

И. Б. Дзвинчук

**ДЕЗАРИЛИРОВАНИЕ С АРОМАТИЗАЦИЕЙ
ПРИ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ 4-(ДИМЕТИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА,
2-ФЕНАЦИЛАЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ И 1,3-[N,C]-ДИНУКЛЕОФИЛОВ**

Трехкомпонентная циклоконденсация с участием *n*-(диметиламино)бензальдегида, 2-фенацилазагетероцикла и 1,3-[N,C]-динуклеофила (3,5-диметоксианилина, 6-амино-1,3-диметилпиримидин-2,4-диона, 1-амино-3-метил-5-фенилпиразола) в кипящей уксусной кислоте сопровождается ароматизацией первоначально образующихся аннелированных 2-фенил-3-гетарил-4-(*n*-диметиламинофенил)-1,4-дигидропиридинов, направление которой – с отщеплением диметиламинофенильного заместителя или его сохранением – определяется основностью гетарильного остатка и строением второго цикла, построенного на основе бинуклеофила. Обсуждается возможный механизм реакции.

Ключевые слова: альдегиды, анилины, бензимидазолы, бензотиазолы, имидазолы, пиразолы, пиразоло[3,4-*b*]пиридины, пиридо[2,3-*d*]пиримидины, пиримидины, хинолины, ароматизация, дезарилирование, реакция Ганча, селективность.

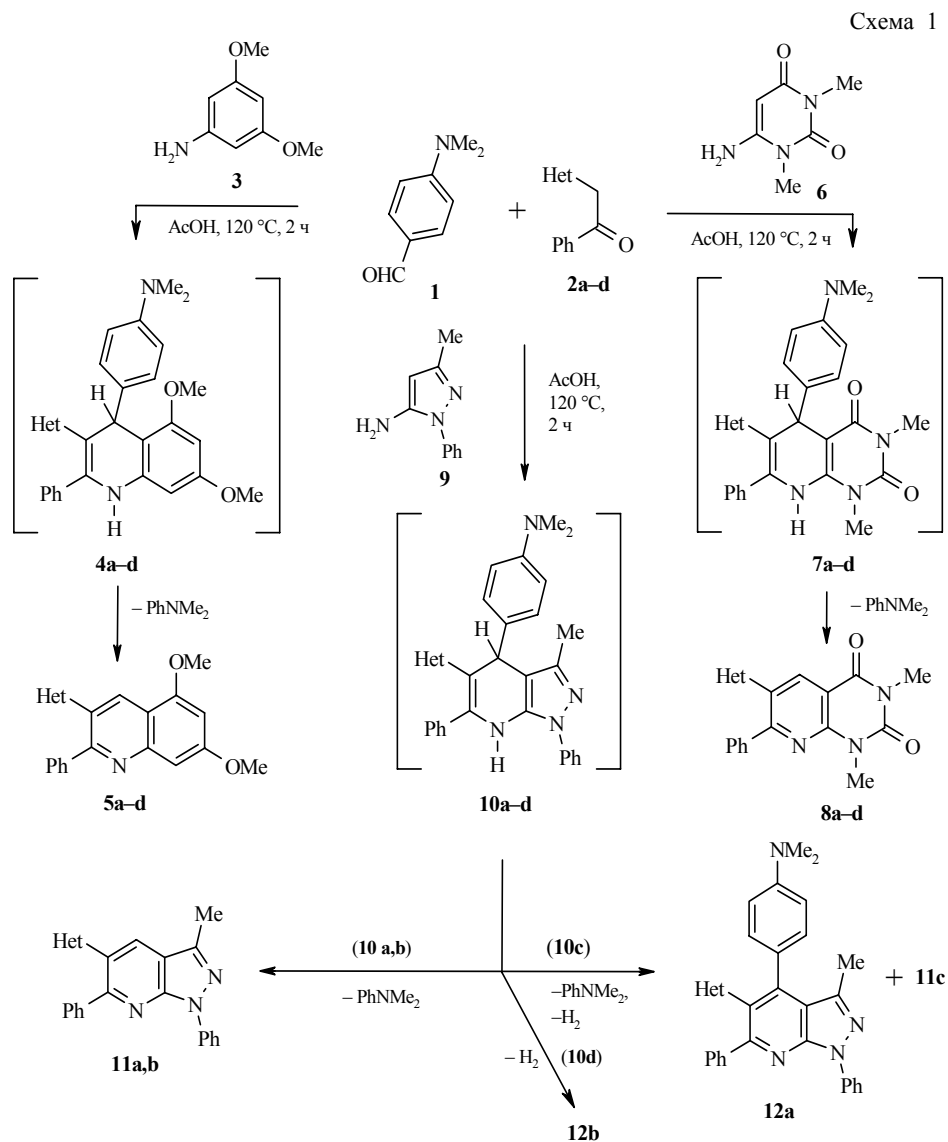
Метод получения пиридинов по Ганчу, основанный на циклоконденсации альдегидов, ацетоуксусного эфира и аммиака с последующим окислением образующихся 1,4-дигидропиридинов, развивается по пути модификации условий синтеза и природы исходных реагентов [1, 2]. Трехкомпонентное взаимодействие альдегидов с разнообразными карбонилметиленактивными соединениями и 1,3-[N,C]-динуклеофилами применяется в синтезе 1,4-дигидропиридинов [2], пиразоло[3,4-*b*]хинолинов [3] и пиридо[2,3-*d*]пиримидинов [4].

