

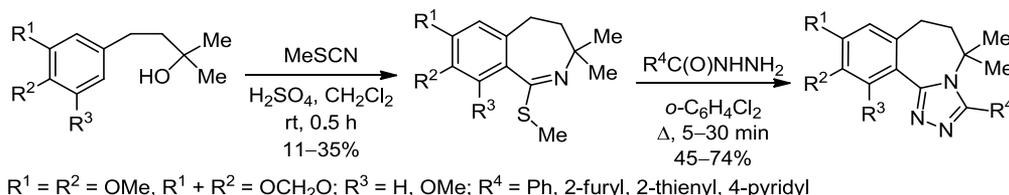
Синтез 3-(гет)арил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]- триазоло[3,4-*a*][2]бензазепинов

Владимир А. Глушков^{1,2*}, Дмитрий Н. Бабенцев¹, Максим В. Дмитриев²,
Ксения А. Степанова², Анастасия Ю. Харинцева², Анастасия Е. Симахина²

¹ Институт технической химии –
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия; e-mail: glusha55@gmail.com

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614099, Россия; e-mail: maxperm@yandex.ru

Поступило 16.07.2020
Принято после доработки 26.08.2020



4-Арил-2-метилбутан-2-олы, замещенные метокси- или метилendioксигруппами, взаимодействуют в присутствии кислоты (H₂SO₄, MeSO₃H) с метилтиоцианатом по реакции Графа–Риттера, образуя с невысокими выходами (11–35%) 1-метилсульфанил-2-бензазепины, которые циклизуются с бензгидразидом или гидразидами гетаренкарбоновых кислот при кипячении в *орто*-дихлорбензоле в соответствующие 3-фенил- и 3-гетарил-6,7-дигидро-5H-1,2,4-триазоло[3,4-*a*][2]бензазепины (выходы 45–74%).

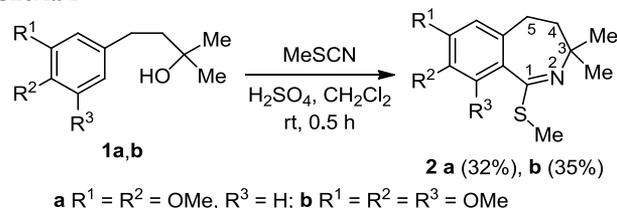
Ключевые слова: 4-арил-2-метилбутан-2-олы, бенз[с]азепины, гидразиды гетаренкарбоновых кислот, метилтиоцианат, 1,2,4-триазоло-2-бензазепины, реакция Риттера.

Формирование изохинолинового цикла реакцией Графа–Риттера известно с середины прошлого века,¹ однако широкое внедрение в практику гетероциклической химии эта реакция получила благодаря работам В. С. Шкляева и его научной школы.² Как ни странно, возможность получения семичленного 2-бензазепинового цикла реакцией Риттера долго оставалась без внимания исследователей. В литературе описан только один случай синтеза 2-бензазепинов реакцией Риттера³ в жестких условиях (MeSO₃H, 150°C, 6 ч). Мы поставили целью расширить эту методологию для получения семичленных циклов – производных 2-бензазепина. Бензазепиновый scaффорд входит в состав многих биологически активных алкалоидов⁴ и обладает разносторонней биологической активностью.⁵ Опубликовано несколько обзоров по методам синтеза производных 2-бензазепина.⁶

Первоначальные опыты показали, что такие синтоны, как этилцианоацетат и бензонитрил, в классических условиях реакции Риттера (20°C, 10 экв. концентрированной H₂SO₄ на 1 экв. смеси карбинола **1a** и нитрила) не взаимодействуют с третичным карбинолом **1a** (схема 1). В обоих случаях (с выходами 45 и 53%

соответственно) был выделен 5,6-диметокси-1,1-диметилиндан⁷ как продукт внутримолекулярной циклизации исходного карбинола **1a**. Тем не менее синтез азепинового цикла удастся провести, если взять более нуклеофильный нитрил, каким является метилтиоцианат. Замещенные 3,3-диметил-1-метилсульфанил-4,5-дигидро-2-бензазепины **2a,b** были получены с выходами 32 и 35%.

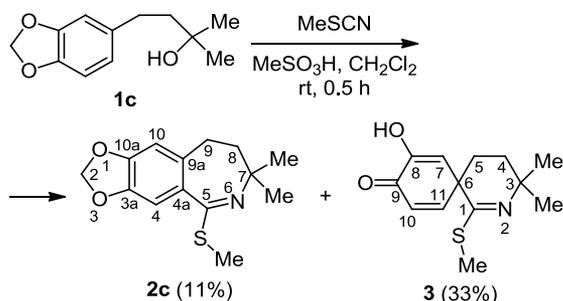
Схема 1



Установлено, что в реакцию вступают только активированные метокси- или метилendioксигруппами 4-арил-2-метилбутан-2-олы. В случае метилendioкси-производного **1c** диоксолановый цикл разрушается в концентрированной H₂SO₄, поэтому конденсацию

карбинола **1c** с метилтиоцианатом проводили в присутствии MeSO_3H . Выход целевого соединения **2c** был невысоким (11%), основным продуктом был спиран **3** (схема 2). Соединения **2c** и **3** были разделены хроматографией на колонке с силикагелем.

Схема 2



Образование тиоэфиров **2a–c** и спирана **3** подтверждено данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также рентгеноструктурным анализом (для соединений **2c** и **3**). В спектрах ЯМР ^1H соединений **2a,b** наблюдаются триплеты метиленовых протонов 4- CH_2 и 5- CH_2 (8- CH_2 и 9- CH_2 у соединения **2c**) соответственно при 2.07–2.15 и 2.47–2.58 м. д. с KCCl_3 $^3J = 6.8$ Гц. Сигналы группы SCH_3 проявляются при 2.36–2.42 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы атома C-1 соединений **2a,b** и соответствующего атома C-5 соединения **2c** находятся в узкой области 160.6–161.2 м. д.

