

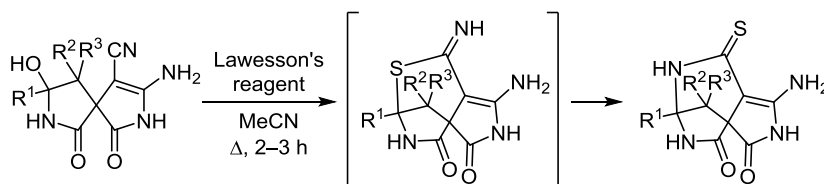
## Иминотиолактон-тиолактаманная перегруппировка в синтезе 4-амино-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло-[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дионов

Сергей В. Федосеев<sup>1\*</sup>, Михаил Ю. Беликов<sup>1</sup>,  
Олег В. Ершов<sup>1</sup>, Виктор А. Тафеенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,  
Московский пр., 15, Чебоксары 428015, Россия; e-mail: sergey.fedosseev88@gmail.com

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия; e-mail: tafeenko-victor@yandex.ru

Поступило 18.07.2017  
Принято 28.08.2017

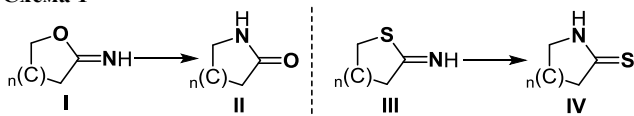


Взаимодействие 4-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дизаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов с реагентом Лавессона в результате реализации иминотиолактон-тиолактаманной перегруппировки приводит к образованию 4-амино-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дионов.

**Ключевые слова:** иминотиолактон, реагент Лавессона, серосодержащие гетероциклы, спирогетероциклы, тиолактаман, перегруппировка.

Исследование перегруппировок органических соединений является актуальным вопросом органического синтеза, так как их использование позволяет синтезировать труднодоступные гетероциклические структуры с практически полезными свойствами.<sup>1–6</sup> Одним из вариантов подобных превращений является иминолактон-лактаманная перегруппировка, в ходе которой производные иминофурана **I** переходят в производные пиррола **II** за счет миграции эндоциклического атома кислорода в экзоциклическое положение (схема 1). Использование данного процесса позволяет синтезировать различные гетероциклические соединения, в том числе конденсированные.<sup>7–14</sup>

Схема 1

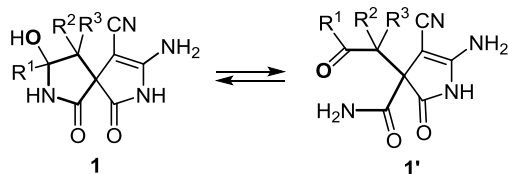


Объектом исследования в данной работе является иминотиолактон-тиолактаманная перегруппировка, которая позволяет перестраивать иминомзамещенные серосодержащие гетероциклы в тиозамещенные азаетероциклы. Такая перегруппировка – переход структур **III** в произ-

водные **IV** – в литературе описана лишь на единичных примерах.<sup>15–18</sup> Исходя из литературных данных следует, что потенциал иминотиолактон-тиолактаманной перегруппировки в синтезе сложно построенных тиозамещенных гетероциклов раскрыт недостаточно. Изучение перегруппировки структур **III** в структуры **IV** также представляет практический интерес, поскольку серосодержащий фрагмент **IV** является частью многих биологически активных соединений.<sup>19–22</sup> В частности, соединения с тиолактаманным фрагментом действуют как агонисты рецепторов подтипа EP4,<sup>19</sup> как ингибиторы активности TNF- $\alpha$ ,<sup>20</sup> в качестве противоопухолевого агента,<sup>21</sup> как сильные и селективные антагонисты адренергических рецепторов  $\alpha$ -1A.<sup>22</sup>

