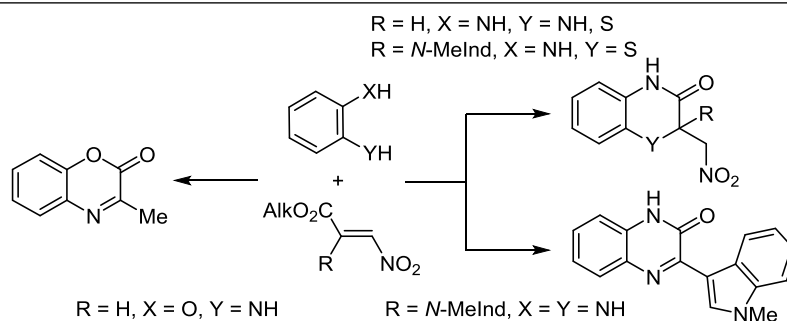


Синтез нитрометил-, *N*-метилиндолил- или *N*-метилиндолил-нитрометилзамещенных 1,4-бензотиазин(диазин)онов и 3-метил-1,4-бензоксазинонов на основе алкил-3-нитроакрилатов

Василий В. Пелипко¹, Руслан И. Байчурин¹, Роман П. Кустин¹,
Александр П. Виноградов¹, Сергей В. Макаренко^{1*}

¹ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
наб. р. Мойки, 48, Санкт-Петербург 191186, Россия; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило 6.03.2018
Принято 26.06.2018



На основе реакций алкил-3-нитроакрилатов и этил-2-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-3-нитроакрилата с *o*-аминотиофенолом, *o*-аминофенолом, *o*-фенилендиамином и их аналогами осуществлен синтез и изучено строение 2-(нитрометил)-2*H*-1,4-бензотиазин-3(4*H*)-она, 2-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-2-(нитрометил)-2*H*-1,4-бензотиазин-3(4*H*)-она, 3-метил-2*H*-1,4-бензоксазин-2-онов и 3-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)хиноксалин-2(1*H*)-онов.

Ключевые слова: *o*-аминотиофенол, *o*-аминофенол, 1,4-бензоксазинон, 1,4-бензотиазинон, нитроакрилат, *o*-фенилендиамин, хиноксалинон, реакция Михаэля.

1,4-Бензотиазинон, 1,4-бензоксазинон и 1,4-бензодиазинон (хиноксалинон) представляют практический интерес в качестве биологически активных веществ. Например, производные этого ряда гетероциклов проявляют антидиабетическую активность.^{1,2} Среди представителей 1,4-бензотиазинов обнаружены ингибиторы альдозоредуктазы³ и антагонисты ионов Ca²⁺⁴⁻⁵ в том числе за счет активации калиевых каналов,⁶ а также соединения, обладающие противосудорожным,⁷ противораковым⁸ и иммуностимулирующим действием.⁹ Замещенные бензоксазины проявляют активность при лечении заболеваний сердца¹⁰ и могут выступать в качестве фунгицидных агентов.¹¹ Индолсодержащие хиноксалины могут быть использованы при профилактике и лечении раковых заболеваний.^{12,13}

Для синтеза рассматриваемого ряда соединений в основном используются методы непосредственного формирования требуемого гетероцикла на основе взаимодействия бинуклеофильного реагента и биелектрофильного субстрата. Например, 1,4-бензотиазины полу-

чают реакцией *o*-аминотиофенола с β-бензоилакриловой кислотой,¹⁴ эфирами α-кето-,¹⁵ α-бромзамещенных карбоновых кислот¹⁶⁻¹⁸ или ангидридом малеиновой кислоты.¹⁹⁻²¹ 1,4-Бензоксазины в основном синтезируют из *o*-аминофенола и эфиров глиоксиловой кислоты,²² 2-оксо-2-арилацетилбромидов,²³ α-кетокислот²⁴ и их эфиров.^{25,26} Синтез соединений ряда 3,4-дигидрохиноксалинона проводят на основе реакций *o*-фенилендиамина с β-ароилакриловыми кислотами,^{27,28} α-кетоэфирами,²⁹⁻³¹ эфирами малеиновой кислоты³² или α-бромзамещенных карбоновых кислот.^{33,34} Среди гетерилзамещенных рассматриваемых соединений наиболее изучены хиноксалины, для синтеза которых используются методы, основанные на взаимодействии *o*-фенилендиамина и его аналогов с 2-(индол-3-ил)-2-оксоацетатами,³⁵ 2-оксоиндолин-3-глиоксилатом,³⁶ а также реакции Фриделя–Крафтса между хиноксалин-2-онами и индолами.³⁷⁻⁴² Гетерилзамещенные 1,4-бензотиазины получают при взаимодействии 2-хлор-1,4-бензотиазинов и электроноизбыточных гетероциклов.⁵

Схема 1

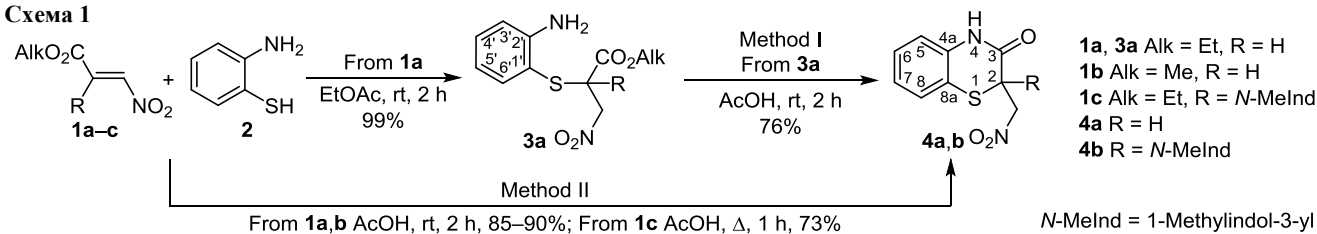
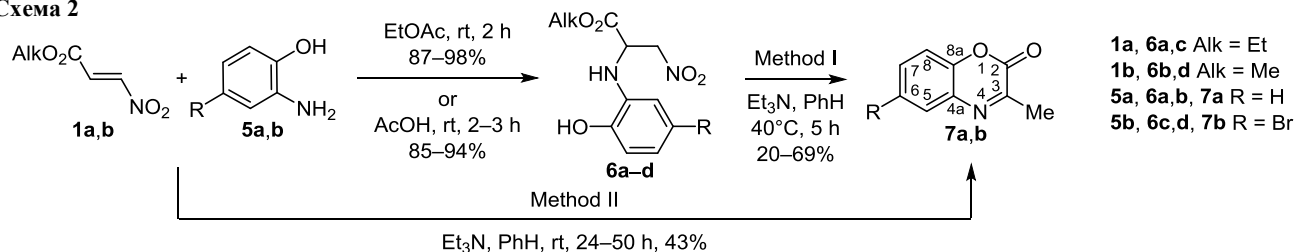


Схема 2



Алкил-3-нитроакрилаты в качестве 1,2-бизлектрофильных субстратов используются для получения 3-(нитрометил)-⁴³ и 3-(α -нитроалкил)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-онов,⁴⁴ а также ряда 3-алкил-2*H*-бензоксазин-2-онов.⁴⁵ В связи с этим довольно перспективными при формировании подобных гетероциклов представляются не только простейшие алкил-3-нитроакрилаты, но и их α -гетерилзамещенные аналоги,^{46,47} которые дают возможность сразу получить гетерилсодержащие хиноксалины, 1,4-бензотиазины и др.