Соединение **2c** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии (рис. 1). Диоксолановый цикл находится в конформации, промежуточной между "конвертом" и "плоской формой", атом C(11) выходит из плоскости O(1)C(3)C(4)O(2) на 0.13 Å. Азепиновый цикл принимает конформацию "искаженная ванна", характерную для аналогичных бензазепинов.⁸ Значимые межмолекулярные укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Соединение **3** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии (рис. 2). Циклогексадиеновый цикл плоский (среднеквадратичное отклонение от плоскости 0.013 Å). Фрагмент тетрагидропиридинового цикла, состоящий из атомов C(8), C(9), C(12) и C(13), разупорядочен по двум позициям с соотношением заселенностей 0.761(5):0.239(5) (для облегчения восприятия рис. 2 атомы минорного компонента не изображены). Оба варианта конформаций гетероцикла могут быть описаны как "искаженная ванна". Атомы C(7), C(1), C(10) и N(1) лежат приблизительно в одной плоскости. Атомы C(8) и C(9) отклоняются в одну сторону от этой плоскости на 0.75 и 0.27 Å, соответствующие атомы C(8A) и C(9A) минорного компонента отклоняются в другую сторону на 0.52 и 0.23 Å. В кристалле молекулы **3** связаны в одномерные цепи посредством межмолекулярных водородных связей O(1)–H(1)⋯O(2) ($1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$).

Далее с целью получения 3-гетарил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-a][2]бензазепинов **4–6 a–d** мы осуществили циклоконденсацию тиоэфиров **2a–c** с бензгидразидом или гидразидами гетаренкарбоновых

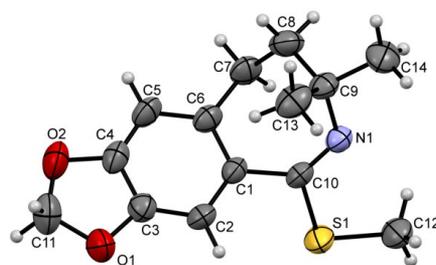


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **2c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

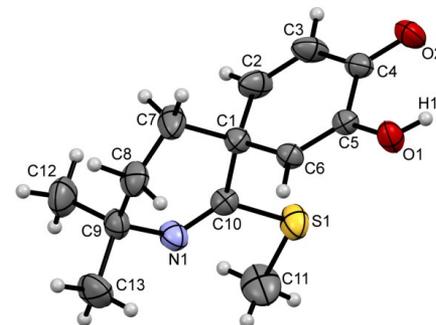
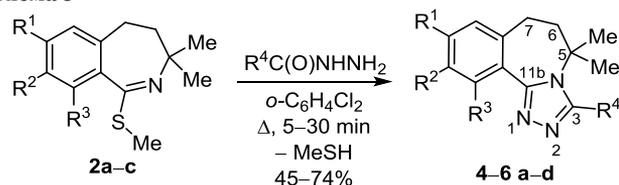


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

кислот (схема 3) по методике, использованной ранее для производных 3,4-дигидроизохинолина.⁹ Строение соединений **4–6 a–d** подтверждено данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также рентгеноструктурным анализом (соединение **4c**, рис. 3).

Схема 3



2a, 4a–d $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; **2b, 5a–d** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OMe}$
2c, 6a–d $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{OCH}_2\text{O}$, $\text{R}^3 = \text{H}$
4–6 a $\text{R}^4 = \text{Ph}$, **b** $\text{R}^4 = 2\text{-furyl}$, **c** $\text{R}^4 = 2\text{-thienyl}$, **d** $\text{R}^4 = 4\text{-pyridyl}$

Сигнал узлового атома C-11b небольшой интенсивности проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **4, 5** (C-12b в случае соединений **6**) в слабом поле при 150.0–155.4 м. д., что подтверждается спектром ^1H - ^{13}C HMBC соединения **5d**, в котором наблюдается дальнейшее взаимодействие протона H-11 с атомом углерода C-11b, и взаимодействие протонов H-2,6 пиридина с атомом C-3. Отнесение слабых сигналов в спектрах фурилзамещенных триазолобензазепинов **4–6 b** в области 154.8–154.9 м. д. проводили с помощью спектров DEPT.

Соединение **4c** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии. Триазольный цикл плоский (среднеквадратичное отклонение от плоскости 0.010 Å). Азепиновый цикл принимает конформацию "конверт". Атомы C(2), N(1), C(1), C(6), C(5) и C(4) лежат приблизительно в

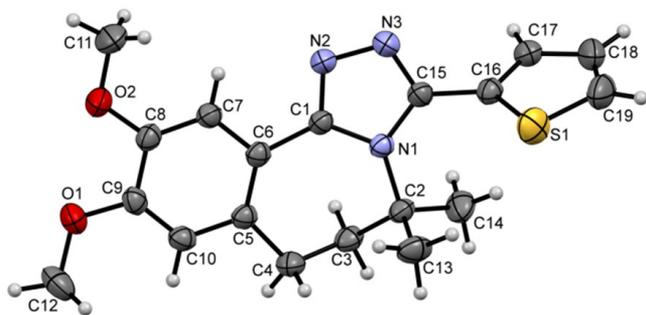


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **4c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

одной плоскости (среднеквадратичное отклонение от плоскости 0.060 \AA), атом C(3) отклоняется от этой плоскости на 0.75 \AA (рис. 3). Диэдральные углы между плоскостью C(2)N(1)C(1)C(6)C(5)C(4) и плоскостями триазольного цикла и бензофрагмента равны 6.4° и 7.7° соответственно. Тиофеновый цикл развернут по отношению к триазольному под углом 64.2° . Наиболее значимыми межмолекулярными взаимодействиями в кристалле являются π - π -стекинг-взаимодействия между бензофрагментами молекул, расположенных антипараллельно. Расстояние между параллельными плоскостями, расстояние между центроидами и смещение равны 3.53 , 3.67 и 0.98 \AA соответственно.