Для демонстрации возможности реализации иминотиолактон-тиолактаманной перегруппировки на примере сложно построенных гетероциклов нами были использованы 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дизаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилы **1** (схема 2), синтез которых из 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов и водного раствора NaOH описан ранее.<sup>23</sup> Соединения **1** за счет наличия гидроксилактаманного фрагмента способны к кольчато-цепной таутомерии с образованием 5-амино-2-оксо-3-(2-оксоалкил)-4-циано-2,3-дигидро-1H-

Схема 2

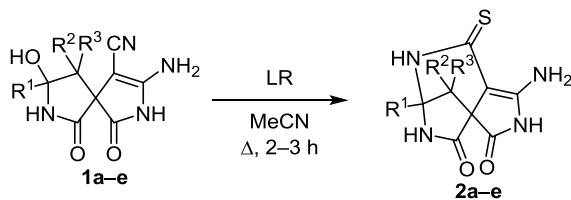


пиррол-3-карбоксамидов **1'**, содержащих в структуре кетонный фрагмент.<sup>24,25</sup>

Для реализации иминотиолактон-тиолактонной перегруппировки нами была осуществлена попытка замены кетонного фрагмента структур **1'** на тиокетонный с использованием реагента Лавессона (LR, 2,4-бис-(4-метоксифенил)-1,3,2,4-дифосфэтан-2,4-дитиона) в качестве тионирующего агента. Как известно, данный реагент широко применяется для трансформации карбонильной группы в тиокарбонильную.<sup>26</sup> Обнаружено, что при взаимодействии 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дизаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов **1** с LR при кипячении в ацетонитриле образуются 4-амино-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0]<sup>1,5</sup>ундец-4-ен-2,10-дионы **2a–e** с выходами 79–92% (схема 3, табл. 1). Структура соединений **2a–e** подтверждена данными ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристалла соединения **2a** (рис. 1). Полученные соединения **2a–e** являются представителями редкой триазатрициклоундекановой спироконденсированной гетероциклической системы, упоминания о которой в литературе единичны.<sup>27,28</sup>

В ИК спектрах соединений **2a–e** присутствуют характерные для карбонильной группы полосы поглощения в интервалах 1688–1701 и 1732–1738 см<sup>-1</sup>, а также полосы валентных колебаний фрагментов NH в интервалах 3235–3286 и 3324–3333 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a–e** присутствуют сигналы протона NH дигидропиррольного цикла при 10.71–10.87 м. д., уширенный сигнал протона NH пирроли-

Схема 3

Таблица 1. Строение и выходы соединений **2a–e**

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %
<b>2a</b>	Me	Me	H	89
<b>2b</b>	Me	Me	Me	92
<b>2c</b>	Me	Et	H	87
<b>2d</b>	Me	<i>n</i> -Pr	H	85
<b>2e</b>	Ph	Me	H	79

