеси.

Вторым возможным путем образования гуанидинов **3** является декарбоксилирование одного из промежуточных продуктов перегруппировки Димрота – карбаминных кислот **7** (схема 4).

Присоединение муравьиной кислоты по карбонильной группе соединений **8** и последующее раскрытие цикла 1,3,5-триазина приводит к образованию смешанных ангидридов муравьиной и карбаминной кислот **11**, которые, вероятно, более стабильны в условиях реакции по сравнению с карбаминными кислотами **7**. После разворота линейного фрагмента и элиминирования муравьиной кислоты соединения **11'** образуют продукт перегруппировки Димрота – 5-аминозамещен-

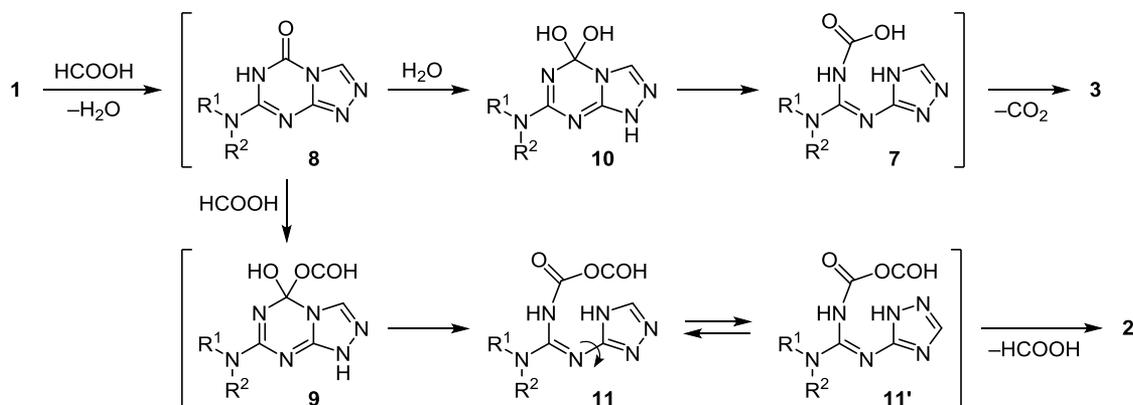
ные 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-оны **2**. В ходе реакции гидразинов **1** с муравьиной кислотой образуется 2 моль воды, которая в ходе последующей перегруппировки Димрота может конкурировать с муравьиной кислотой. Конкурентное присоединение воды по карбонильной группе соединений **8** и последующее раскрытие цикла 1,3,5-триазина приводит к карбаминным кислотам **7**, которые декарбоксилируются, давая *N*-замещенные гуанидины **3**. Присоединение воды является доминирующим в конкурирующей реакции, так как молярное соотношение воды и муравьиной кислоты в реакционной смеси составляет примерно 1:20, а соотношение выходов соединений **2** и **3** колеблется от 3:1 до 1:1 (табл. 1, выходы в 100% муравьиной кислоте).

Для проверки второго предположения мы провели реакцию соединений **1a–e** в избытке муравьиной кислоты различной концентрации (от 90 до 60%), то есть последовательно увеличивая концентрацию воды (табл. 1). Добавление в реакционную смесь до 40% воды не препятствует реакции формилирования и последующего формирования 1,2,4-триазольного цикла, однако полностью ингибирует присоединение муравьиной кислоты по двойной связи карбонильной группы. В результате единственным реагентом, инициирующим перегруппировку Димрота, становится вода, а единственными продуктами реакции – *N*-замещенные (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидины **3a–e**.

Таким образом, для образования *N*-замещенных (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов необходимо соблюдение двух условий: первое – наличие в образующейся молекуле карбонильной группы, второе – присутствие воды в реакционной смеси. Так, в безводных условиях даже при наличии в молекуле карбонильной группы перегруппировка Димрота протекает без каких-либо осложнений и с высоким выходом.⁷ С другой стороны, при отсутствии в молекуле 1,2,4-триазолоазинов карбонильной группы перегруппировка Димрота успешно протекает в водной среде в присутствии как кислот, так и оснований.³

Обнаруженное направление взаимодействия 4-аминозамещенных 6-гидразино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов с разбавленной муравьиной кислотой позволяет достаточно просто синтезировать *N*-замещенные (4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидины.

Схема 4



Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на ИК фурье-спектрофотометре Avatar 360ESP с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM ECH-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Eurovector EA 3000. Температуры плавления определены на приборе Gallenkamp и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистой полученной соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (визуализация хроматограмм УФ облучением при 254 нм).

