

В. Н. Брицун, А. Н. Есипенко, В. В. Пироженко, М. О. Лозинский

**ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ  
5-БЕНЗОИЛ-6-МЕТИЛТИО-3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1-R-1,2-ДИГИДРО-  
ПИРИДИН-2-ОНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ  
N,N- И N,C-1,3-ДИНУКЛЕОФИЛАМИ**

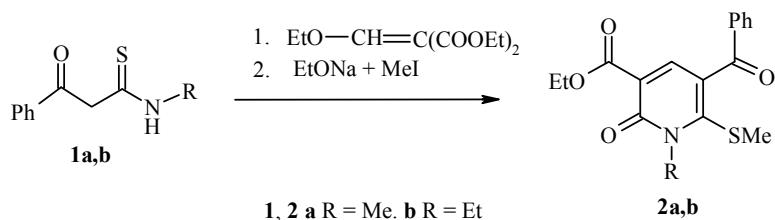
[3+3]-Циклоконденсацией 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-ди-гидропиридин-2-онов с гетероциклическими N,N- и N,C-1,3-динуклеофилами, протекающей региоселективно, получен ряд новых три- и тетрациклических гетеросистем — производных 5,6-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиримидин-6-она, 1,2-дигидропиридо[2,3-*d*]пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-она, 8,9-дигидро-5H-пиридо[2,3-*d*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-8-она, 1,2-дигидробензо-[4,5]имидаzo[1,2-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2-она, 1,2-дигидробензо[4,5]имидаzo-[1,2-g][1,6]нафтиридин-2-она.

**Ключевые слова:** 2-аминобензимидазол, 3-амино-2H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин, 5-амино-3-R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-пиразолы, 2-амино-5-R-тиазолы, 5-бензоил-6-метилтио-3-этокси-карбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-оны, 5-гидрокси-9-метил-5-фенил-7-этокси-карбонил-2-R-8,9-дигидро-5H-пиридо[2,3-*d*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-8-оны, 5-фенил-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидробензо[4,5]имидаzo[1,2-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2-оны, 9-фенил-7-этоксикарбонил-5-R<sup>1</sup>-3-R<sup>2</sup>-2-R<sup>3</sup>-5,6-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиримидин-6-оны, 5-фенил-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридо-[2,3-*d*]пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-оны, 5-фенил-12-циано-3-этокси-карбонил-1-R-1,2-дигидробензо[4,5]имидаzo[1,2-g][1,6]нафтиридин-2-оны, 2-(циано- метил)бензимидазол, гетероциклизация, [3+3]циклоконденсация.

Производные 3-ароил-2-(метилтио)пиридина являются ценными исходными веществами для получения конденсированных азотсодержащих гетеросистем. Несмотря на значительное количество работ, посвященных синтезу этих соединений [1–7], дальнейшие их превращения не изучались. Вероятно, это объясняется как неселективностью реакций их получения [1–3], так и труднодоступностью исходных реагентов [4–7].

Недавно нами был разработан препаративный метод синтеза 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов из доступных исходных соединений и показана возможность их использования для циклоконденсаций с азотсодержащими 1,3-динуклеофилами, в частности, с целью получения би- и трициклических гетеросистем [8].

Продолжая данные исследования, мы усовершенствовали разработанную нами ранее [8] двухстадийную методику синтеза 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов **2a,b**, установив, что эти реакции можно проводить как одностадийный (*one-pot*) процесс, осуществляемый без выделения промежуточных продуктов.



Такой подход по сравнению с двухстадийным способом позволил увеличить выходы продуктов **2a,b** с 45–52 до 65–73%.