Таким образом, нами установлено, что замещенные метокси- или метилendioксигруппами 4-арил-2-метилбутан-2-олы взаимодействуют с метилтиоцианатом в присутствии сильной кислоты (H_2SO_4 или MeSO_3H) по реакции Графа–Риттера, образуя с невысокими выходами (11–35%) 1-метилсульфанил-2-бензазепины, которые при нагревании в *орто*-дихлорбензоле с бензгидразидом или гидразидами гетаренкарбоновых кислот превращаются с хорошими выходами (45–74%) в 3-фенил- или 3-гетарил-6,7-дигидро-5*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]-бензазепины.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker VERTEX 80v в тонкой пленке, полученной испарением раствора соединения в CHCl_3 (соединения **2a–c**, **3**, **4a,c**, **6b,c**), в суспензии вазелинового масла (остальные соединения). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно) записаны на приборе Bruker Avance III HD 400 в CDCl_3 . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **4d** записаны в $\text{DMCO-}d_6$. При записи спектров ЯМР ^1H внутренний стандарт ГМДС (δ 0.055 м. д.), при записи спектров ЯМР ^{13}C – сигналы растворителя (CDCl_3 : δ 77.16 м. д., $\text{DMCO-}d_6$: δ 39.52 м. д.). Элементный анализ выполнен на приборе Elementar vario EL cube. Температуры плавления определены на приборе ПТП. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil, элюент смесь петролейного эфира ($40\text{--}70^\circ\text{C}$) и EtOAc в соотношении 7:3. Для колоночной хроматографии соединений **2a–c**, **3** использован силикагель Kieselgel 60 с размером частиц $0.063\text{--}0.2 \text{ мм}$.

Использована MeSO_3H (99.5%) фирмы Alfa Aesar (Великобритания).

Синтез соединений 2a–c (общая методика). К 18 мл (338 ммоль) концентрированной H_2SO_4 (92–94%) (для синтеза соединения **2c** вместо H_2SO_4 используют 15 мл (231 ммоль) MeSO_3H) при охлаждении на водяной бане ($15\text{--}20^\circ\text{C}$) по каплям добавляют смесь 30 ммоль соответствующего карбинола **1a–c**, 2.26 мл (2.41 г, 33 ммоль) MeSCN и 3 мл CH_2Cl_2 , после добавления реагентов смесь перемешивают 30 мин и выливают в смесь 50 мл 25% водного NH_3 , 50 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl (буферная смесь, $\text{pH} \sim 8$), 100 г колотого льда и 100 мл CH_2Cl_2 . Водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 ($2 \times 50 \text{ мл}$), объединенный органический слой промывают H_2O и насыщенным раствором NaCl , сушат над MgSO_4 . После отгонки CH_2Cl_2 остаток хроматографируют на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc , градиент от 20:1 до 10:1) и кристаллизуют из петролейного эфира.

3,3-Диметил-7,8-диметокси-1-(метилсульфанил)-4,5-дигидро-3*H*-2-бензазепин (2a) получают из 6.72 г (30 ммоль) карбинола **1a**.¹⁰ Выход 2.68 г (32%), бесцветные кристаллы, т. пл. $71\text{--}74^\circ\text{C}$, R_f 0.58 (петролейный эфир – EtOAc , 7:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2962, 2923, 2855, 2831, 1598, 1579, 1513, 1464, 1348, 1339, 1286, 1265, 1236, 1195, 1162, 1122, 1035, 916, 863, 813. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (6H, с, 2CH_3); 2.15 (2H, т, $^3J = 6.8$, 4- CH_2); 2.37 (3H, с, SCH_3); 2.58 (2H, т, $^3J = 6.8$, 5- CH_2); 3.87 (3H, с, OCH_3); 3.88 (3H, с, OCH_3); 6.65 (1H, с, H-6); 7.13 (1H, с, H-9). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (SCH_3); 31.0 (C-5); 32.6 (2CH_3); 46.9 (C-4); 55.9 (OCH_3); 56.1 (OCH_3); 58.4 (C-3); 110.8 (C-6); 111.4 (C-9); 129.5 (C-9a); 133.6 (C-5a); 147.3 (C-8); 149.8 (C-7); 161.1 (C-1). Найдено, %: C 64.58; H 7.88; N 4.90; S 11.21. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 64.48; H 7.58; N 5.01; S 11.48.

3,3-Диметил-7,8,9-триметокси-1-метилсульфанил-4,5-дигидро-3*H*-2-бензазепин (2b) получают из 7.62 г (30 ммоль) карбинола **1b**.¹¹ Выход 3.25 г (35%), бесцветные кристаллы, т. пл. $81\text{--}83^\circ\text{C}$, R_f 0.54. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2963, 2935, 2855, 1592, 1489, 1457, 1403, 1354, 1324, 1249, 1193, 1164, 1128, 1091, 1046, 995, 927, 822. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.05 (6H, с, 2CH_3); 2.07 (2H, т, $^3J = 6.8$, 4- CH_2); 2.42 (3H, с, SCH_3); 2.47 (2H, т, $^3J = 6.8$, 5- CH_2); 3.84 (3H, с, OCH_3); 3.86 (3H, с, OCH_3); 3.91 (3H, с, OCH_3); 6.48 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (SCH_3); 31.7 (C-5); 32.3 (2CH_3); 46.7 (C-4); 56.0 (OCH_3); 57.3 (C-3); 60.9 (OCH_3); 61.2 (OCH_3); 107.2 (C-6); 124.0 (C-9a); 135.2 (C-5a); 141.0 (C-8); 150.6 (C-9); 154.3 (C-7); 160.6 (C-1). Найдено, %: C 61.89; H 7.35; N 4.50; S 9.97. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, % C 62.11; H 7.49; N 4.53; S 10.36.