При использовании формальдегида указанная реакция протекает не избирательно, что затрудняет синтез соединений с не замещенным по положению 4 пиридиновым циклом [5–7]. Известно, что формальдегид можно заменить другими альдегидами, поскольку при нагревании реакционной смеси в уксусной кислоте образовавшиеся продукты с алкил(арил)замещенным дигидропиридиновым циклом склонны претерпевать ароматизацию в результате дезалкилирования (либо дезарилирования) [4, 8]. Достоинство такого способа синтеза – совмещение в одном процессе и получения дигидропиридинового соединения, и его последующей ароматизации, причем без применения окислителя. Однако реакция с каждым из изученных альдегидов, за исключением 4-(диметиламино)бензальдегида (**1**), отличается большой продолжительностью (48 ч) и низкой избирательностью (выходы 10–55 %) [4]. В случае альдегида **1** образование соответствующего соединения, содержащего 1,4-дигидропиридиновый цикл, легко и избирательно сопровождается ароматизацией в результате отщепления N,N-диметиланилина [8]. На этой основе разработан новый подход к синтезу соединений с не замещенным по поло-

жению 4 пиридиновым циклом, использованный для получения производных акридина [8], пиразоло[3,4-*b*]пиридина [9] и пиридо[2,3-*d*]пиримидина [10].

С целью расширения границ указанного метода с применением альдегида **1** и выяснения механизма ароматизации в настоящей работе изучено трехкомпонентное взаимодействие этого альдегида, 2-фенацил-азагетероциклов **2a-d** и некоторых 1,3-[N,C]-динуклеофилов (см. схему 1).

Нами найдено, что, как и в изученных ранее примерах, конденсация реагентов **1**, **2a-d** и 3,5-диметоксианилина (**3**) в качестве 1,3-динуклеофила не останавливается на образовании соединений с 1,4-дигидропиридиновым



2,4,5,7,8,10,11 a Het = 2-хинолил, **b** Het = 2-бензотиазолил; **2,4,5,7,8,10 c** Het = 2-(1-метил)бензимидазолил, **d** Het = 2-имидазолил; **12 a** Het = 2-(1-метил)бензимидазолил, **b** Het = 2-имидазолил