Синтез 5-аминозамещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]-[1,3,5]триазин-7-онов 2а-е и N-замещенных (4H-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидинов 3а-е (общая методика). Суспензию 10 ммоль 4-аминозамещенного 6-гидразино-1,3,5-триазин-2(1H)-она 1а-е в 14 мл НСООН заданной концентрации перемешивают при кипячении в течение 40–48 ч. Реакционную смесь упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют 50 мл H_2O и перемешивают в течение 15 мин. Кристаллический осадок 5-аминозамещенного 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]-триазин-7-она 2а-е отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе, затем перекристаллизовывают из 70% EtOH. Промывную воду упаривают при пониженном давлении, остаток промывают 10 мл ацетона, растворяют в 10 мл H_2O и подщелачивают водным аммиаком до pH 8–9. Выпавший осадок N-замещенного (4H-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидина 3а-е отфильтровывают и сушат на воздухе. Полученные соединения 2а-е по спектральным характеристикам идентичны продуктам, полученным ранее.⁴

N,N-Диметил-N'-(4H-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидин (3а). Белые кристаллы, т. пл. 238–240 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3322, 3176, 3050, 2915, 2794, 2713, 1637, 1558, 1500, 1427, 1409, 1305, 1270, 1201, 1103, 1056, 973, 889, 844, 813, 796, 752, 734. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.94 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 7.53 (1H, с, Н-5 триазол); 7.70 (2H, уш. с, NH_2); 12.35 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 36.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 147.7 (С-5 триазол); 157.1 (С гуанидин); 159.7 (С-3 триазол). Найдено, %: С 39.12; Н 6.71; N 54.17. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 38.95; Н 6.54; N 54.51.

N-Пропил-N'-(4H-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидин (3б). Белые кристаллы, т. пл. 145–147 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3338, 3166, 3064, 2964, 2931, 2890, 1677, 1591, 1564, 1488, 1479, 1454, 1365, 1303, 1265, 1209, 1143, 1106, 1079, 1031, 962, 879, 821, 784, 729. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88 (3H, т, *J* = 7.4, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 1.48 (2H, секстет, *J* = 7.4, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 3.11 (2H, к, *J* = 6.8, NHCH_2); 6.45 (1H, уш. с, NHCH_2); 7.07 (2H, уш. с, NH_2); 7.50 (1H, с, Н-5 триазол); 12.32 (1H, уш. с, NH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.4 ($(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 22.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 42.2 (NHCH_2); 147.8 (С-5 триазол); 156.6 (С гуанидин); 159.8 (С-3 триазол). Найдено, %: С 42.67; Н 7.34; N 49.99. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 42.85; Н 7.19; N 49.96.

N-Циклогексил-N'-(4H-1,2,4-триазол-3-ил)гуанидин (3с). Белые кристаллы, т. пл. 268–270 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3286, 3265, 3160, 3103, 2929, 2852, 1633, 1556, 1519, 1450, 1348, 1307, 1261, 1201, 1147, 1081, 1043, 972, 889, 804, 746. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.05–1.38 (5H, м), 1.46–1.59 (1H, м), 1.59–1.75 (2H, м) и 1.76–1.94 (2H, м, цикло- C_6H_{11}); 3.59 (1H, уш. с, NHCH_2 цикло- C_6H_{11}); 6.38 (1H, уш. с, NHCH_2); 7.06 (2H, уш. с, NH_2); 7.52 (1H, с, Н-5 триазол); 12.39 (1H, уш. с, NH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.5 (CH_2); 25.3 (CH_2); 33.0 (CH_2); 48.3 (NHCH_2 цикло- C_6H_{11}); 147.7 (С-5 триазол); 155.7 (С гуанидин); 159.9 (С-3 триазол). Найдено, %: С 52.06; Н 7.88; N 40.06. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 51.90; Н 7.74; N 40.35.

N-(4H-1,2,4-Триазол-3-ил)пирролидино-1-карбоксамидин (3д). Белые кристаллы, т. пл. 166–168 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3328, 3178, 2973, 2879, 2796, 2709, 1633, 1546, 1502, 1461, 1403, 1355, 1299, 1267, 1218, 1099, 1078, 1006, 972, 879, 835, 756. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.84 (4H, д. т, *J* = 6.1, *J* = 3.2, 3,4- CH_2 пирролидин); 3.35 (4H, т, *J* = 6.0, 2,5- CH_2 пирролидин); 7.51 (1H, с, Н-5 триазол); 7.59 (2H, уш. с, NH_2); 12.42 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.0 (3,4- CH_2 пирролидин); 46.1 (2,5- CH_2 пирролидин); 147.6 (С-5 триазол); 155.1 (С гуанидин); 159.8 (С-3 триазол). Найдено, %: С 46.52; Н 6.54; N 46.94. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 46.65; Н 6.71; N 46.63.