7,7-Диметил-5-метилсульфанил-8,9-дигидро-7*H*-[1,3]диоксол[4,5-*h*][2]бензазепин (2c) получают из 6.24 г (30 ммоль) карбинола **1c**.¹² Выход 0.87 г (11%), бесцветные кристаллы, т. пл. $76\text{--}77^\circ\text{C}$, R_f 0.59. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2964, 2923, 2857, 1615, 1596, 1503, 1484, 1451, 1365, 1274, 1257, 1237, 1191, 1158, 1122, 1072, 1040, 937, 867, 832. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.06 (6H, с, 2CH_3); 2.13 (2H, т, $^3J = 6.8$, 8- CH_2); 2.36 (3H, с, SCH_3); 2.52 (2H, т, $^3J = 6.8$, 9- CH_2); 5.94 (2H, с, 2- CH_2); 6.62 (1H, с, H-10); 7.05 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (SCH_3); 31.2 (C-9); 32.6 (2CH_3); 47.2 (C-8); 58.1 (C-7); 101.1 (C-2); 107.6 (C-10); 108.6 (C-4); 131.0 (C-4a);

134.7 (C-9a); 146.0 (C-3a); 148.4 (C-10a); 161.2 (C-5). Найдено, %: С 63.15; Н 6.62; N 5.33; S 11.78. C₁₄H₁₇NO₂S. Вычислено, % С 63.85; Н 6.51; N 5.32; S 12.18.

8-Гидрокси-3,3-диметил-1-метилсульфанил-2-азаспиро[5.5]ундека-1,7,10-триен-9-он (3). После выхода соединения **2c** колонку элюируют смесью петролейный эфир – EtOAc, 5:1, после отгонки растворителя остаток кристаллизуют из смеси петролейный эфир – EtOAc, 5:1. Выход 2.49 г (33%), бесцветные призмы, т. пл. 152–153°C (с разл.), R_f 0.40. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3254 (шир, OH), 1644, 1610, 1425, 1383, 1359, 1253, 1216, 1171, 1138, 1093, 1026, 951, 892, 835, 651. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.27 (6H, с, 2CH₃); 1.72–1.75 (2H, м, 4-CH₂); 1.89–1.93 (2H, м, 5-CH₂); 2.15 (3H, с, SCH₃); 6.07 (1H, д, ⁴J = 2.8, 7-CH); 6.40 (1H, с, OH); 6.46 (1H, д, ³J = 10.0, 10-CH); 6.94 (1H, д, д, ³J = 10.0, ⁴J = 2.8, 11-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 12.5 (SCH₃); 30.6 (2CH₃); 30.7 (C-5); 31.3 (C-4); 48.3 (C-3); 56.5 (C-6); 107.6 (C-6); 119.2 (C-7); 127.2 (C-10); 148.0 (C-8); 153.2 (C-1,11); 181.0 (C=O). Найдено, %: С 61.85; Н 6.78; N 5.60; S 12.67. C₁₃H₁₇NO₂S. Вычислено, % С 62.12; Н 6.82; N 5.57; S 12.76.

Синтез соединений 4–6 (общая методика). Смесь 1 ммоль тиоэфира **2a–c** и 1 ммоль гидразида соответствующей кислоты нагревают в 1 мл *o*-дихлорбензола до начала выделения MeSH и выдерживают при кипении растворителя (180°C) в течение 5–30 мин (до прекращения выделения MeSH). MeSH поглощают в склянке Дрекселя 20% раствором NaOH. После охлаждения добавляют 30 мл петролейного эфира, перемешивают. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, кристаллизуют из 20 мл PhMe (соединение **4c** – из EtOAc, соединение **4d** – из MeCN).

5,5-Диметил-9,10-диметокси-3-фенил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-а][2]бензазепин (4a). Выход 161 мг (46%), бесцветные призмы, т. пл. 235–237°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2951, 2833, 1605, 1521, 1445, 1418, 1314, 1256, 1224, 1200, 1163, 1105, 1093, 1040, 1024, 948, 893, 871, 772, 706, 593. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.27 (6H, с, 2CH₃); 2.16 (2H, т, ³J = 6.0, 6-CH₂); 2.87 (2H, т, ³J = 6.0, 7-CH₂); 3.89 (3H, с, OCH₃); 3.94 (3H, с, OCH₃); 6.67 (1H, с, H-8); 7.40–7.48 (5H, м, H Ph); 7.83 (1H, с, H-11). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.9 (C-7); 31.5 (2CH₃); 44.6 (C-6); 55.9 (OCH₃); 56.1 (OCH₃); 60.7 (C-5); 111.2 (C-8); 112.7 (C-11); 120.7 (C-7a); 127.9 (C-2,6 Ph); 129.5 (C-4 Ph); 130.8 (C-3,5 Ph); 131.8 (C-1 Ph); 132.3 (C-11a); 147.7 (C-10); 150.0 (C-9); 154.5 (C-3); 155.4 (C-11b). Найдено, %: С 72.16; Н 6.59; N 11.99. C₂₁H₂₃N₃O₂. Вычислено, % С 72.18; Н 6.63; N 12.03.