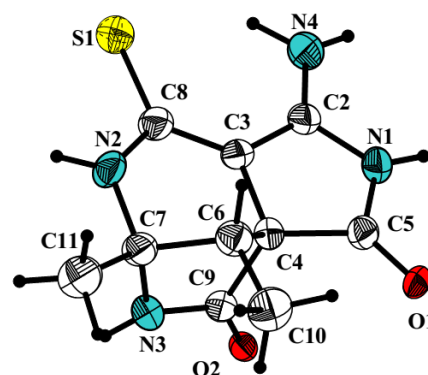


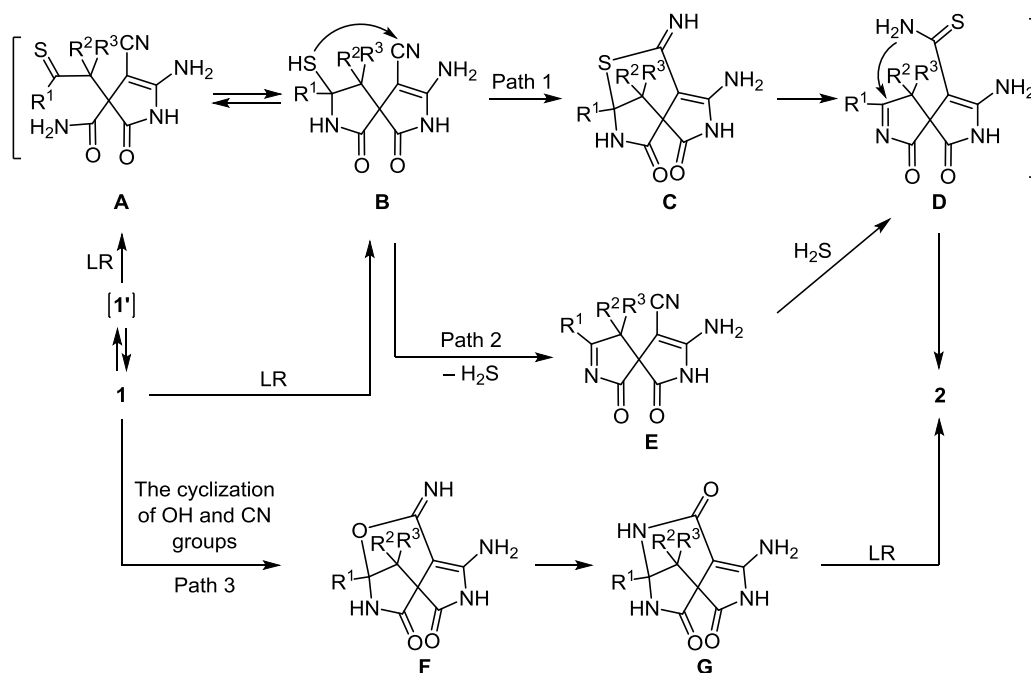
Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

динового цикла при 8.86–9.04 м. д., сигналы протонов аминогруппы при 8.48–8.70 и 8.61–9.17 м. д., уширенный сигнал протона NH пирролидинового цикла при 7.69–8.22 м. д. и сигналы водородных атомов в интервале 0.63–2.58 м. д., характерные для алкильных заместителей. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **2a–e** присутствуют сигналы углеродов тиокарбонильной группы при 176.2–176.8 м. д., а также карбонильных групп дигидропиррольного и тетрагидропиррольного циклов в области 170.7–173.3 м. д. Для масс-спектров характерно наличие пиков молекулярных ионов с интенсивностью 1–31%, а также ионов [M–NCS]<sup>+</sup> с интенсивностью 34–100%. Важно отметить, что у соединений **2a,c–e** асимметрические атомы углерода, однако, согласно данным спектроскопии ЯМР, наблюдается образование только одного диастереомера.

Исходя из строения гетероциклов **2a–e** можно предположить несколько возможных путей их образования (схема 4). Согласно первому пути, образование соединений **2** начинается с атаки LR по карбонильной группе линейной формы **1'** с промежуточным образованием тиокетона **A**. Далее происходит атака амидной группы на тиокетонный фрагмент с образованием тиола **B**. Дальнейшая внутримолекулярная гетероциклизация атакой меркаптогруппы на цианогруппу приводит к образованию иминотиолактона **C**. Последующая иминотиолактон-тиолактонная перегруппировка, протекающая через образование тиамида **D**, завершает процесс образования соединений **2**. Отметим, что в случае реализации пути 1 формирование промежуточной иминотиолактонной структуры **C** происходит за счет циклизации между меркапто- и цианогруппами, находящимися при различных пиррольных циклах 2,7-дизаспиро[4.4]-ноновой спиросистемы, что обеспечивает возможность образования сложно построенных гетероциклов **2** (схема 4). Образование интермедиата **B** также возможно непосредственно из спирициклической формы **1** действием LR на группу OH.<sup>26</sup>

Согласно второму пути образования соединений **2a–e**, происходит отщепление молекулы H<sub>2</sub>S от тиола **B**, приводящее к промежуточной структуре **E**. В этом

Схема 4



случае образование тиамида **D** возможно путем прямого присоединения молекулы сероводорода к группе CN нитрила **E**. Дальнейшая атака фрагмента NH<sub>2</sub> амидной группы по двойной связи приводит к соединениям **2**.