Т а б л и ц а 1

Характеристика синтезированных соединений

| Соединение | Брутто-формула | Найдено, % Вычислено, % | | | Т. пл., °С | Выход, %* |
|------------|---|----------------------------|------|-------|-------------|-----------|
| | | С | Н | N | | |
| 5a | C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ | 79.41 | 5.03 | 7.22 | 145.0–146.5 | 75 |
| | | 79.57 | 5.14 | 7.14 | | |
| 5b | C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ S | 72.19 | 4.38 | 6.89 | 183.5–185.0 | 81 |
| | | 72.34 | 4.55 | 7.03 | | |
| 5c | C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂ | 75.79 | 5.18 | 10.47 | 198.5–200.0 | 73 |
| | | 75.93 | 5.35 | 10.63 | | |
| 5d | C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₂ | 72.33 | 5.23 | 12.47 | 269.5–271.0 | 62 |
| | | 72.49 | 5.17 | 12.68 | | |
| 8a | C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ | 72.94 | 4.68 | 14.12 | 233.0–234.5 | 80 |
| | | 73.08 | 4.60 | 14.20 | | |
| 8b | C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ S | 65.83 | 4.22 | 13.77 | 286.5–288.0 | 84 |
| | | 65.99 | 4.03 | 13.99 | | |
| 8c | C ₂₃ H ₁₉ N ₅ O ₂ | 69.37 | 4.68 | 17.47 | 227.0–228.5 | 77 |
| | | 69.51 | 4.82 | 17.62 | | |
| 8d | C ₁₈ H ₁₅ N ₅ O ₂ | 64.68 | 4.36 | 20.89 | 277.0–278.5 | 81 |
| | | 64.86 | 4.54 | 21.01 | | |
| 11a | C ₂₈ H ₂₀ N ₄ | 81.38 | 4.78 | 13.37 | 153.0–154.5 | 75 |
| | | 81.53 | 4.89 | 13.58 | | |
| 11b | C ₂₆ H ₁₈ N ₄ S | 74.48 | 4.18 | 13.22 | 191.5–193.0 | 90 |
| | | 74.62 | 4.34 | 13.39 | | |
| 12d | C ₃₀ H ₂₆ N ₆ | 76.38 | 5.66 | 17.73 | 335.0–337.0 | 19 |
| | | 76.57 | 5.57 | 17.86 | | |

* Выходы указаны до очистки продуктов перекристаллизацией.

циклом типа **4**, а легко и избирательно сопровождается отщеплением N,N-диметиланилина с образованием ранее неизвестных производных хинолина **5a–d**.

С 6-амино-1,3-диметилпиримидин-2,4-дионом (**6**) реакция протекает аналогично: через интермедиаты типа **7** и последующее образование новых производных пиридо[2,3-*d*]пиримидина **8a–d**.