5,5-Диметил-9,10-диметокси-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-а][2]бензазепин (4b). Выход 231 мг (68%), бесцветные листочки, т. пл. 203–206°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1610, 1524, 1455, 1433, 1418, 1315, 1251, 1219, 1202, 1161, 1110, 1038, 898, 759. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.42 (6H, с, 2CH₃); 2.18 (2H, т, ³J = 6.0, 6-CH₂); 2.88 (2H, т, ³J = 6.0, 7-CH₂); 3.89 (3H, с, OCH₃); 3.94 (3H, с, OCH₃); 6.53 (1H, д, д, ³J_{3,4} = 3.2, ³J_{4,5} = 2.0, H-4 Fur); 6.65 (1H, с, H-8); 6.78 (1H, д, д, ³J_{3,4} = 3.2, ⁴J_{3,5} = 0.6, H-3 Fur); 7.57 (1H, д, д, ³J_{4,5} = 2.0, ⁴J_{3,5} = 0.6, H-5 Fur); 7.92 (1H, с, H-11). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.7 (C-7); 29.8 (2CH₃); 44.3 (C-6); 55.9 (OCH₃);

56.1 (OCH₃); 61.1 (C-5); 111.1 (C-3 Fur); 111.5 (C-4 Fur); 113.1 (C-8); 114.6 (C-11); 119.9 (C-7a); 133.2 (C-11a); 142.7 (C-10); 143.6 (C-5 Fur); 147.0 (C-9); 147.6 (C-3); 150.2 (C-11b); 154.8 (C-2 Fur). Найдено, %: С 67.04; Н 6.17; N 12.37. C₁₉H₂₁N₃O₃. Вычислено, % С 67.24; Н 6.24; N 12.38.

5,5-Диметил-9,10-диметокси-3-(тиофен-2-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-а][2]бензазепин (4c). Выход 227 мг (62%), бесцветные ромбические призмы, т. пл. 219–221°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3022, 2950, 2831, 1608, 1524, 1473, 1454, 1435, 1423, 1308, 1260, 1194, 1166, 1092, 1024, 891, 849, 801, 749, 713. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.45 (6H, с, 2CH₃); 2.19 (2H, т, ³J = 6.0, 6-CH₂); 2.89 (2H, т, ³J = 6.0, 7-CH₂); 3.91 (3H, с, OCH₃); 3.96 (3H, с, OCH₃); 6.67 (1H, с, H-8); 7.10 (1H, д, д, ³J_{4,5} = 4.8, ³J_{4,3} = 3.6, H-4 тиофен); 7.30 (1H, д, д, ³J_{3,4} = 3.6, ⁴J_{3,5} = 1.2, H-3 тиофен); 7.51 (1H, д, д, ³J_{5,4} = 4.8, ⁴J_{5,3} = 1.2, H-5 тиофен); 7.90 (1H, с, H-11). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.7 (C-7); 30.8 (2CH₃); 44.7 (C-6); 55.9 (OCH₃); 56.1 (OCH₃); 61.2 (C-5); 111.1 (C-8); 113.1 (C-11); 120.3 (C-5 тиофен); 126.6 (C-4 тиофен); 128.5 (C-7a); 130.9 (C-3 тиофен); 131.7 (C-11a); 133.0 (C-1 тиофен); 147.7 (C-10); 149.1 (C-9); 150.2 (C-3); 154.9 (C-11b). Найдено, %: С 63.76; Н 5.95; N 11.71; S 8.95. C₁₉H₂₁N₃O₂S. Вычислено, %: С 64.20; Н 5.95; N 11.82; S 9.02.

5,5-Диметил-9,10-диметокси-3-(пиридин-4-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-а][2]бензазепин (4d). Выход 203 мг (58%), бесцветные кристаллы, т. пл. 260–263°C (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1608, 1523, 1453, 1432, 1414, 1316, 1252, 1220, 1203, 1162, 1113, 1038, 893, 835, 810. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.31 (6H, с, 2CH₃); 2.20 (2H, т, ³J = 6.0, 6-CH₂); 2.95 (2H, т, ³J = 6.0, 7-CH₂); 3.86 (3H, с, OCH₃); 3.87 (3H, с, OCH₃); 6.96 (1H, с, H-8); 7.62 (2H, д, д, ³J = 5.6, H-3,5 Py); 7.75 (1H, с, H-11); 8.77 (2H, д, д, ³J = 5.6, H-2,6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.9 (C-7); 30.6 (2CH₃); 43.2 (C-6); 55.6 (OCH₃); 55.7 (OCH₃); 60.5 (C-5); 112.4 (C-8); 113.0 (C-11); 120.0 (C-7a); 125.2 (C-3,5 Py); 132.9 (C-11a); 140.0 (C-1 Py); 147.2 (C-10); 149.0 (C-2,6 Py); 150.1 (C-9); 152.5 (C-3); 153.8 (C-11b). Найдено, %: С 68.48; Н 6.34; N 15.85. C₂₀H₂₂N₄O₂. Вычислено, % С 68.55; Н 6.33; N 15.99.

5,5-Диметил-9,10,11-триметокси-3-фенил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-а][2]бензазепин (5a). Выход 171 мг (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 189–190°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1598, 1429, 1416, 1359, 1327, 1236, 1190, 1165, 1129, 1110, 1069, 1009, 777, 710. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.13 (6H, с, 2CH₃); 2.14 (2H, т, ³J = 6.8, 6-CH₂); 2.89 (2H, т, ³J = 6.8, 7-CH₂); 3.91 (3H, с, OCH₃); 3.92 (3H, с, OCH₃); 4.00 (3H, с, OCH₃); 6.58 (1H, с, H-8); 7.38–7.47 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 31.4 (C-7); 32.7 (2CH₃); 45.4 (C-6); 56.1 (OCH₃); 59.9 (C-5); 61.1 (OCH₃); 62.0 (OCH₃); 107.5 (C-8); 116.7 (C-11a); 127.9 (C-2,6 Ph); 129.4 (C-4 Ph); 130.5 (C-3,5 Ph); 131.9 (C-7a); 134.9 (C-1 Ph); 141.9 (C-10); 151.3 (C-11); 152.2 (C-9); 153.4 (C-3); 154.7 (C-11b). Найдено, %: С 69.62; Н 6.67; N 10.99. C₂₂H₂₅N₃O₃. Вычислено, %: С 69.64; Н 6.64; N 11.07.