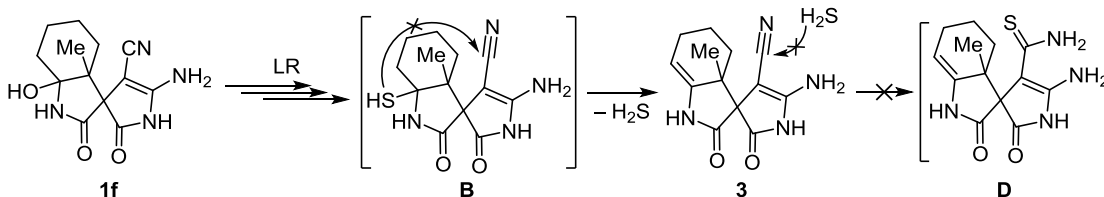
Третий путь предполагает первоначальную внутримолекулярную циклизацию групп OH и CN исходных спиранов **1** с образованием иминолактона **F** и его перегруппировку до лактама **G**. Формирование соединений **2** осуществляется тионированием лактама **G** действием LR. Отметим, что ранее нами описывалось существование близких аналогов структур **G**, формирование которых происходит в щелочной среде, как предполагается, через промежуточное образование схожих с соединениями **1** гидроксиллактонов.<sup>27</sup> Однако попытки превратить спираны **1** в структуры **F** и **G** действием водного раствора NaOH не увенчались успехом. Вместо этого было выделено исходное соединение **1**. Данный факт свидетельствует о малой вероятности реализации пути 3 при образовании соединений **2**.

Подтверждением образования соединений **2** через протекание иминотиолактон-тиолактаманной перегруппировки по пути 1 является тот факт, что при взаимодействии спирана **1f** с LR в аналогичных условиях структуры **2** не образуются. В этом случае с выходом 90% был выделен 5'-амино-3α-метил-2,2'-диоксо-1,1',2,2',3α,4,5,6-октагидроспиро[индол-3,3'-пиррол]-4'-карбонитрил (**3**) (схема 5). Соединение **3** является структурным аналогом интермедиата **E** (схема 4),

отличающимся только положением кратной связи. В этом случае, по-видимому, циклизация атакой тиольного фрагмента на группу CN в интермедиате **B** не реализуется из-за их неблагоприятного пространственного расположения. Следствием этого является дальнейшее протекание процесса в другом направлении, а именно происходит отщепление молекулы H<sub>2</sub>S с образованием двойной связи в циклогексановом фрагменте соединения **3**. Дальнейшее нагревание реакционной смеси не приводит к превращению карбонитрила **3**, что свидетельствует в пользу образования интермедиата **D** через иминотиолактон **C**, а не за счет прямого присоединения молекулы H<sub>2</sub>S к карбонитрильной функции структуры **E** (схема 4).

Строение соединения **3** подтверждено данными ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии. Отличительной особенностью ИК спектра соединения **3** является наличие интенсивной полосы поглощения валентных колебаний группы C≡N при 2190 см<sup>-1</sup>. Кроме этого, в ИК спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильных групп, при 1691 и 1731 см<sup>-1</sup>, а также связи N–H пиррольного цикла при 3287 и 3421 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют сигналы протона NH дигидропиррольного цикла при 10.15 м. д., протона NH пирролидинового цикла при 9.94 м. д., водородных атомов аминогруппы при 7.04 м. д. и протонов алкильных заместителей при 1.31–4.77 м. д. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C

Схема 5



карбонитрила **3**, в отличие от спектров соединений **2**, отсутствует сигнал углерода тиокарбонильной группы и присутствует сигнал атома С цианогруппы при 117.6 м. д. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с интенсивностью 13%.