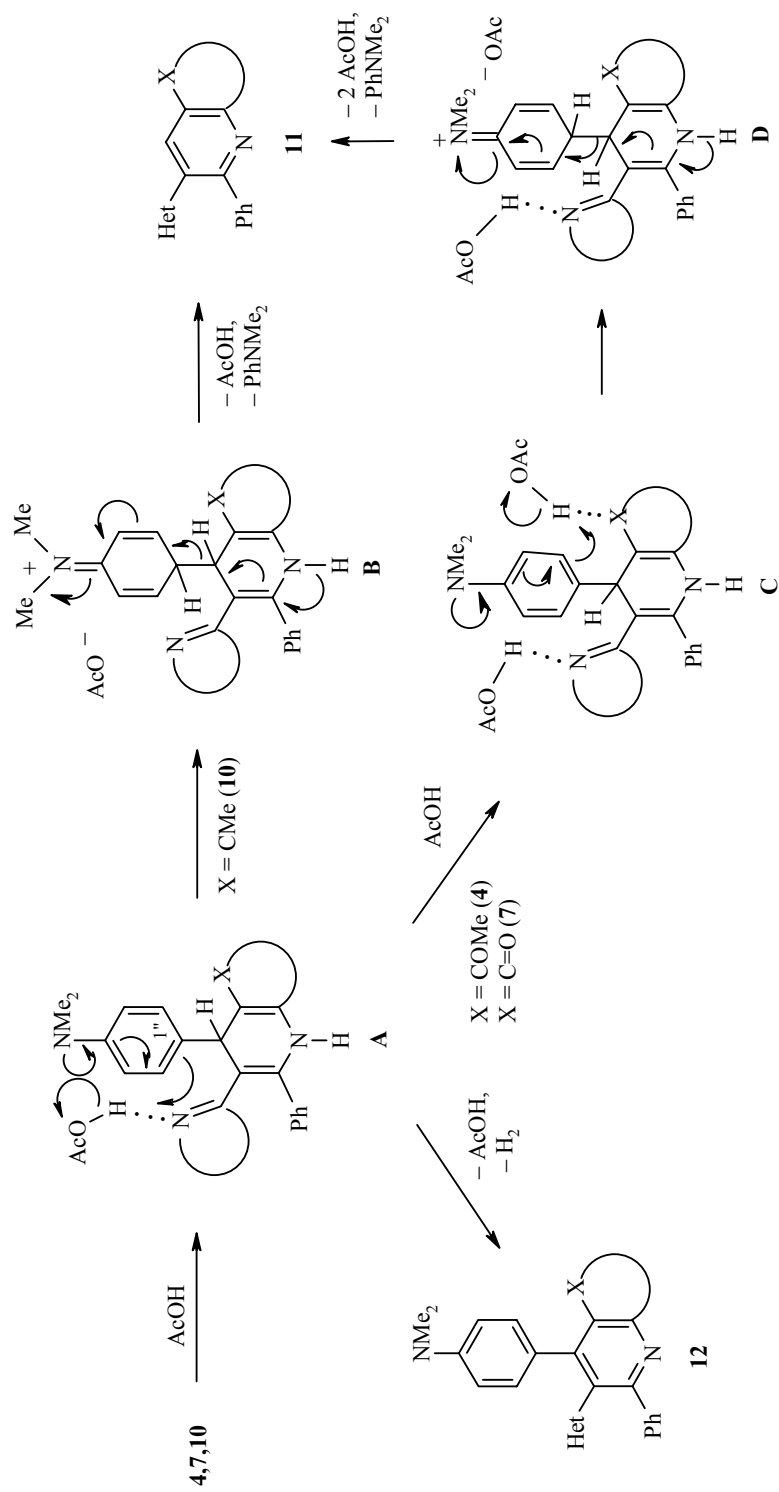
В случае 5-амино-3-метил-1-фенилпиразола (**9**) направление ароматизации продуктов циклоконденсации зависит от природы исходного 2-фенацилазагетероцикла **2**. Так, с производными хинолина и бензотиазола **2a,b**, как и в приведенных выше примерах, из продуктов **10a,b** образуются пиразоло[3,4-*b*]пиридины **11a,b**. Напротив, при использовании производных 1-метилбензимидазола и имидазола **2c,d** имеет место ароматизация продуктов **10c,d** с сохранением (диметиламино)фенильного заместителя. В случае реагента **2c** образуется смесь не замещенного по положению 4 продукта **11c** и его 4-(*n*-диметиламинофенил)производного **12a** в молярном соотношении 3 : 1 (по данным ЯМР ¹H), которую нам не удалось разделить. При использовании реагента **2d** из реакционной смеси удалось выделить с выходом 19% лишь (диметиламино)фенилзамещенный продукт **12b**.

Полученные результаты показывают, что направление ароматизации промежуточных продуктов **4**, **7** и **10** определяется строением цикла, конденсированного с дигидропиридиновым кольцом, и основностью заместителя Het: реакция с сохранением группы $C_6H_4NMe_2$ происходит только в случае соединений **10c,d**, имеющих замещенный пиразольный цикл и наиболее основные заместители Het, 2-(1-метил)бензимидазолилный и 2-имидазолилный соответственно.

Анализ приведенных выше данных позволяет представить возможный механизм ароматизации. Так, связывание атома азота 2-азагетарильного фрагмента соединений **4**, **7**, **10** водородной связью с уксусной кислотой приводит к аддукту, представленному на схеме 2 обобщенной формулой **A**. В случае $X = CMe$ протон уксусной кислоты этого аддукта при повышенных температурах может протонировать расположенный по соседству электронообогащенный атом C-1" диметиламинофенильного заместителя с переносом положительного заряда на диметиламиногруппу и образованием соли **B**. Последняя в результате отщепления протона от атома азота дигидропиридинового цикла и синхронного переноса отрицательного заряда от него на группу NMe_2^+ легко претерпевает ароматизацию с одновременным отщеплением диметиланилина и образованием конечного продукта **11**. Однако, если в аддукте **A** заместитель Het обладает повышенной основностью, то способность к перемещению протона с атома азота на атом углерода снижается. В таком случае возможна также ароматизация за счет окисления кислородом воздуха или диспропорционирования, что приводит к образованию продукта типа **12**.