N-(4H-1,2,4-Триазол-3-ил)пиперидино-1-карбоксамидин (3е). Белые кристаллы, т. пл. 169–171 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3326, 3178, 3054, 2995, 2937, 2923, 2850, 1637, 1556, 1525, 1504, 1463, 1442, 1386, 1353, 1295, 1265, 1203, 1106, 1079, 1068, 1016, 973, 881, 858, 831, 756, 734. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.46 (4H, кв, *J* = 5.8, *J* = 5.0, 4,5- CH_2 пиперидин); 1.57 (2H, д. т, *J* = 10.4, *J* = 5.4, 3- CH_2 пиперидин); 3.41–3.52 (4H, м, 2,6- CH_2 пиперидин); 7.53 (1H, с, Н-5 триазол); 7.81 (2H, уш. с, NH_2); 12.34 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.1 (CH_2); 25.3 (CH_2); 44.9 (2,6- CH_2 пиперидин); 147.7 (С-5 триазол); 156.0 (С гуанидин); 159.7 (С-3 триазол). Найдено, %: С 49.35; Н 7.42; N 43.23. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 49.47; Н 7.26; N 43.27.

Гидролиз 5-диметиламино-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]-[1,3,5]триазин-7-она (2а). Суспензию 1.8 г (10 ммоль) соединения 2а в 14 мл 80% НСООН перемешивают при кипячении в течение 48 ч. Реакционную смесь упаривают при пониженном давлении. К остатку добавляют 50 мл H_2O и перемешивают в течение 15 мин. Кристаллический осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. В результате выделяют 1.73 г (96%) исходного соединения 2а.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3а. Кристаллы соединения 3а, пригодные для РСА, получены из MeOH упариванием. Рентгеноструктурные исследования монокристалла соединения 3а проведены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Xcalibur S, используя $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение.

Сбор данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки осуществлены с использованием программы CrysAlis CCD,⁸ обработка дифракционных

данных проведена с использованием программы CrysAlis RED.⁸ Структура расшифрована прямым методом с использованием программного пакета SHELXL,⁹ уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Графические изображения молекулы в кристалле выполнены с использованием программы Mercury.¹⁰ Полные рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1438751).

Файл сопроводительной информации, содержащий методики синтезов, спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^1H - ^{13}C НМВС соединений **3a–e**, а также кристаллографические данные соединения **3a**, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения проектной части государственного задания Самарскому государственному техническому университету (проект № 4.813.2014/К).

Список литературы

- (a) Gizatullina, É. M.; Kartsev, V. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, 29, 1369. [*Химия гетероцикл. соединений* **1993**, 1614.] (b) Marckwald, W.; Meyer, E. *Chem. Ber.* **1900**, 33, 1885. (c) Babichev, F. S.; Kovtunenkov, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1977**, 13, 117. [*Химия гетероцикл. соединений* **1977**, 147.]
- (a) Allen, C. F. H.; Beilfuss, H. R.; Burness, D. M.; Reynolds, G. A.; Tinker, J. F.; VanAllan, J. A. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 787. (b) Allen, C. F. H.; Beilfuss, H. R.; Burness, D. M.; Reynolds, G. A.; Tinker, J. F.; VanAllan, J. A. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 793. (c) Shirakawa, K. *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1959**, 79, 903. (d) Makisumi, Y.; Kano, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1959**, 7, 907. (e) Paudler, W. W.; Helmick, L. S. *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, 3, 269.
- Ashry, E. S. H. E.; Kilany, Y. E.; Rashed, N.; Assafir, H. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1999**, 75, 79.
- Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Ul'yankina, I. V.; Zavodskaya, A. V.; Selezneva, E. V.; Gidasov, A. A.; Eltsov, O. S.; Slepukhin, P. A. *Tetrahedron* **2014**, 70, 6825.
- (a) Rusinov, V. L.; Ulomskii, E. N.; Aleksandrov, G. G.; Parshin, V. E.; Chupakhin, O. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, 27, 561. [*Химия гетероцикл. соединений* **1991**, 700.] (b) Baig, G. U.; Stevens, M. F. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 665. (c) Kappe, T.; Roschger, P.; Färber, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 30, 1267. (d) Rusinov, V. L.; Ulomskii, E. N.; Kozhevnikov, D. N.; Chupakhin, O. N.; Aleksandrov, G. G. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, 32, 738. [*Журн. орган. химии* **1996**, 32, 770.] (e) Orihuela, S.; Sánchez, M. P.; Quirós, M.; Molina, J.; Faure, R. *J. Mol. Struct.* **1997**, 415, 285. (f) Schroeter, G.; Finck, E. *Chem. Ber.* **1938**, 71, 671.
- Golankiewicz, B.; Januszczuk, P.; Zeidler, J.; Popenda, M. *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2004**, 23, 127.
- Balicki, R. *Pol. J. Chem.* **1983**, 57, 1219.
- Oxford Diffraction (2006). CrysAlis CCD (Version 1.171.29.9) and CrysAlis RED (Version 1.171.29.9). Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466.