Таким образом, на примере превращений 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-диазаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов в 4-амино-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дионы под действием реагента Лавессона продемонстрирована возможность использования редкой имиотиолактон-тиолактонной перегруппировки в синтезе труднодоступных производных серосодержащих спироконденсированных азгетероциклов. Полученные трициклические соединения являются представителями малоисследованной триазатрициклоундекановой спироконденсированной гетероциклической системы.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (500 и 126 МГц соответственно) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе vario MICRO cube. Температуры плавления определены на приборе OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (проявление в УФ свете, парами иода или термическим разложением).

Известные соединения **1a–f** получены по литературной методике.<sup>23</sup>

**Получение 4-амино-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дионов 2a–e и 5'-амино-3a-метил-2,2'-диоксо-1,1',2,2',3a,4,5,6-октагидроспиро[индол-3,3'-пиррол]-4'-карбонитрила (3)** (общая методика). К суспензии 1 ммоль соответствующего 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-диазаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрила **1a–f** в 3 мл ацетонитрила добавляют 404 мг (1 ммоль) реактива Лавессона. Полученную смесь кипятят в течение 2–3 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают горячим бензолом (3 × 2 мл) и горячим ацетоном (3 × 2 мл). Сушат в вакуум-эксикаторе над СаСl<sub>2</sub> до постоянной массы.

**4-Амино-8,11-диметил-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дион (2a)**. Выход 224 мг (89%), светло-серый порошок, т. пл. 252–253 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3326 (NH), 3235 (NH), 1737 (C=O), 1692 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.05 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 6.7, СНСН<sub>3</sub>); 1.33 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 2.17 (1H, к, <sup>3</sup>*J* = 6.7, СНСН<sub>3</sub>); 7.69 (1H, уш. с, NH); 8.49 (1H, с, NH); 8.67 (1H, с, NH); 8.86 (1H, уш. с, NH); 10.71 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 10.3; 18.9; 46.0; 59.2; 73.7; 89.8; 155.9; 171.2; 173.0; 176.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 252 (22) [M]<sup>+</sup>, 194 (100) [M–NCS]<sup>+</sup>. Найдено, %:

С 48.12; Н 4.64; N 22.35. С<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 47.61; Н 4.79; N 22.21.

**4-Амино-8,11,11-триметил-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дион (2b)**. Выход 245 мг (92%), светло-серый порошок, т. пл. 282–283 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3327 (NH), 3242 (NH), 1738 (C=O), 1688 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.70 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 1.17 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 1.22 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 7.76 (1H, уш. с, NH); 8.53 (1H, с, NH); 8.62 (1H, с, NH); 8.97 (1H, уш. с, NH); 10.73 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 15.6; 16.1; 18.3; 44.2; 62.2; 75.5; 87.9; 156.3; 170.7; 172.4; 176.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 266 (3) [M]<sup>+</sup>, 208 (34) [M–NCS]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 49.40; Н 5.42; N 21.19. С<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 49.61; Н 5.30; N 21.04.

**4-Амино-8-метил-6-тиоксо-11-этил-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дион (2c)**. Выход 232 мг (87%), светло-серый порошок, т. пл. 295–296 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3327 (NH), 3254 (NH), 1735 (C=O), 1698 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.91–0.95 (3H, м, СН<sub>3</sub>); 1.39 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 1.41–1.47 (1H, м, СН<sub>2</sub>); 1.77–1.83 (1H, м, СН<sub>2</sub>); 1.92–1.99 (1H, м, СН); 7.71 (1H, уш. с, NH); 8.51 (1H, с, NH); 8.69 (1H, с, NH); 8.92 (1H, уш. с, NH); 10.77 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 13.0; 17.7; 19.5; 53.2; 58.8; 74.0; 90.1; 155.8; 171.3; 173.1; 176.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 266 (31) [M]<sup>+</sup>, 208 (52) [M–58]<sup>+</sup>, 194 (100) [M–72]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 49.80; Н 5.41; N 20.87. С<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 49.61; Н 5.30; N 21.04.