В отличие от реакций с *o*-фенилендиамином и его аналогами,^{43,44} изученное нами в настоящей работе взаимодействие этил-3-нитроакрилата (**1a**) с *o*-аминиофенолом (**2**) завершается образованием только *S*-аддукта – этил-2-[(2-аминофенил)сульфанил]-3-нитропропаноата (**3a**) с выходом 99% (схема 1). Процесс протекает в растворе безводного EtOAc при комнатной температуре (соотношение реагентов 1:1, выдержка 2 ч). Увеличение времени реакции не приводит к гетероциклизации соединения **3a**.

Вместе с тем выдержка аддукта **3a** в растворе ледяной AcOH в течение 2 ч при комнатной температуре завершается формированием целевого 2-(нитрометил)-2*H*-1,4-бензотиазин-3(4*H*)-она (**4a**) с выходом 76% (схема 1, метод I). Кроме того, использование в качестве растворителя ледяной AcOH позволяет получать гетероцикл **4a** одnoreакторным методом непосредственно из алкил-3-нитроакрилатов **1a,b** и *o*-аминиофенола (соотношение реагентов 1:1, комнатная температура, выдержка 2 ч) с выходом 85–90% (схема 1, метод II).

α -Гетерилзамещенный аналог алкил-3-нитроакрилата – этил-2-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-3-нитроакрилат (**1c**) – реагирует с *o*-аминиофенолом (**2**) в более жестких условиях. Процесс осуществляется при кипячении исходных реагентов (соотношение нитроарилат:*o*-аминиофенол = 1:2) в растворе ледяной AcOH в течение 1 ч и приводит к образованию 2-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-2-(нитрометил)-2*H*-1,4-бензотиазин-3(4*H*)-она (**4b**) с выходом 73% (схема 1).

Взаимодействие нитроакрилатов **1a,b** с *o*-аминофенолами **5a,b** в растворе безводного EtOAc, так же как и в вышеописанной реакции, заканчивается образованием аза-аддуктов Михаэля **6a–d** с хорошими выходами (87–98%, схема 2), что согласуется с литературными данными.⁴⁵ Замена безводного EtOAc на ледяную AcOH в этом случае не приводит к формированию гетероцикла и выделяются также только аза-аддукты **6a–d** с выходами 85–94%. По аналогии с описанной ранее реакцией,⁴⁵ соединения **6a–d** под действием эквимолярного количества основания (Et₃N) в растворе безводного PhH при температуре 40 °C (выдержка 5 ч) претерпевают дальнейшее превращение и образуют 3-метил-2*H*-1,4-бензоксазин-2-оны **7a,b** с выходами 20–69% (схема 2, метод I). Эти же 1,4-бензоксазин-2-оны **7a,b** с выходом 43% могут быть получены одnoreакторным методом непосредственно из нитроакрилатов **1a,b**, *o*-аминофенола и Et₃N в растворе безводного PhH при комнатной температуре (соотношение нитроарилат:*o*-аминофенол:Et₃N = 1:1:1, выдержка 24–50 ч, схема 2, метод II).

Взаимодействие нитроакрилата **1c** с *o*-аминофенолами **5a,b**, в отличие от его незамещенных аналогов **1a,b**, несмотря на варьирование условий, приводит только к образованию осмоленной реакционной смеси, из которой ни исходные, ни возможные продукты не удается выделить.

Обнаруженная эффективность ледяной AcOH в качестве растворителя, способствующего гетероциклизации, подтверждается и на примере реакции этил-3-нитроакрилата (**1a**) с *o*-фенилендиамином (**8a**). Процесс не требует использования избытка бинуклеофила, как описано в работах,^{43,44} а 3-(нитрометил)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-он⁴³ (**9a**) выделяется с сопоставимым выходом (78%, схема 3).

Схема 3

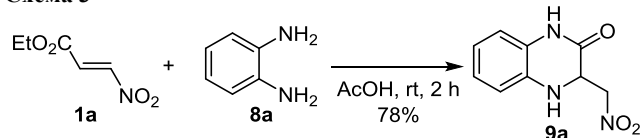
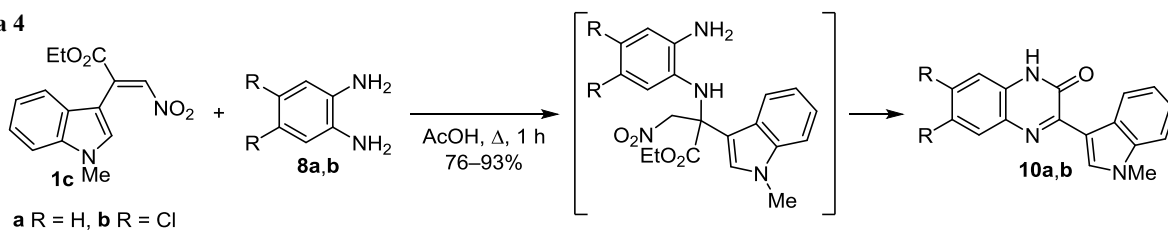


Схема 4



Реакция индолсодержащего нитроакрилата **1c** с диаминами **8a,b** требует более жестких условий. Так, кипячение в ледяной AcOH исходных реагентов (соотношение нитроакрилат:диамин = 1:2, выдержка 1 ч) завершается получением 3-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)хиноксалин-2(1*H*)-онов **10a,b** с выходами 76–93% (схема 4).