Если $X = COMe$ или $C=O$, то вполне допустимо связывание атома кислорода этих фрагментов с уксусной кислотой межмолекулярной водородной связью и образование аддукта **C**. В последнем процесс переноса протона на атом C-1" может происходить аналогично рассмотренному выше или через образование сольватированной соли **D**. Последующая ароматизация с отщеплением диметиланилина и разрушение аддукта с уксусной кислотой (при разведении реакционной смеси водой) приводит к продукту типа **11**. В данном случае для отщепления диметиланилина не является помехой повышенная основность заместителя Het, а его пониженная основность и наличие кислородсодержащего фрагмента X соответственно особо благоприятны.

Явление ускорения реакций под влиянием соседних групп известно под названием синергетического (или анхимерного) ускорения [11]. В конкретном случае очевидно, что C-протонирование по положению 1" 4-(диметиламино)фенильного заместителя без участия соседних функциональных групп должно испытывать значительные затруднения, поскольку непосредственный подход протона к реакционному центру заблокирован существенными пространственными помехами.



Данные спектров ЯМР ^1H синтезированных соединений

| Соединение | Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (J , Гц) |
|------------|--|
| 5a | 3.95 (3H, с, 5-OCH ₃); 4.00 (3H, с, 7-OCH ₃); 6.74 (1H, д, $J = 1.8$, H-6); 7.07–7.10 (2H, м, H-8,3'*); 7.17–7.33 (3H, м, 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> Ph); 7.38 (2H, д, $J = 7.5$, 2H- <i>o</i> Ph); 7.60 (1H, м, H-6'); 7.78 (1H, м, H-7'); 7.91 (1H, д, $J = 8.1$, H-5'); 8.06 (1H, д, $J = 8.1$, H-4'); 8.10 (1H, д, $J = 8.4$, H-8'); 8.71 (1H, с, H-4) |
| 5b | 3.95 (3H, с, 5-OCH ₃); 4.03 (3H, с, 7-OCH ₃); 6.76 (1H, д, $J = 1.8$, H-6); 7.08 (1H, д, $J = 1.8$, H-8); 7.37–7.51 (7H, м, C ₆ H ₅ , H-5',6'); 7.96 (1H, д, $J = 7.8$, H-7'); 8.02 (1H, д, $J = 7.8$, H-4'); 8.98 (1H, с, H-4) |
| 5c | 3.10 (3H, с, NCH ₃); 3.98 (3H, с, 5-OCH ₃); 4.00 (3H, с, 7-OCH ₃); 6.78 (1H, д, $J = 1.8$, H-6); 7.15 (1H, д, $J = 1.8$, H-8); 7.23–7.36 (5H, м, H-5',6', 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> Ph); 7.42 (3H, м, 2H- <i>o</i> Ph, H-7'); 7.68–7.72 (1H, м, H-4'); 8.62 (1H, с, H-4) |
| 5d | 3.94 (3H, с, 5-OCH ₃); 4.00 (3H, с, 7-OCH ₃); 6.71 (1H, д, $J = 1.8$, H-6); 6.97 (1H, с, H-5'); 7.06 (1H, д, $J = 1.8$, H-8); 7.11 (1H, с, H-4'); 7.32–7.35 (3H, м, 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> Ph); 7.38 (2H, д, $J = 8.1$, 2H- <i>o</i> Ph); 8.49 (1H, с, H-4); 11.91 (1H, с, NH) |