5,5-Диметил-9,10,11-триметокси-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-а][2]бензазепин (5b). Выход 174 мг (47%), бесцветные кристаллы, т. пл. 168–171°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1602, 1477, 1430, 1418, 1356,

1323, 1241, 1226, 1193, 1163, 1131, 1113, 1091, 1056, 1007, 903, 850, 765. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.21 (6H, с, 2CH_3); 2.16 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.61 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 3.89 (3H, с, OCH_3); 3.90 (3H, с, OCH_3); 3.96 (3H, с, OCH_3); 6.51 (1H, д. д., $^3J_{3,4} = 3.2$, $^3J_{4,5} = 2.0$, H-4 Fur); 6.57 (1H, с, H-8); 6.75 (1H, д. д., $^3J_{3,4} = 3.2$, $^4J_{3,5} = 0.4$, H-3 Fur); 7.54 (1H, д. д., $^3J_{4,5} = 2.0$, $^4J_{3,5} = 0.4$, H-5 Fur). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.6 (2CH_3); 31.1 (C-7); 45.4 (C-6); 56.0 (OCH_3); 60.1 (C-5); 61.0 (OCH_3); 61.9 (OCH_3); 107.4 (C-8); 111.3 (C-3 Fur); 114.1 (C-4 Fur); 116.1 (C-11a); 135.3 (C-7a); 141.8 (C-10); 142.4 (C-11); 143.1 (C-5 Fur); 144.8 (C-3); 152.0 (C-9); 152.3 (C-11b); 154.8 (C-2 Fur). Найдено, %: С 64.81; Н 6.26; N 11.36. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65.03; Н 6.28; N 11.37.

5,5-Диметил-9,10,11-триметокси-3-(тиофен-2-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]бензазепин (5с). Выход 266 мг (69%), бесцветные ромбические кристаллы, т. пл. 177–179°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1598, 1570, 1473, 1442, 1427, 1417, 1355, 1324, 1242, 1227, 1195, 1162, 1129, 1107, 1082, 1058, 1000, 838, 719. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.17 (6H, с, 2CH_3); 2.08 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.56 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 3.84 (6H, с, 2OCH_3); 3.92 (3H, с, OCH_3); 6.51 (1H, с, H-8); 7.00 (1H, д. д., $^3J_{4,5} = 4.8$, $^3J_{4,3} = 3.6$, H-4 тиофен); 7.19 (1H, д. д., $^3J_{3,4} = 3.6$, $^4J_{3,5} = 1.2$, H-3 тиофен); 7.41 (1H, д. д., $^3J_{5,4} = 4.8$, $^4J_{5,3} = 1.2$, H-5 тиофен). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.2 (C-7); 31.8 (2CH_3); 45.5 (C-6); 56.0 (OCH_3); 60.4 (C-5); 61.0 (OCH_3); 62.0 (OCH_3); 107.4 (C-8); 116.5 (C-11a); 126.5 (C-4 тиофен); 128.1 (C-5 тиофен); 130.7 (C-7a); 131.5 (C-3 тиофен); 135.0 (C-10); 141.8 (C-1 тиофен); 147.0 (C-11); 151.9 (C-9); 152.3 (C-3); 154.8 (C-11b). Найдено, %: С 62.17; Н 5.86; N 10.85; S 8.20. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 62.32; Н 6.01; N 10.90; S 8.32.

5,5-Диметил-9,10,11-триметокси-3-(пиридин-4-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]бензазепин (5d). Выход 203 мг (58%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 208–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1598, 1419, 1361, 1329, 1238, 1188, 1164, 1114, 1096, 1062, 1013, 822. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.17 (6H, с, 2CH_3); 2.17 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.67 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 3.92 (6H, с, 2OCH_3); 4.00 (3H, с, OCH_3); 6.60 (1H, с, H-8); 7.43 (2H, д. д., $^3J = 4.8$, $^4J = 1.2$, H-3,5 Py); 8.70 (2H, д. д., $^3J = 4.8$, $^4J = 1.2$, H-2,6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.3 (C-7); 32.8 (2CH_3); 45.3 (C-6); 56.0 (OCH_3); 60.0 (C-5); 61.0 (OCH_3); 62.0 (OCH_3); 107.6 (C-8); 116.7 (C-11a); 125.0 (C-3,5 Py); 134.7 (C-1 Py); 140.4 (C-7a); 141.9 (C-10); 149.5 (C-2,6 Py); 151.0 (C-11); 151.8 (C-9); 152.2 (C-3); 154.9 (C-11b). Найдено, %: С 66.27; Н 6.43; N 14.56. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 66.30; Н 6.36; N 14.73.

5,5-Диметил-3-фенил-6,7-дигидро-5H-[1,3]диоксоло[4,5-*h*][1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]бензазепин (6a). Выход 247 мг (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 191–193°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1503, 1445, 1432, 1316, 1255, 1242, 1125, 1032, 928, 871, 768, 703. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.26 (6H, с, 2CH_3); 2.16 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.81 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 5.99 (2H, с, 10-CH_2); 6.67 (1H, с, H-8); 7.40–7.50 (5H, м, H Ph); 7.67 (1H, с, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.2 (C-7); 31.9 (2CH_3); 45.0 (C-6); 60.8 (C-5); 101.4 (C-10); 108.4 (C-8); 109.8 (C-12); 122.2 (C-7a); 128.0 (C-2,6 Ph); 129.6 (C-1 Ph); 130.9 (C-3,5 Ph); 131.8 (C-12a); 134.1 (C-4 Ph); 146.7 (C-11a);

148.9 (C-8a); 155.7 (C-3); 155.4 (C-12b). Найдено, %: С 71.73; Н 5.68; N 12.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72.05; Н 5.74; N 12.60.