На основании полученных экспериментальных данных процесс образования бензоконденсированных гетероциклов **4a,b**, **7a,b**, **9a**, **10a,b** из нитроакрилатов **1a–c**, вероятно, можно представить в виде последовательно протекающих превращений (схема 5): первоначального образования тиа- или аза-аддукта Михаэля **A** (соединения **3a** и **6a–d**), его гетероциклизации в структуру **B** (соединения **4a,b** и **9a**) при участии второго нуклеофильного центра и сложноэфирной группы. Дальнейшее развитие процесса зависит от структурных элементов полупродуктов **A** и **B**, а также условий реакции. Так, при наличии индольного заместителя ($R = 1$ -метил-индол-3-ил) в молекуле гетероцикла **B** наблюдается отщепление фрагмента MeNO_2 и образование хиноксалиинов **10a,b**. В то же время наличие в составе гетероцикла **B** атомов $X = \text{O}$ и $R = \text{H}$ направляет реакцию по пути элиминирования HNO_2 и образования метилденсодержащего промежуточного гетероцикла **C**, прототропное превращение которого завершается получением бензоксазинов **7a,b**. Безусловно, что при получении бензоксазинов **7a,b** возможен и альтернативный вариант протекания реакции: первоначальное элиминирование HNO_2 из аддукта **A** и дальнейшая циклизация промежуточного акрилата **D** в структуру **C**.

Строение полученных соединений однозначно подтверждают данные спектральных методов (ИК, УФ,

ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H – ^1H COSY, ^1H – ^{13}C HMQC и HMBC, ^1H – ^{15}N NMR). При этом, физико-химические характеристики гетероцикла **9a** соответствуют таковым для образца, описанного нами ранее.⁴³

В ИК спектрах аддуктов **3a**, **6a–d**, а также 1,4-бензотиазин-3-онов **4a,b** присутствуют полосы поглощения несопряженной нитрогруппы при 1555–1562 (ν_{as}) и 1374–1378 cm^{-1} (ν_{s}) с характерной для насыщенных нитросоединений разницей $\Delta\nu$ 177–186 cm^{-1} .⁴⁸ Кроме того, в ИК спектрах аддуктов **3**, **6a–d** присутствуют полосы поглощения карбонильной группы сложноэфирного фрагмента (1734–1751 cm^{-1}), а также набор полос амина- и гидроксигрупп (3382–3484 и 3595–3600 cm^{-1}).

Структурной особенностью полученных аддуктов **3a**, **6a–d** и нитрометилсодержащих бензотиазинов **4a,b** является наличие в их молекуле хирального атома углерода, что обуславливает проявление эффекта диастереотопии для метиленовых протонов (рис. 1). Так, в спектрах ЯМР ^1H соединений **3a**, **6a,c** сигналы протонов метиленовой группы сложноэфирного фрагмента образуют дублеты кватетов в интервалах 4.19–4.28 и 4.21–4.32 м. д. ($^2J = 10.6$ – 10.8 , $^3J = 7.2$ Гц), а протоны группы CH_2NO_2 в спектрах соединений **4a**, **6a–d** образуют спиновую систему ABCM с метиновым протоном H_C и проявляются дублетами дублетов в

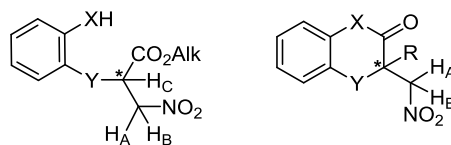
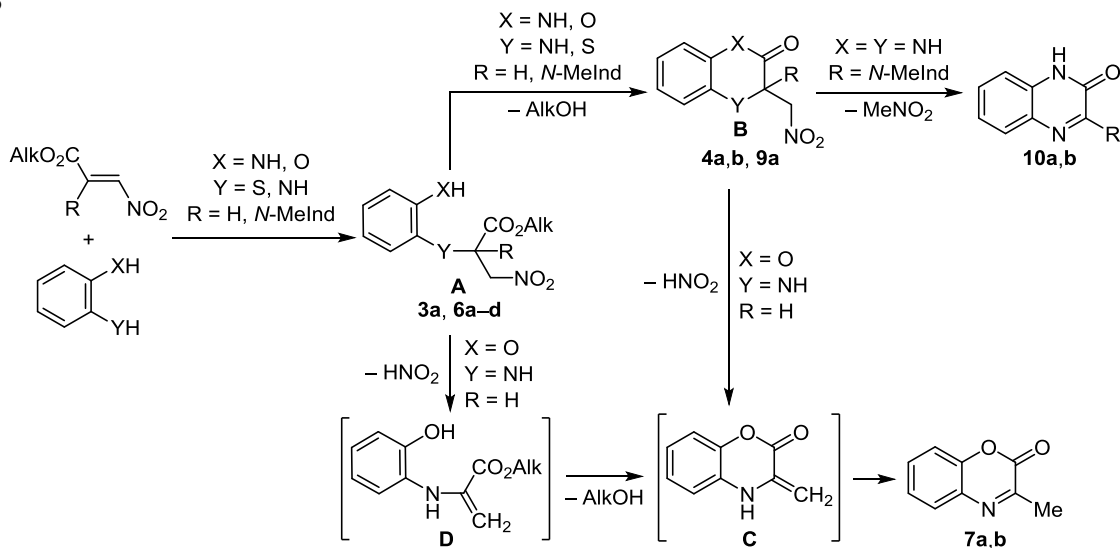
Рисунок 1. Структурные особенности соединений **3a**, **4a,b**, **6a–d**.

Схема 5



интервалах 4.79–4.82 и 4.85–4.99 м. д. ($^2J_{AB} = 13.9$ – 14.3 , $^3J_{AC} = 4.5$ – 6.8 , $^3J_{BC} = 5.0$ – 6.8 Гц). В свою очередь, протоны группы CH_2NO_2 бензотиазина **4b** проявляются в виде двух дублетов при 5.28 и 5.41 м. д. ($^2J = 13.2$ Гц).

Таким образом, проведенные нами исследования и имеющиеся литературные данные позволяют рекомендовать алкил-3-нитроакрилаты в качестве эффективных 1,2-биэлектрофилов при конструировании шестичленных нитрометилзамещенных гетероциклов с двумя гетероатомами: 1,4-бензотиазинонов и хиноксалинонов, в том числе содержащих индольный заместитель. Синтез 1,4-бензоксазинонов на основе алкил-3-нитроакрилатов, закономерно требует присутствия дополнительного основания, более жестких условий и сопровождается элиминированием азотистой кислоты, приводя к 3-метилзамещенным гетероциклам.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu UV2401PC в растворе ДМСО в кварцевых кюветках (длина оптического пути 1.01 мм). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H – ^1H COSY, ^1H – ^{13}C HMQC и HMBC, а также ^1H – ^{15}N HMBC зарегистрированы на спектрометре Jeol ECX400A с рабочей частотой 400 (для ядер ^1H), 100 (для ядер ^{13}C) и 40 МГц (для ядер ^{15}N). В качестве стандарта использованы остаточные сигналы недеитерированного растворителя (для ядер ^1H , 7.26 м. д. – CDCl_3 и 2.50 м. д. – $\text{DMCO-}d_6$) или сигналы дейтерированного растворителя (для ядер ^{13}C , 77.0 м. д. – CDCl_3 и 39.6 м. д. – $\text{DMCO-}d_6$). Химические сдвиги ^{15}N определены относительно MeNO_2 . Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector EA3000 (CHN Dual). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе гексан– Me_2CO , 3:1. Проявление в УФ свете (λ 254 нм).