**4-Амино-8-метил-11-пропил-6-тиоксо-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дион (2d)**. Выход 238 мг (85%), светло-серый порошок, т. пл. 240–241 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3324 (NH), 3247 (NH), 1732 (C=O), 1701 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.82–0.86 (3H, м, СН<sub>3</sub>); 1.31–1.36 (3H, м, 2СН<sub>2</sub>); 1.38 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 1.73–1.77 (1H, м, СН<sub>2</sub>); 1.95–1.98 (1H, м, СН); 8.22 (1H, уш. с, NH); 8.48 (1H, с, NH); 8.61 (1H, с, NH); 8.87 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.7; 19.5; 21.3; 26.9; 51.4; 58.8; 74.0; 90.1; 156.3; 171.4; 173.3; 176.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 280 (17) [M]<sup>+</sup>, 222 (41) [M–NCS]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 51.28; Н 5.89; N 19.71. С<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 51.41; Н 5.75; N 19.98.

**4-Амино-11-метил-6-тиоксо-8-фенил-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]ундец-4-ен-2,10-дион (2e)**. Выход 248 мг (79%), светло-серый порошок, т. пл. 227–228 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3330 (NH), 3286 (NH), 1734 (C=O), 1692 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.63 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 6.7, СНСН<sub>3</sub>); 2.58 (1H, к, <sup>3</sup>*J* = 6.6, СНСН<sub>3</sub>); 7.37–7.46 (5H, м, Ph); 7.87 (1H, уш. с, NH); 8.70 (1H, с, NH); 9.04 (1H, уш. с, NH); 9.17 (1H, с, NH); 10.87 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 10.9; 46.9; 59.3; 79.0; 90.3; 126.7; 128.8; 129.8; 136.1; 157.3; 172.0; 172.9; 176.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 314 (1) [M]<sup>+</sup>, 256 (94) [M–NCS]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 57.18; Н 4.61; N 17.98. С<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 57.31; Н 4.49; N 17.82.

**5'-Амино-3a-метил-2,2'-диоксо-1,1',2,2',3a,4,5,6-октагидроспиро[индол-3,3'-пиррол]-4'-карбонитрил (3)**. Выход 232 мг (90%), светло-серый порошок, т. пл. 278–279 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3421 (NH), 3287

(NH), 2190 (C≡N), 1731 (C=O), 1691 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.31 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.34–1.39 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 1.69–1.74 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.81–1.88 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 1.98–2.11 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.74–4.77 (1H, м, CH); 7.04 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 9.94 (1H, с, NH); 10.15 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 17.5; 22.2; 22.9; 28.4; 44.2; 53.3; 64.9; 99.2; 117.6; 141.2; 157.8; 171.9; 172.5. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 258 (13) [M]<sup>+</sup>, 110 (22) [M–148]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 61.02; H 5.29; N 21.53. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 60.45; H 5.46; N 21.69.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 2а.** Кристаллы соединения, пригодные для РСА, получены путем медленного испарения элюента (ДМСО–H<sub>2</sub>O, 5:1) при комнатной температуре. Исследования проведены на дифрактометре STOE, детектор Pilatus100K, фокусирующая зеркальная коллимация, CuKα-излучение (λ 1.54186 Å). Для определения параметров элементарной ячейки и получения массива структурных факторов использовано программное обеспечение STOE X-Area (STOE&Cie GmbH). Структуры соединений расшифрованы прямым методом и уточнены при помощи программы SHELX.<sup>29</sup> Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитаны или определены из разностных фурье-синтезов и уточнены по модели "наездник" либо свободно в изотропном приближении. Рисунок выполнен с использованием программы DIAMOND.<sup>30</sup> Полные рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1545953).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **2а–е**, **3**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Исследование выполнено в рамках стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-2802.2015.4.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования кафедры общей химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

#### Список литературы

- Song, Z.-L.; Fan, C.-A.; Tu, Y.-Q. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7523.
- Tejedor, D.; Méndez-Abt, G.; Cotos, L.; García-Tellado, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 458.
- Méto, T.-X.; Duthion, B.; Pardo, D. G.; Cossy, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 89.
- Gómez, A. M.; Lobo, F.; Uriel, C.; López J. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *32*, 7221.
- Tabolin, A. A.; Ioffe, S. L. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5426.
- Snape, T. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2452.