5,5-Диметил-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,3]диоксоло[4,5-*h*][1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]бензазепин (6b). Выход 179 мг (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 197–199°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3132, 2974, 2942, 2907, 1501, 1460, 1432, 1374, 1313, 1231, 1165, 1038, 1001, 927, 905, 873, 830, 749, 595. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (6H, с, 2CH_3); 2.18 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.80 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 5.97 (2H, с, 10-CH_2); 6.52 (1H, д. д., $^3J_{3,4} = 3.6$, $^3J_{4,5} = 1.6$, H-4 Fur); 6.64 (1H, с, H-8); 6.78 (1H, д. д., $^3J_{3,4} = 3.6$, $^4J_{3,5} = 0.4$, H-3 Fur); 7.57 (1H, д. д., $^3J_{4,5} = 1.6$, $^4J_{3,5} = 0.4$, H-5 Fur); 7.75 (1H, с, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.8 (C-7); 30.1 (2CH_3); 44.8 (C-6); 61.1 (C-5); 101.4 (C-10); 108.2 (C-3 Fur); 110.1 (C-4 Fur); 111.5 (C-8); 114.6 (C-12); 121.4 (C-7a); 135.0 (C-12a); 142.6 (C-11a); 143.3 (C-5 Fur); 146.6 (C-8a); 146.8 (C-3); 149.0 (C-12b); 154.9 (C-2 Fur). Найдено, %: С 66.90; Н 5.43; N 12.88. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 66.86; Н 5.30; N 13.00.

5,5-Диметил-3-(тиофен-2-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,3]диоксоло[4,5-*h*][1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]бензазепин (6с). Выход 224 мг (66 %), бесцветные призмы, т. пл. 205–208°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3111, 3088, 2953, 1622, 1503, 1474, 1457, 1446, 1433, 1414, 1396, 1371, 1326, 1311, 1253, 1233, 1165, 1137, 1117, 1035, 925, 884, 851, 752, 715, 666, 618. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (6H, с, 2CH_3); 2.15 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.80 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 5.97 (2H, с, 10-CH_2); 6.64 (1H, с, H-8); 7.08 (1H, д. д., $^3J_{4,5} = 4.2$, $^3J_{4,3} = 3.6$, H-4 тиофен); 7.28 (1H, д. д., $^3J_{3,4} = 3.6$, $^4J_{3,5} = 1.2$, H-3 тиофен); 7.48 (1H, д. д., $^3J_{5,4} = 4.2$, $^4J_{5,3} = 1.2$, H-5 тиофен); 7.72 (1H, с, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.8 (C-7); 31.0 (2CH_3); 45.0 (C-6); 61.2 (C-5); 101.4 (C-10); 108.2 (C-8); 110.0 (C-12); 121.8 (C-4 тиофен); 126.5 (C-5 тиофен); 128.4 (C-7a); 130.7 (C-3 тиофен); 131.7 (C-12a); 134.8 (C-2 тиофен); 146.6 (C-11a); 148.9 (C-8a); 148.9 (C-3); 155.0 (C-12b). Найдено, %: С 63.41; Н 4.99; N 12.33; S 9.34. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 63.70; Н 5.05; N, 12.38; S 9.45.

5,5-Диметил-3-(пиридин-4-ил)-6,7-дигидро-5H-[1,3]диоксоло[4,5-*h*][1,2,4]триазоло[3,4-*a*][2]бензазепин (6d). Выход 241 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 210–213°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1604, 1501, 1449, 1418, 1313, 1236, 1133, 1087, 1035, 924, 835, 607. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.21 (6H, с, 2CH_3); 2.11 (2H, т, $^3J = 6.8$, 6-CH_2); 2.74 (2H, т, $^3J = 6.8$, 7-CH_2); 5.93 (2H, с, 10-CH_2); 6.62 (1H, с, H-8); 7.38 (2H, д. д., $^3J = 4.8$, $^4J = 1.2$, 3,5-H Py); 7.56 (1H, с, H-12); 8.65 (2H, д. д., $^3J = 4.8$, $^4J = 1.2$, H-2,6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.1 (C-7); 32.03 (2CH_3); 44.7 (C-6); 61.0 (C-5); 101.5 (C-10); 108.5 (C-8); 109.6 (C-12); 121.8 (C-7a); 125.3 (C-3,5 Py); 133.9 (C-12a); 140.2 (C-1 Py); 146.8 (C-11a); 149.1 (C-8a); 149.5 (C-2,6 Py); 152.8 (C-3); 155.2 (C-12b). Найдено, %: С 67.89; Н 5.23; N 16.65. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 68.25; Н 5.43; N 16.76.

Рентгеноструктурное исследование соединений 2с, 3 и 4с. Соединения **2с**, **3** получены кристаллизацией из петролейного эфира, соединение **4с** – из EtOAc, как описано выше. Набор экспериментальных отражений образцов соединений получен на монокристалльном

дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 295(2)K, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK.¹³ Структуры расшифрованы с помощью программ SHELXS¹⁴ (соединения **3** и **4c**) или Superflip¹⁵ (соединение **2c**) и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL¹⁶ с графическим интерфейсом OLEX2.¹⁷ Атомы водорода включены в уточнение по модели "наездник" (за исключением атома водорода группы ОН, уточненного независимо в изотропном приближении).

Соединение 2c (C₁₄H₁₇NO₂S, M 263.34). Триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$; a 7.2446(15), b 7.3032(13), c 13.434(2) Å; α 89.818(14), β 87.204(15), γ 70.261(18)°; V 668.1(2) Å³; Z 2; $d_{\text{выч}}$ 1.309 г/см³; μ 0.236 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0490 (для 2249 отражений с $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1449 (для всех 3092 независимых отражений), S 1.040.

Соединение 3 (C₁₃H₁₇NO₂S, M 251.33). Моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$; a 13.675(3), b 5.8564(14), c 17.115(4) Å; β 109.01(3)°; V 1296.0(6) Å³; Z 4; $d_{\text{выч}}$ 1.288 г/см³; μ 0.240 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0471 (для 2239 отражений с $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1313 (для всех 3022 независимых отражений), S 1.052.