Синтез нитроакрилатов **1a,b** осуществлен по литературной методике,⁴⁹ а их индолосодержащий аналог **1c** получен по модифицированной однореакторной методике⁴⁷ в MeOH . Выход 0.97 г (71%), желтые кристаллы, т. пл. 120–122 °С (EtOH) (т. пл. 122–124 °С (MeOH)⁴⁷). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3), δ , м. д.: –237.18 (NInd); –7.28 (NO_2).

Этил-2-[(2-аминофенил)сульфанил]-3-нитропропаноат (3a). К раствору 301 мг (2.1 ммоль) нитроакрилата **1a** в 6 мл безводного EtOAc при комнатной температуре добавляют раствор 260 мг (2.1 ммоль) *o*-аминотиофенола (**2**) в 6 мл безводного EtOAc и перемешивают в течение 2 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Выход 551 мг (99%), желтое масло, R_f 0.49 (гексан–ацетон, 3:1). ИК спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 1374 (ср) и 1560 (с, NO_2), 1734 (с, C=O), 3382 (уш. сл) и 3484 (уш. сл, NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, $^3J = 7.2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4.17 (1H, д, д, $^3J_{AC} = 4.9$, $^3J_{BC} = 9.8$, 2-CH); 4.19 (1H, д, к, $^2J = 10.7$, $^3J = 7.2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4.21 (1H, д, к, $^2J = 10.7$, $^3J = 7.2$,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4.60 (1H, д, д, $^2J_{AB} = 15.0$, $^3J_{AC} = 4.9$, CH_2NO_2); 4.86 (1H, д, д, $^2J_{AB} = 15.0$, $^3J_{BC} = 9.8$, CH_2NO_2); 4.95 (2H, уш. с, NH_2); 6.68 (1H, д, т, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.3$, H-5); 6.74 (1H, д, д, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.3$, H-3); 7.20 (1H, д, д, д, $^3J = 8.1$, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.6$, H-4); 7.32 (1H, д, д, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.5$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 45.3 (C-2); 62.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 74.3 (C-3); 111.8 (C-1'); 115.6 (C-3'); 118.8 (C-5'); 132.3 (C-4'); 138.1 (C-6'); 149.7 (C-2'); 168.8 (C=O). Найдено, %: C 48.89; H 5.00; N 10.31. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48.88; H 5.22; N 10.36.

2-(Нитрометил)-2H-1,4-бензотиазин-3(4H)-он (4a)

Метод I. Растворяют 502 мг (0.186 ммоль) соединения **3a** в 10 мл ледяной AcOH и перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя осмоленный остаток промывают небольшим количеством EtOH и отфильтровывают. Выход 316 мг (76%), светло-желтое аморфное вещество, т. пл. 145–147 °С (CCl_4 – MeOH , 3:2). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1378 (с) и 1555 (о. с, NO_2), 1669 (о. с, C=O), 3177 (ср), 3201 (ср) и 3318 (сл, NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 4.38 (1H, т, $^3J = 6.8$ 2-CH); 4.80 (1H, д, д, $^2J = 14.3$, $^3J = 6.8$, CH_2NO_2); 4.99 (1H, д, д, $^2J = 14.3$, $^3J = 6.8$, CH_2NO_2); 6.96–7.03 (2H, м, H-5,7); 7.18–7.24 (1H, м, H-6); 7.31–7.36 (1H, м, H-8); 10.88 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 38.5 (C-2); 73.4 (CH_2NO_2); 117.8 (C-8a); 117.9 (C-5); 124.0 (C-7); 128.2 (C-6); 128.3 (C-8); 137.1 (C-4a); 164.3 (C=O). Найдено, %: C 48.29; H 3.77; N 12.55. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 48.21; H 3.60; N 12.49.

Метод II (из соединения **1a**). К раствору 400 мг (2.8 ммоль) нитроакрилата **1a** в 10 мл ледяной AcOH при комнатной температуре добавляют по каплям раствор 345 мг (2.8 ммоль) *o*-аминотиофенола (**2**) в 10 мл ледяной AcOH и перемешивают в течение 2 ч. После удаления растворителя осмоленный остаток промывают небольшим количеством EtOH и отфильтровывают. Выход 402 мг (65%), светло-желтое аморфное вещество, т. пл. 145–147 °С (CCl_4 – MeOH , 3:2). По аналогичной методике соединение **4a** получают из 300 мг (2.3 ммоль) нитроакрилата **1b** и 286 мг (2.3 ммоль) *o*-аминотиофенола (**2**). Выход 437 мг (85%), светло-желтое аморфное вещество, т. пл. 145–147 °С (CCl_4 – MeOH , 3:2). Проба смешения образцов, полученных по методам I и II, не дает депрессии температуры плавления.

2-(1-Метил-1H-индол-3-ил)-2-(нитрометил)-2H-1,4-бензотиазин-3(4H)-он (4b)

К раствору 300 мг (1.1 ммоль) нитроакрилата **1c** в 10 мл ледяной AcOH добавляют раствор 274 мг (2.2 ммоль) *o*-аминотиофенола (**2**) в 10 мл ледяной AcOH и кипятят в течение 2.5 ч. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывают Et_2O и отфильтровывают. Выход 280 мг (73%), светло-желтое аморфное вещество, т. пл. 229–232 °С (AcOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1374 (ср) и 1555 (с, NO_2), 1663 (с, C=O), 3055 (сл), 3117 (сл) и 3190 (сл, NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.58 (3H, с, CH_3); 5.28 (1H, д, $^2J = 13.2$, CH_2NO_2); 5.41 (1H, д, $^2J = 13.2$, CH_2NO_2); 6.78–6.81 (1H, м, H Ar); 6.91–6.95 (1H, м, H Ar); 7.02–7.09 (2H, м, H Ar);

7.11–7.15 (1H, м, Н Ar); 7.21 (1H, с, Н-2 индол); 7.31–7.36 (2H, м, Н Ar); 7.73–7.75 (1H, м, Н Ar); 10.98 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 33.1 (CH₃); 48.2 (C-2); 79.4 (CH₂NO₂); 106.4 (C Ar); 111.0 (C Ar); 117.2 (C Ar); 118.2 (C Ar); 119.7 (C Ar); 120.1 (C Ar); 122.3 (C Ar); 124.0 (C Ar); 124.9 (C Ar); 127.8 (C Ar); 128.0 (C Ar); 131.1 (C-2 индол); 136.5 (C Ar); 137.8 (C Ar); 164.7 (C=O). Найдено, %: С 61.47; Н 4.35; N 12.28; S 8.87. C₁₈H₁₅N₃O₃S. Вычислено, %: С 61.18; Н 4.28; N 11.89; S 9.07.