| 8a | 3.36 (3H, с, 1-CH ₃); 3.66 (3H, с, 3-CH ₃); 7.05 (1H, д, $J = 8.1$, H-3'); 7.32 (2H, т, $J = 6.9$, 2H- <i>m</i> Ph); 7.38–7.42 (3H, м, 3H- <i>o</i> , - <i>p</i> Ph); 7.62 (1H, м, H-6'); 7.79 (1H, м, H-7'); 7.93 (1H, д, $J = 8.1$, H-5'); 8.05 (1H, д, $J = 8.1$, H-4'); 8.14 (1H, д, $J = 8.7$, H-8'); 8.62 (1H, с, H-5) |
| 8b | 3.37 (3H, с, 1-CH ₃); 3.64 (3H, с, 3-CH ₃); 7.39–7.57 (7H, м, C ₆ H ₅ , H-5',6'); 7.97 (1H, д, $J = 7.8$, H-7'); 8.03 (1H, д, $J = 8.1$, H-4'); 8.86 (1H, с, H-5) |
| 8c | 3.12 (3H, с, 1'-CH ₃); 3.35 (3H, с, 1-CH ₃); 3.70 (3H, с, 3-CH ₃); 7.24–7.27 (2H, м, H-5',6'); 7.31 (2H, т, $J = 6.9$, 2H- <i>m</i> Ph); 7.35–7.45 (4H, м, 3H- <i>o</i> , - <i>p</i> Ph, H-7'); 7.68–7.72 (1H, м, H-4'); 8.53 (1H, с, H-5) |
| 8d | 3.33 (3H, с, 1-CH ₃); 3.62 (3H, с, 3-CH ₃); 6.98 (1H, с, H-5'); 7.15 (1H, с, H-4'); 7.33–7.42 (5H, м, C ₆ H ₅); 8.41 (1H, с, H-5); 12.08 (1H, с, NH) |
| 11a | 2.70 (3H, с, 3-CH ₃); 7.15 (1H, д, $J = 8.1$, H-3'); 7.31–7.35 (4H, м, 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> CPh, H- <i>p</i> NPh); 7.42–7.44 (2H, м, 2H- <i>o</i> CPh); 7.55–7.60 (2H, м, 2H- <i>m</i> NPh); 7.63 (1H, м, H-6'); 7.80 (1H, м, H-7'); 7.95 (1H, д, $J = 7.8$, H-5'); 8.07 (1H, д, $J = 8.1$, H-4'); 8.15 (1H, д, $J = 8.7$, H-8'); 8.38 (2H, д, $J = 7.5$, 2H- <i>o</i> NPh); 8.68 (1H, с, H-4) |
| 11b | 2.71 (3H, с, 3-CH ₃); 7.41–7.59 (9H, м, 4-C ₆ H ₅ , 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> NPh, H-5',6'); 7.98–8.05 (2H, м, H-4',7'); 8.30 (2H, д, $J = 8.2$, 2H- <i>o</i> NPh); 8.89 (1H, с, H-4) |
| 11c | 2.68 (3H, с, 3-CH ₃); 3.14 (3H, с, 1'-CH ₃); 7.25–7.37 (6H, м, H-5',6', H- <i>p</i> NPh, 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> CPh); 7.43 (3H, м, 2H- <i>o</i> CPh, H-7'); 7.58 (2H, т, $J = 7.8$, 2H- <i>m</i> NPh); 7.68–7.70 (1H, м, H-4'); 8.37 (2H, д, $J = 7.5$, 2H- <i>o</i> NPh); 8.70 (1H, с, H-4) |
| 12a | 2.13 (3H, с, 3-CH ₃); 2.84 (6H, с, N(CH ₃) ₂); 3.23 (3H, с, 1'-CH ₃); 6.59 (2H, д, $J = 7.8$, 2H- <i>m</i> Ar**); 7.13–7.22 (7H, м, H-5',6', 2H- <i>o</i> Ar**, 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> CPh); 7.32–7.39 (4H, м, 2H- <i>o</i> CPh, H- <i>p</i> NPh, H-7'); 7.53–7.58 (3H, м, 2H- <i>m</i> NPh, H-4'); 8.34 (2H, д, $J = 7.5$, 2H- <i>o</i> NPh) |
| 12b | 2.09 (3H, с, 3-CH ₃); 2.91 (6H, с, N(CH ₃) ₂); 6.63 и 7.08 (2H и 2H, два д, $J = 7.8$, Ar**); 6.77 и 6.88 (1H и 1H, два с, H-4' и H-5'); 7.27–7.33 (4H, м, 3H- <i>m</i> , - <i>p</i> CPh, H- <i>p</i> NPh); 7.38–7.40 (2H, м, 2H- <i>o</i> CPh); 7.56 (2H, т, $J = 7.8$, 2H- <i>m</i> NPh); 8.33 (2H, д, $J = 7.8$, 2H- <i>o</i> NPh); 11.72 (1H, с, NH) |

* Здесь и далее штрихом обозначено положение протона в заместителе Нет.