Соединение 4c (C₁₉H₂₁N₃O₂S, M 355.45). Триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$; a 8.8921(15), b 9.5459(15), c 11.5997(17) Å; α 71.096(14), β 82.120(13), γ 73.903(14)°; V 893.8(3) Å³; Z 2; $d_{\text{выч}}$ 1.321 г/см³; μ 0.199 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0491 (для 3171 отражения с $I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1448 (для всех 4084 независимых отражений), S 1.034.

Результаты PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1988270 (соединение **2c**), CCDC 1988271 (соединение **3**) и CCDC 1988269 (соединение **4c**)).

Работа выполнена по госзаданию № ААА-А18-118030790037-7 с использованием оборудования ЦКП "Исследования материалов и вещества" Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.

Список литературы

- (a) Wollweber, H.; Hiltmann, R. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 1001. (b) Seeger, E.; Engel, W.; Teufel, H.; Machleidt, H. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1674. (c) Krimen, L. I.; Cota, D. J. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 1969, vol. 17, p. 213.
- (a) Shklyayev, V. S.; Aleksandrov, B. B.; Legotkina, G. I.; Gavrilov, M. S.; Vakhnin, M. I.; Mikhailovskii, A. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1983**, *19*, 1242. [Химия гетероцикл. соединений **1983**, 1560.] (b) Aleksandrov, B. B.; Gavrilov, M. S.; Vakhnin, M. I.; Shklyayev, V. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1985**, *21*, 662. [Химия гетероцикл. соединений **1985**, 794.] (c) Glushkov, V. A.; Shklyayev, Yu. V. *Mendeleev Commun.* **1998**, *8*, 17. (d) Glushkov, V. A.; Shurov, S. N.; Maiorova, O. A.; Postanogova, G. A.; Feshina, E. V.; Shklyayev, Yu. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 444. [Химия гетероцикл. соединений **2001**, 492.] (e) Mikhailovskii, A. G.; Pogorelova, E. S.; Pershina, N. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 562. [Химия гетероцикл. соединений **2020**, 56, 562.]
- Basavaiah, D.; Satyanarayana, T. *Chem. Commun.* **2004**, 32.
- (a) Kametani, T.; Fukumoto, K. *Heterocycles* **1975**, *3*, 931. (b) Scott, L. J.; Goa, K. L. *Drugs* **2000**, *60*, 1095. (c) Sha, C.-K.; Hong, A.-W.; Huang, C.-M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2177. (d) Banwell, M. G.; Kokas, O. J.; Willis, A. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3503.
- (a) Johnson, P. D.; Aristoff, P. A.; Zurenko, G. E.; Schaadt, R. D.; Yagi, B. H.; Ford, C. W.; Hamel, J. C.; Stapert, D.; Moerman, J. K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 4197. (b) Mach, U. R.; Hackling, A. E.; Perachon, S.; Ferry, S.; Wermuth, C. G.; Schwartz, J.-C.; Sokoloff, P.; Stark, H. *ChemBioChem* **2004**, *5*, 508. (c) Bradshaw, B.; Evans, P.; Fletcher, J.; Lee, A. T. L.; Mwashimba, P. G.; Oehlich, D.; Thomas, E. J.; Davies, R. H.; Allen, B. C. P.; Broadley, K. J.; Hamrouni, A.; Escargueil, C. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2138. (d) Aoyama, A.; Endo-Umeda, K.; Kishida, K.; Ohgane, K.; Noguchi-Yachide, T.; Aoyama, H.; Ishikawa, M.; Miyachi, H.; Makishima, M.; Hashimoto, Y. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 7360. (e) Parcella, K.; Nickel, A.; Beno, B. R.; Sheriff, S.; Wan, C.; Wang, Y.-K.; Roberts, S. B.; Meanwell, N. A.; Kadow, J. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 295.
- (a) Kasperek, S. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1974**, *17*, 45. (b) Kouznetsov, V.; Salas, S.; Vargas, L. Y.; Zubkov, F.; Varlamov, A.; Martinez, J. R.; Palma Rodríguez, A. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 1591. (c) Грудинин, П. Г. Автореф. дис. канд. хим. наук; Москва, 2000. (d) Kouznetsov, V.; Palma, A.; Ewert, C. *Curr. Org. Chem.* **2001**, *5*, 519. (e) Nedolya, N. A.; Trofimov, B. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 152. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 166.] (f) Danyliuk, I. Yu.; Vas'kevich, R. I.; Vas'kevich, A. I.; Vovk, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 802. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 802.] (g) Varlamov, A. V.; Grudin, D. G.; Chernyshev, A. I.; Levov, A. N.; Lobanov, I. Yu.; Borisov, R. S.; Zubkov, F. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, *53*, 1711. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2004**, 1647.]
- (a) Cacciottolo, B.; Ondet, P.; Poulain-Martini, S.; Lemièrre, G.; Duñach, E. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 765. (b) Wu, Z.; Ma, D.; Zhou, B.; Ji, X.; Ma, X.; Wang, X.; Zhang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12288.
- Gerdes, K.; Sagar, P.; Froehlich, R.; Wibbeling, B.; Wuerthwein, E. U. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3465.
- Aleksandrov, B. B.; Glushkov, V. A.; Glushkova, E. N.; Gorbunov, A. A.; Shklyayev, V. S.; Shklyayev, Yu. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, *30*, 449. [Химия гетероцикл. соединений **1994**, 511.]
- (a) Kropf, H.; Bernert, C. R. *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1971**, *751*, 109. (b) Hamamoto, H.; Hata, K.; Nambu, H.; Shiozaki, Y.; Tohma, H.; Kita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2293.
- Huneck, S.; Conolly, J. D.; Harrison, L. J.; Joseph, R. S. I.; Pocs, T. *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2396.
- Grisar, J. M.; Claxton, G. P.; Bare, T. M.; Dage, R. C.; Cheng, H. C.; Woodward, J. K. *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 327.
- CrysAlisPro, Version 1.171.37.33*; Agilent Technologies (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.