Этил-2-[(2-гидроксифенил)амино]-3-нитропропаноат (6a). К раствору 220 мг (2.02 ммоль) *o*-аминофенола (**5a**) в 6 мл безводного EtOAc при комнатной температуре по каплям добавляют раствор 293 мг (2.02 ммоль) нитроакрилата **1a** в 4 мл безводного EtOAc и перемешивают в течение 2 ч. После удаления растворителя осмоленый остаток обрабатывают CCl₄ и отфильтровывают. Выход 446 мг (87%), светло-коричневое аморфное вещество, т. пл. 54–57 °С (CCl₄). ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1377 (ср), 1562 (с, NO₂), 1743 (с, C=O), 3410 (ш. сл, NH), 3600 (уш. ср, OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.29 (3H, т, $^3J = 7.2$, CH₃CH₂O); 4.26 (1H, д, к, $^2J = 10.6$, $^3J = 7.2$, CH₃CH₂O); 4.30 (1H, д, к, $^2J = 10.6$, $^3J = 7.2$, CH₃CH₂O); 4.59 (1H, т, *J* = 5.0, 2-CH); 4.79 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$, $^3J_{\text{AC}} = 5.0$, CH₂NO₂); 4.85 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$, $^3J_{\text{BC}} = 5.2$, CH₂NO₂); 4.85 (1H, уш. с, NH); 6.70–6.75 (1H, м, Н Ar); 6.76–6.80 (2H, м, Н Ar); 6.81–6.87 (1H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.1 (CH₃CH₂O); 56.1 (C-2); 62.9 (CH₃CH₂O); 75.9 (C-3); 115.4 (C Ar); 115.7 (C Ar); 121.3 (C Ar); 121.6 (C Ar); 133.9 (C-1'); 145.7 (C-2'); 170.4 (C=O). Найдено, %: С 51.61; Н 5.44; N 10.93. C₁₁H₁₄N₂O₅. Вычислено, %: С 51.97; Н 5.55; N 11.02.

Соединение **6a** получают также из 376 мг (3.45 ммоль) *o*-аминофенола (**5a**) и 500 мг (3.45 ммоль) нитроакрилата **1a**, перемешивая в растворе ледяной АсОН при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Выход 736 мг (85%), светло-коричневое аморфное вещество, т. пл. 54–57 °С (CCl₄). Проба смешения образцов, полученных в растворах EtOAc и АсОН, не дает депрессии температуры плавления.

Метил-2-[(2-гидроксифенил)амино]-3-нитропропаноат (6b) получают по методике, аналогичной методике синтеза соединения **6a**, в растворе безводного EtOAc из 330 мг (3.03 ммоль) *o*-аминофенола (**5a**) и 397 мг (3.03 ммоль) нитроакрилата **1b**. Выход 697 мг (96%), желтое аморфное вещество, т. пл. 85–89 °С (CCl₄). ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1378 (ср) и 1561 (с, NO₂), 1750 (с, C=O), 3413 (ш. сл, NH), 3600 (уш. ср, OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.83 (3H, с, CH₃); 4.61 (1H, т, *J* = 5.0, 2-CH); 4.80 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$, $^3J_{\text{AC}} = 4.6$, CH₂NO₂); 4.85 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$, $^3J_{\text{BC}} = 5.1$, CH₂NO₂); 5.63 (1H, уш. с, NH); 6.71–6.75 (1H, м, Н Ar); 6.77–6.82 (2H, м, Н Ar); 6.82–6.88 (1H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 53.5 (CH₃O); 55.9 (C-2); 75.8 (C-3); 115.1 (C Ar); 115.7 (C Ar); 121.2 (C Ar); 121.6 (C Ar); 133.8 (C-1'); 145.5 (C-2'); 170.9 (C=O). Найдено, %: С 49.57; Н 4.76; N 11.54. C₁₀H₁₂N₂O₅. Вычислено, %: С 50.00; Н 5.04; N 11.66.

Соединение **6b** получают также из 594 мг (3.16 ммоль) *o*-аминофенола (**5a**) и 414 мг (3.16 ммоль) нитроакрилата **1b**, перемешивая в растворе ледяной АсОН при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Выход 712 мг (94%), желтое аморфное вещество, т. пл. 85–89 °С (CCl₄). Проба смешения образцов, полученных в растворах EtOAc и АсОН, не дает депрессии температуры плавления.

Этил-2-[(5-бром-2-гидроксифенил)амино]-3-нитропропаноат (6c) получают по методике, аналогичной методике синтеза соединения **6a**, в растворе безводного EtOAc из 360 мг (1.91 ммоль) 2-амино-4-бромфенола (**5b**) и 277 мг (1.91 ммоль) нитроакрилата **1a** (перемешивание в течение 4.5 ч). Выход 547 мг (86%), светло-коричневое аморфное вещество, т. пл. 84–86 °С (CCl₄). ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1376 (ср) и 1562 (с, NO₂), 1746 (с, C=O), 3409 (ш. сл, NH), 3596 (уш. ср, OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (3H, т, $^3J = 7.2$, CH₃CH₂O); 4.28 (1H, д, к, $^2J = 10.8$, $^3J = 7.2$, CH₃CH₂O); 4.32 (1H, д, к, $^2J = 10.8$, $^3J = 7.2$, CH₃CH₂O); 4.53 (1H, т, *J* = 4.8, 2-CH); 4.81 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$, $^3J_{\text{AC}} = 4.5$, CH₂NO₂); 4.88 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$, $^3J_{\text{BC}} = 5.0$, CH₂NO₂); 5.56 (1H, уш. с, NH); 6.63 (1H, д, $^3J = 8.3$, Н-3); 6.78 (1H, д, $^4J = 2.2$, Н-6); 6.84 (1H, д, д, $^3J = 8.3$, $^4J = 2.2$, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.1 (CH₃CH₂O); 55.5 (C-2); 63.1 (CH₃CH₂O); 75.7 (C-3); 113.5 (C-5'); 116.8 (C-3'); 117.1 (C-6'); 123.1 (C-4'); 135.6 (C-1'); 144.1 (C-2'); 169.9 (C=O). Найдено, %: С 39.15; Н 3.63; N 8.44. C₁₁H₁₃BrN₂O₅. Вычислено, %: С 39.66; Н 3.93; N 8.41.