** Ar = C₆H₄N(CH₃)₂-*p*.

Специфическое поведение в реакции Ганча альдегида **1**, весьма вероятно, свойственно не только ему. Подобное поведение можно ожидать для альдегидов, в которых формильная группа находится под мощным электронодонорным влиянием. Последнее имеет место, например, в 4-(диалкиламино)бензальдегидах, пирролкарбальдегидах, 3-индол-карбальдегиде и т. п. Явным преимуществом соединения **1** перед ними является его доступность.

Состав и строение полученных соединений согласуются с данными элементного анализа (табл. 1) и спектров ЯМР ^1H (табл. 2).

Таким образом, в настоящей работе на новых примерах изучена трехкомпонентная циклоконденсация с участием диметиламинобензальдегида. Полученные результаты показали возможность двух путей ароматизации первоначально образующихся продуктов с *n*-диметиламинофенилзамещенным дигидропиридиновым циклом (с отщеплением и без отщепления диметиланилина) и позволили выявить факторы, влияющие на направление этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей бензол–этанол, 9 : 1, проявление в УФ свете. Спектры ЯМР ^1H соединений регистрировали на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 , стандарт ТМС. Все синтезированные соединения перед проведением элементного анализа и спектральных исследований сушили 5 ч при 125 °С.

Циклоконденсация 4-(диметиламино)бензальдегида (1), 2-фенацилазетероциклов 2a–d и 3,5-диметоксианилина (3) или гетероциклических аминов 6, 9 (общая методика). Смесь 10 ммоль альдегида **1**, 10 ммоль соединения **2**, 1.5 ммоль амина **3** или 1.0 ммоль амина **6, 9** и 2 мл ледяной уксусной кислоты (в случае соединения **2d** используют 1 мл кислоты) выдерживают при 120 °С в течение 2 ч. Способы обработки остывшей реакционной массы, выделения и очистки продуктов приведены ниже.

5,7-Диметокси-2-фенил-2',3-бихинолин (5a) получают из соединений **1, 2a** и **3**. К реакционной массе добавляют 8 мл воды и смесь нагревают при перемешивании до кипения. Застывшее после охлаждения масло растирают в порошок, отфильтровывают, промывают водой, высушивают и растворяют в минимальном количестве бензола. Полученный раствор наносят на колонку с оксидом алюминия (нейтральным) и элюируют бензолом, собирая светло-желтую фракцию, которую упаривают затем досуха. Остаток растворяют при нагревании в 10 мл циклогексана, к раствору добавляют 5 мл гексана, смесь выдерживают 4 ч при 20 °С и 1 ч при 0 °С. Выделившийся осадок продукта **5a** отфильтровывают и промывают гексаном.

3-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-5,7-диметокси-2-фенилхинолин (5b) получают из соединений **1, 2b** и **3**. К реакционной массе прибавляют 2 мл воды и кипятят при перемешивании до начала кристаллизации. После остывания осадок продукта **5b** отфильтровывают, промывают смесью 2-пропанол–вода, 1 : 1, высушивают и перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 1 : 1.

5,7-Диметокси-3-(1-метил-1H-бензимидазол-2-ил)-2-фенилхинолин (5c) получают из соединений **1, 2c** и **3**. К реакционной массе добавляют 8 мл воды и нагревают при перемешивании до кипения. После остывания осадок продукта **5c** растирают, отфильтровывают, промывают смесью 2-пропанол–вода, 1 : 1, высушивают и перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 3 : 2.

3-(1H-Имидазол-2-ил)-5,7-диметокси-2-фенилхинолин (5d) получают из соединений **1**, **2d** и **3** в 1 мл ледяной уксусной кислоты. По приведенной выше для соединения **5c** методике реакционную массу обрабатывают 4 мл воды, а также выделяют и очищают продукт **5d**, который перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 1 : 1.

1,3-Диметил-7-фенил-6-хинолин-2-илпиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1H,3H)дион (8a) получают из соединений **1**, **2a** и **6**. По приведенной для соединения **5b** методике реакционную массу обрабатывают 2 мл воды, выделяют, промывают и высушивают продукт **8a**, который перекристаллизовывают из смеси пиридин – вода, 2 : 1.