- Kayukov, Ya. S.; Bardasov, I. N.; Karpov, S. V.; Ershov, O. V.; Nasakin, O. E.; Kayukova, O. V.; Tafenko, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 1447. [*Журн. орган. химии* **2012**, *48*, 1463.]
- Bardasov, I. N.; Alekseeva, A. U.; Mihailov, D. L.; Ershov, O. V.; Nasakin, O. E.; Tafenko, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2730.
- Han, Y.; Tang, W.-Q.; Guo, L.-Y.; Yan, C.-G. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6663.
- Angelin, M.; Vongvilai, P.; Fischera, A.; Ramström, O. *Chem. Commun.* **2008**, 768.
- Song, Y. S.; Lee, C. H.; Lee, K.-J. *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 939.
- Palombi, L.; Molab, A. D.; Massa, A. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 81.
- Wu, X.-F.; Oschatz, S.; Block, A.; Spannberg, A.; Langer, P. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 1865.
- Ghozlan, S. A. S.; Abdelmoniem, D. M.; Mady, M. F.; Abdelmoniem, A. M.; Abdelhamid, I. A. *Heterocycles* **2016**, *92*, 637.
- Hilmy, K. M. H.; Soliman, D. H.; Shahin, E. B. A.; El-Deeb, H. S.; El-Kousy, S. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *78*, 419.
- Briel, D.; Aurich, R.; Egerland, U.; Unverferth, K. *Pharmazie* **2005**, *60*(10), 732.
- Fathalla, W. M.; Pazdera P. *Molecules.* **2002**, *7*, 96.
- Karlivan, G. A.; Valter, R. E.; Bace, A. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 866. [*Химия гетероцикл. соединений* **1999**, 988.]
- Kambe, T.; Maruyama, T.; Nagase, T.; Ogawa, S.; Minamoto, Ch.; Sakata, K.; Maruyama, T.; Nakai, H.; Toda, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 702.
- Luo, W.; Yu, Q.-Sh.; Salcedo, I.; Holloway, H. W.; Lahiri, D. K.; Brossi, A.; Tweedie, D.; Greig, N. H. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 3965.
- Orzesko, A.; Vilpo, J.; Kaminska, B. *Pharmazie* **2003**, *58*, 169.
- Di Pardo, R. M.; Patane, M. A.; Newton, R. C.; Price, R. A.; Broten, T. P.; Chang, R. S. L.; Ransom, R. W.; Di Salvo, J.; Freidinger, R. M.; Bock, M. G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 1959.
- Fedoseev, S. V.; Ershov, O. V.; Belikov, M. Yu.; Lipin, K. V.; Bardasov, I. N.; Nasakin, O. E.; Tafenko, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2143.
- Fedoseev, S. V.; Ershov, O. V.; Lipin, K. V.; Belikov, M. Yu. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 10597.
- Fedoseev, S. V.; Lipin, K. V.; Ershov, O. V.; Belikov, M. Yu.; Tafenko, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1606. [*Журн. орган. химии* **2016**, *52*, 1613.]
- Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5210.
- Belikov, M. Yu.; Belikova, I. V.; Ershov, O. V.; Fedoseev, S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1854. [*Журн. орган. химии* **2016**, *52*, 1860.]
- Eremkin, A. V.; Ershov, O. V.; Davydova, V. V.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1813. [*Журн. орган. химии* **2015**, *51*, 1846.]
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- Brandenburg, K. *DIAMOND, Release 2.1d*; Crystal Impact GbR: Bonn, 2000.