Соединение **6c** получают также из 389 мг (2.07 ммоль) 2-амино-4-бромфенола (**5b**) и 300 мг (2.07 ммоль) нитроакрилата **1a**, перемешивая в растворе ледяной АсОН при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Выход 590 мг (85%), светло-коричневое аморфное вещество, т. пл. 84–86 °С (CCl₄). Проба смешения образцов, полученных в растворах EtOAc и АсОН, не дает депрессии температуры плавления.

Метил-2-[(5-бром-2-гидроксифенил)амино]-3-нитропропаноат (6d) получают по методике, аналогичной методике синтеза соединения **6a**, в растворе безводного EtOAc из 722 мг (3.84 ммоль) 2-амино-4-бромфенола (**5b**) и 503 мг (3.84 ммоль) нитроакрилата **1b** (перемешивание в течение 2.5 ч). Выход 1190 мг (98%), коричневое аморфное вещество, т. пл. 106–109 °С (CCl₄). ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1377 (ср) и 1562 (с, NO₂), 1751 (с, C=O), 3410 (ш. сл, NH), 3595 (уш. ср, OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.84 (3H, с, CH₃); 4.56 (1H, т, *J* = 4.8, 2-CH); 4.82 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$, $^3J_{\text{AC}} = 4.5$, CH₂NO₂); 4.88 (1H, д, д, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$, $^3J_{\text{BC}} = 5.0$, CH₂NO₂); 5.43 (1H, уш. с, NH); 6.64 (1H, д, $^3J = 8.4$, Н-3); 6.78 (1H, д, $^4J = 2.2$, Н-6); 6.85 (1H, д, д, $^3J = 8.4$, $^4J = 2.2$, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 53.7 (CH₃); 55.3 (C-2); 75.7 (C-3); 113.6 (C-5'); 116.7 (C-3'); 116.8 (C-6'); 123.1 (C-4'); 135.5 (C-1'); 144.0 (C-2'); 170.4 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl₃), δ , м. д.: -325.25 (NH); -0.14 (NO₂). Найдено, %: С 37.24; Н 3.08; N 8.58. C₁₀H₁₁BrN₂O₅. Вычислено, %: С 37.64; Н 3.47; N 8.78.

Соединение **6d** получают также из 1130 мг (6.00 ммоль) 2-амино-4-бромфенола (**5b**) и 790 мг (6.00 ммоль)

нитроакрилата **1b**, перемешивая в растворе ледяной АсОН при комнатной температуре в течение 3 ч. Выход 1785 мг (93%), коричневое аморфное вещество, т. пл. 106–109 °С (СCl₄). Проба смешения образцов, полученных в растворах EtOAc и АсОН, не дает депрессии температуры плавления.

3-Метил-2Н-1,4-бензоксазин-2-он (7а). Метод I (из соединения **6а**). К раствору 395 мг (1.57 ммоль) соединения **6а** в 6 мл безводного PhH при комнатной температуре по каплям добавляют раствор 0.22 мл (159 мг, 1.57 ммоль) Et₃N в 3 мл безводного PhH и перемешивают в течение 5 ч при температуре 40 °С. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывают EtOH и отфильтровывают. Выход 81 мг (32%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 90–94 °С (EtOH) (т. пл. 97–98 °С⁵⁰). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1614 (ср, C=N), 1727 (о. с, C=O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 286 (7240). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, CH₃); 7.32–7.38 (2H, м, H-6,8); 7.45–7.53 (1H, м, H-7); 7.62–7.69 (1H, м, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 21.58 (CH₃); 116.7 (C-8); 125.7 (C-6); 128.5 (C-5); 130.7 (C-7); 131.4 (C-4a); 146.9 (C-8a); 153.5 (C-3); 156.3 (C=O). Найдено, %: C 66.98; H 4.36; N 8.81. C₉H₇NO₂. Вычислено, %: C 67.08; H 4.38; N 8.69. По аналогичной методике соединение **7а** получают из 210 мг (0.875 ммоль) соединения **6b** и 0.12 мл (88.4 мг, 0.875 ммоль) Et₃N (перемешивание в течение 4 ч). Выход 28 мг (20%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 90–94 °С (EtOH).

Метод II. К суспензии 301 мг (2.76 ммоль) *o*-аминофенола (**5а**) в 3 мл безводного PhH при комнатной температуре по каплям добавляют раствор 400 мг (2.76 ммоль) нитроакрилата **1а** в 3 мл безводного PhH и перемешивают в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси при комнатной температуре по каплям добавляют раствор 0.385 мл (279 мг, 2.76 ммоль) Et₃N в 3 мл безводного PhH и перемешивают в течение 50 ч. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывают EtOH и отфильтровывают. Выход 190 мг (43%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 90–94 °С (EtOH). Проба смешения образцов, полученных по методу I и II, не дает депрессии температуры плавления.

6-Бром-3-метил-2Н-1,4-бензоксазин-2-он (7b). Метод I (из соединения **6с**). Получают аналогично методике синтеза соединения **7а** из 193 мг (0.580 ммоль) соединения **6с** и 0.082 мл (59 мг, 0.580 ммоль) Et₃N. Выход 97 мг (69%), темно-коричневые кристаллы, т. пл. 146–148 °С (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1603 (ср, C=N), 1735 (о. с, C=O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 278 (8584), 322 (4853). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, CH₃); 7.33 (1H, д, ³*J* = 8.7, H-8); 7.64 (1H, д, ³*J* = 8.7, ⁴*J* = 2.3, H-7); 7.83 (1H, д, ⁴*J* = 2.3, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 21.7 (CH₃); 116.9 (C-6); 118.78 (C-8); 130.6 (C-5); 132.6 (C-4a); 133.1 (C-7); 146.3 (C-8a); 153.0 (C-3); 157.9 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁵N (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: -50.58 (N-4). Найдено, %: C 44.91; H 2.53; N 6.10. C₉H₆BrNO₂. Вычислено, %: C 45.03; H 2.52; N 5.83. По аналогичной методике соединение **7b** получают из

214 мг (0.671 ммоль) соединения **6d** и 0.094 мл (68 мг, 0.671 ммоль) Et₃N. Выход 105 мг (65%), темно-коричневые кристаллы, т. пл. 146–148 °С (EtOH).