6-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-1,3-диметил-7-фенилпиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1H,3H)-дион (8b) получают из соединений **1**, **2b** и **6** как соединение **8a**.

1,3-Диметил-6-(1-метил-1H-бензимидазол-2-ил)-7-фенилпиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1H,3H)-дион (8c) и **6-(1H-имидазол-2-ил)-1,3-диметил-7-фенилпиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1H,3H)-дион (8d)** получают из соединений **1**, **2c** и **6** в 2 мл уксусной кислоты и из соединений **1**, **2d** и **6** в 1 мл уксусной кислоты соответственно. В первом случае реакционную массу обрабатывают 8 мл, во втором – 4 мл воды; в остальном обработка, выделение и очистка продуктов **8c,d** аналогичны указанным для соединения **8a**.

2-(3-Метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)хинолин (11a) получают из соединений **1**, **2a** и **9**. К реакционной массе добавляют 8 мл воды и нагревают при перемешивании до кипения. Остывшую массу фильтруют, осадок промывают водой, высушивают и растворяют в минимальном количестве метиленхлорида. Раствор наносят на колонку с оксидом алюминия (нейтральным), элюируют диэтиловым эфиром, собирая первую бесцветную фракцию, которую упаривают досуха. Остаток – продукт **11a** – растирают в порошок и перекристаллизовывают из смеси 2-пропанол–вода, 5 : 1.

5-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-3-метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (11b) получают из соединений **1**, **2b** и соединения **9**. Реакционную массу обрабатывают по приведенной для соединения **5b** методике. Выделенный осадок продукта **11b** перекристаллизовывают из толуола.

3-Метил-5-(1-метил-1H-бензимидазол-2-ил)-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (11c) и **3-метил-4-[4-(диметиламино)фенил]-5-(1-метил-1H-бензимидазол-2-ил)-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (12a)** получают из соединений **1**, **2c** и **9**. К реакционной массе добавляют 8 мл воды и нагревают при перемешивании до кипения. После остывания осадок-1 отфильтровывают, промывают водой, высушивают и кипятят при перемешивании в 2 мл ацетонитрила в течение 2–3 мин. Выделившийся после охлаждения осадок-2 отфильтровывают и промывают ацетонитрилом. Осадок-2 представляет собой смесь продуктов **11c** и **12a** в молярном соотношении 3 : 1 (по данным ЯМР ¹H), его т. пл. 196–198 °С не изменяется после кристаллизации из смеси пиридин–вода, 2 : 1.

4-[4-(Диметиламино)фенил]-5-(1H-имидазол-2-ил-3-метил-1,6-дифенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (12b) получают из соединений **1**, **2d** и **9**. По методике, приведенной для соединения **5b**, реакционную массу обрабатывают 2 мл воды, отфильтровывают, промывают и высушивают осадок продукта **12b**, который перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 2 : 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Simon, Т. Constantieux, J. Rodriguez, *Eur. J. Org. Chem.*, 4957 (2004).
2. Ф. Э. Саусиньш, Г. Я. Дубур, *XTC*, 435 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 363 (1992)].

3. J. Quiroga, B. Insuastu, A. Hormaza, C. Saitz, C. Julian, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 575 (1998).
4. A. Agarwal, P. M. S. Chauhan, *Synth. Commun.*, **34**, 4447 (2004).
5. B. Loev, K. M. Snader, *J. Org. Chem.*, **30**, 1914 (1965).
6. A. Singer, S. M. McElvain, *Org. Synth. Coll.*, **2**, 214 (1943).
7. Г. Я. Ванаг, Э. И. Станкевич, *ЖОХ*, 3287 (1960).
8. И. Б. Дзвинчук, Н. А. Толмачева, *ХГС*, 554 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 506 (2001)].
9. И. Б. Дзвинчук, *ХГС*, 578 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 474 (2007)].
10. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *ХГС*, 585 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 480 (2007)].
11. В. М. Потапов, *Стереохимия*, Химия, Москва, 1988, 246.

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: Rostov@bpci.kiev.ua*

*Поступило 20.06.2007
После доработки 19.11.2007*