Метод II. Получают аналогично методике синтеза соединения **7а** из 584 мг (3.10 ммоль) 2-амино-4-бромфенола (**5b**), 584 мг (3.10 ммоль) нитроакрилата **1b**, 0.43 мл (314 мг, 3.10 ммоль) Et₃N (перемешивание в течение 24 ч). Выход 320 мг (43%), темно-коричневые кристаллы, т. пл. 146–148 °С (EtOH). Проба смешения образцов, полученных по методу I и II, не дает депрессии температуры плавления.

3-(Нитрометил)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-он (9а). К раствору 220 мг (2.1 ммоль) *o*-фенилендиамина (**8а**) в 10 мл ледяной АсОН при комнатной температуре по каплям добавляют раствор 300 мг (2.1 ммоль) нитроакрилата **1а** в 15 мл ледяной АсОН и перемешивают в течение 2 ч. После удаления растворителя осмоленный остаток обрабатывают EtOH и отфильтровывают. Выход 340 мг (78%), желтое аморфное вещество, т. пл. 165–167 °С (EtOH) (т. пл. 165–167 °С (EtOH)⁴⁰).

3-(1-Метил-1H-индол-3-ил)хиноксалин-2(1H)-он (10а). К раствору 120 мг (0.44 ммоль) нитроакрилата **1с** в 14 мл ледяной АсОН добавляют раствор 95 мг (0.88 ммоль) *o*-фенилендиамина (**8а**) в 5 мл ледяной АсОН и кипятят в течение 1 ч. После удаления растворителя маслянистый остаток обрабатывают EtOH и отфильтровывают. Выход 92 мг (76%), желтые кристаллы, т. пл. 299–301 °С (MeCN) (т. пл. 289–290 °С³⁷). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1657 (с, C=O), 3045 (сл, NH). УФ спектр, λ_{\max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 369 (20100), 386 (29600), 406 (25000). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.88 (3H, с, CH₃); 7.22–7.31 (4H, м, H Ar); 7.36–7.42 (1H, м, H Ar); 7.50–7.55 (1H, м, H Ar); 7.80–7.85 (1H, м, H Ar); 8.84–8.88 (1H, м, H Ar); 8.90 (1H, с, H-2 индол); 12.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 33.6 (CH₃); 110.8 (C Ar); 115.5 (C Ar); 121.8 (C Ar); 123.2 (C Ar); 123.6 (C Ar); 123.8 (C Ar); 127.2 (C Ar); 128.1 (C Ar); 128.5 (C Ar); 130.7 (C Ar); 133.2 (C Ar); 137.4 (C-2 индол); 152.2 (C-3); 154.9 (C=O). Найдено, %: C 74.37; H 4.82; N 15.28. C₁₇H₁₃N₃O. Вычислено, %: C 74.17; H 4.76; N 15.26.

6,7-Дихлор-3-(1-метил-1H-индол-3-ил)хиноксалин-2(1H)-он (10b) получают по методике, аналогичной методике синтеза соединения **10а**, из 120 мг (0.44 ммоль) нитроакрилата **1с** и 150 мг (0.88 ммоль) 4,5-дихлор-1,2-диаминобензола (**8b**). После охлаждения раствора до комнатной температуры выделившийся осадок отфильтровывают. Выход 140 мг (93%), зеленое аморфное вещество, т. пл. 352 °С (с разл., АсОН). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1663 (с, C=O), 3144 (сл, NH). УФ спектр, λ_{\max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 379 (22100), 367 (35200), 417 (32100). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.89 (3H, с, CH₃); 7.22–7.32 (2H, м, H Ar); 7.39 (1H, с, H Ar); 7.51–7.55 (1H, м, H Ar); 8.09 (1H, с, H Ar); 8.81–8.85 (1H м, H Ar); 8.92 (1H, с, H-2 индол); 12.53 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 33.7 (CH₃); 110.6 (C Ar); 110.9 (C Ar); 116.3 (C Ar); 122.2 (C Ar); 123.4 (C Ar); 123.9 (C Ar); 125.4 (C Ar); 127.1 (C Ar); 128.9 (C Ar); 129.9 (C Ar); 130.5 (C Ar); 132.9

(C Ar); 137.5 (C Ar); 138.3 (C-2 индол); 153.3 (C-3); 154.5 (C=O). Найдено, %: C 59.02; H 2.99; N 12.03. C₁₇H₁₁Cl₂N₃O. Вычислено, %: C 59.32; H 3.22; N 12.21.

Файл сопроводительных материалов, содержащий ИК спектры соединений **3a**, **4a,b**, **6a–d**, **7a,b**, **10a,b**, спектры ЯМР ¹H и ¹³C всех синтезированных соединений, а также спектры ¹H–¹H COSY соединений **3a**, **4b**, **6d**, **10a,b**, спектры ¹H–¹³C HMQC и ¹H–¹³C HMBC соединений **3a**, **4a,b**, **6b–d**, **7a,b**, **10a,b**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

- Gupta, D.; Ghosh, N. N.; Chandra, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 1019.
- Tawada, H.; Sugiyama, Y.; Ikeda, H.; Yamamoto, Y.; Meguro, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 1238.
- Matsui, T.; Nakamura, Y.; Ishikawa, H.; Matsuura, A.; Kobayashi, F. *Jpn. J. Pharmacol.* **1994**, *64*, 115.
- Fujita, M.; Ito, S.; Ota, A.; Kato, N.; Yamamoto, K.; Kawashima, Y.; Yamauchi, H.; Iwao, J. *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 1898.
- Nazarenko, K. G.; Shtil, N. A.; Chernega, A. N.; Lozinskii, M. O.; Tolmachev, A. A. *Synthesis* **2004**, 1195.
- Matsumoto, Y.; Tsuzuki, R.; Matsuhisa, A.; Yoden, T.; Yamagiwa, Y.; Yanagisawa, I.; Shibamura, T.; Nohira, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 393.
- Zhang, L. Q.; Guan, L. P.; Wei, C. X.; Deng, X. Q.; Quan, Z. S. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 326.
- Todorov, D. K.; Ilarionova, M. V.; Gupta, R. R.; Molnar, J.; Motohashi, N. *Heterocycl. Commun.* **1995**, *1*, 153.
- Del Corona, L.; Signorelli, G.; Pinzetta, A.; Coppi, G. *Eur. J. Med. Chem.* **1992**, *27*, 419.
- Sala, A.; Barani, R.; Benedini, F.; Bertolini, G.; Dona, G.; Gromo, G.; Levi, S. T. US Patent 5480882A, 1996.
- Konda, S.; Raparathi, S.; Bhaskar, K.; Munaganti, R. K.; Guguloth, V.; Nagarapu, L.; Akkewar, D. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 1643.
- Ladouceur, G. H.; Bear, B.; Bi, C.; Brittelli, D. R.; Burke, M. J.; Chen, G.; Cook, J.; Dumas, J.; Sibley, R.; Turner, M. R. WO Patent 2004043950.
- Aoki, K.; Koseki, J.-I.; Takeda, S.; Aburada, M.; Miyamoto, K.-I. *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, *55*, 922.
- Kolos, N. N.; Tishchenko, A. A.; Orlov, V. D.; Berezkina, T. V.; Shishkina, S. V.; Shishkin, O. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 1289. [Химия гетероцикл. соединений **2001**, 1407.]
- Dyachenko, V. I.; Galakhov, M. V.; Kolomiets, A. F.; Fokin, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, *25*, 1200. [Химия гетероцикл. соединений **1989**, 1429.]
- Kamila, S.; Koh, B.; Khan, O.; Zhang, H.; Biehl, E. R. *J. Heterocycl. Chem.* **2006**, *43*, 1641.
- Sharifi, A.; Abaee, M. S.; Rouzgard, M.; Mirzaei, M. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2079.
- Sharifi, A.; Ansari, M.; Darabi, H. R.; Abaee, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 529.
- Jangir, R.; Gadre, S. R.; Argade, N. P. *Synthesis* **2015**, 2631.
- Sharma, P. K.; Kumar, M. Res. *Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 6141.
- Dabholkar, V. V.; Gavande, R. P. *Indian J. Chem., Sect B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2012**, *51*, 1173.
- Shao, P.-L.; Liao, J.-Y.; Ho, Y.-A.; Zhao, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5435.
- Nagaraj, M.; Sathiyamoorthy, S.; Boominathan, M.; Muthusubramanian, S.; Bhuvanesh, N. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, *50*, 1146.
- Penteado, F.; Vieira, M. M.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Santi, C.; Lenardao, E. J. *Green Chem.* **2016**, *18*, 6675.
- Manna, S.; Karmakar, P.; Ali, S. S.; Guria, U. N.; Sarkar, R.; Datta, P.; Mandal, D.; Mahapatra, A. K. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 4951.
- Bi, B.; Lou, Q.-X.; Ding, Y.-Y.; Chen, S.-W.; Zhang, S.-S.; Hu, W.-H.; Zhao, J.-L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 540.
- El-Hashash, M. A.; Soliman, A. Y.; Bakeer, H. M.; Mohammed, F. K.; Hassan, H. *J. Heterocycl. Chem.* **2015**, *52*, 732.
- El-Sakka, S. S.; Soliman, M. H.; Abdullah, R. S. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 1883.
- Pan, Y.; Chen, C.; Xu, X.; Zhao, H.; Han, J.; Li, H.; Fan, Q.; Xiao, J. *Green Chem.* **2018**, *20*, 403.
- Shi, F.; Tan, W.; Zhang, H.-H.; Li, M.; Ye, Q.; Ma, G.-H.; Tu, S.-J.; Li, G. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3715.
- Núñez-Rico, J. L.; Vidal-Ferran, A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2066.
- Rozhkov, S. S.; Ovchinnikov, K. L.; Kolobov, A. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, *63*, 137. [Изв. АН, Сер. хим. **2014**, *63*, 137.]
- Kamila, S.; Biehl, E. R. *Heterocycles* **2006**, *68*, 1931.
- Kim, Y.; Park, K. J.; Choi, Y. S.; Lee, M.-S.; Park, Y. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 2531.
- Bergstrand, H.; Karabelas, K.; Sjo, P. WO Patent WO9813368A1.
- Bolotov, V. V.; Kovalenko, S. N.; Kovaleva, S. V.; Stepanenko, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, *40*, 211. [Химия гетероцикл. соединений **2004**, 249.]
- Chupakhin, O. N.; Egorov, I. N.; Rusinov, V. L.; Slepukhin, P. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, 991. [Изв. АН, Сер. хим. **2010**, *59*, 970.]
- Han, Y.-Y.; Wu, Z.-J.; Zhang, X.-M.; Yuan, W.-C. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2023.
- Aoki, K.; Obata, T.; Yamazaki, Y.; Mori, Y.; Hirokawa, H.; Koseki, J.-I.; Hattori, T.; Niitsu, K.; Takeda, S.; Aburada, M.; Miyamoto, K.-I. *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, *55*, 255.
- Utepova, I. A.; Trestsova, M. A.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; Rempel, A. A. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4401.
- Azev, Y. A.; Ermakova, O. S.; Berseneva, V. S.; Bakulev, V. A.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 90. [Журн. орган. химии **2017**, *53*, 94.]
- Chupakhin, O. N.; Sidorov, E. O.; Postovskii, I. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1975**, *11*, 1224. [Химия гетероцикл. соединений **1975**, 1433.]
- Pelipko, V. V.; Makarenko, S. V.; Berestovitskaya, V. M.; Baichurin, R. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 574. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, *52*, 574.]
- Ballini, R.; Gabrielli, S.; Palmieri, A. *Synlett* **2009**, 965.
- Ballini, R.; Palmieri, A.; Talaq, M. A. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2611.
- Smirnov, A. S.; Pekki, A. I.; Makarenko, S. V.; Berestovitskaya, V. M. *Rus. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 153. [Журн. общ. химии **2007**, *77*, 163.]
- Berestovitskaya, V. M.; Makarenko, S. V.; Smirnov, A. S.; Gubaidullin, A. T.; Litvinov, I. A.; Pekki, A. I.; Sarkisyan, Z. M. *Rus. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 963. [Журн. общ. химии **2008**, *78*, 820.]
- Slovetskii, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 393. [Успехи химии **1971**, *40*, 740.]
- Pelipko, V. V.; Makarenko, S. V.; Baichurin, R. I.; Berestovitskaya, V. M.; Kovalenko, K. S. *Rus. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1799. [Журн. орган. химии **2017**, *53*, 1765.]
- Yavari, I.; Sour, S.; Sirouspour, M.; Djahaniani, H. *Synthesis* **2006**, 3243.