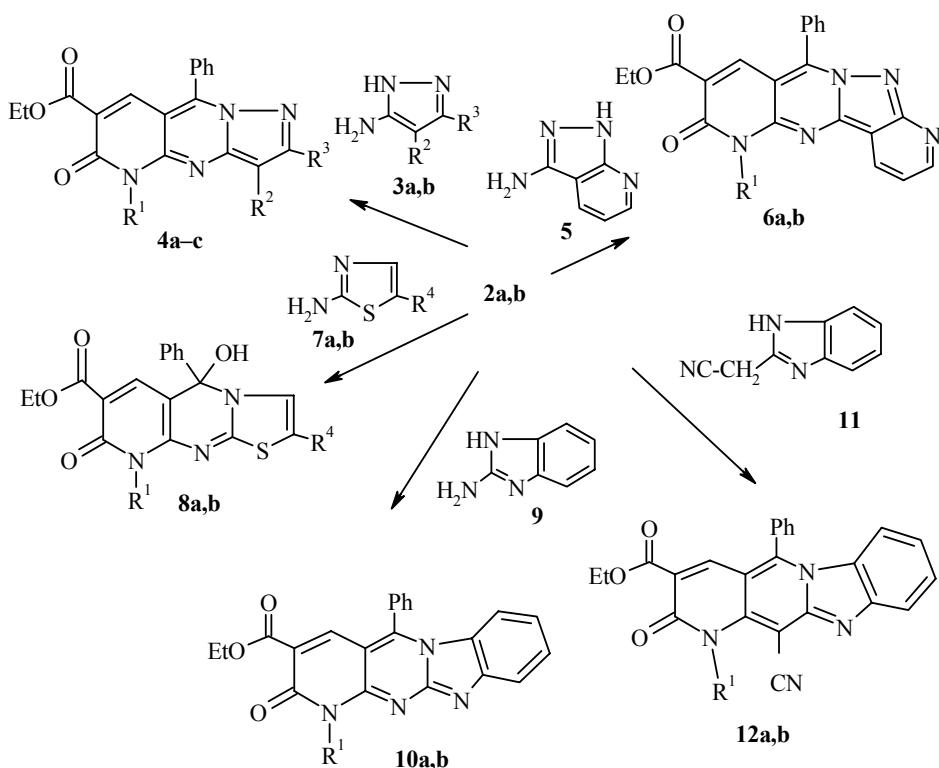
Разработка препаративного одностадийного способа синтеза 1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов **2a,b** позволила продолжить [8] исследование региоселективности их циклоконденсаций с гетероциклическими N,N- и N,C-1,3-динуклеофилами. В качестве таковых были использованы 5-амино-3-R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-пиразолы **3a,b**, 3-амино-2Н-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (**5**), 2-амино-5-R-тиазолы **7a,b**, 2-аминобензимидазол (**9**) и 2-(цианометил)бензимид-азол (**11**).

Особенностью реакций 1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов **2a,b** с N,C- и несимметричными N,N-1,3-динуклеофилами является возможность образования двух изомерных продуктов – линейного и ангулярного. Оказалось, что во всех случаях взаимодействие субстратов **2a,b** с реагентами **3a,b**, **5**, **7a,b**, **9**, **11** осуществляется селективно (табл. 1 и 2).

Ранее методом РСА мы показали [8], что циклоконденсация 1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов **2a,b** с таким аминоазолом, как 3-амино-1,2,4-триазол (pKa 4.17 [9]), протекает избирательно и осуществляется как нуклеофильная атака экзоциклической и эндоциклической аминогрупп реагента, соответственно, по метилтио- и ароильной группам субстрата. На основании этих данных можно сделать вывод, что продукты взаимодействия 1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов **2a,b** с производными 3(5)-аминопиразола (pKa 4.11 [9]) **3a,b**, **5** и 2-аминотиазола (pKa 5.39 [10]) **7a,b** имеют подобное строение и являются 9-фенил-7-этоксикарбонил-5-R<sup>1</sup>-3-R<sup>2</sup>-2-R<sup>3</sup>-5,6-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиrimидин-6-онами **4a-c**, 5-фенил-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридо[2,3-*d*]пиридо[2',3':3,4]-пиразоло-[1,5-*a*]пиrimидин-2-онами **6a,b** и 5-гидрокси-9-метил-5-фенил-7-этоксикарбонил-2-R-8,9-дигидро-5Н-пиридо[2,3-*d*]тиазоло[3,2-*a*]пиrimидин-8-онами **8a,b**.

Так как продукты циклоконденсации 1,2-дигидропиридин-2-она **2a** с 2-амино-5-R-тиазолами **7a,b** могут иметь как ациклическое, так и циклическое строение, то для однозначного определения их структуры нами был зарегистрирован спектр ЯМР <sup>13</sup>C соединения **8b**.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C продукта реакции 1,2-дигидропиридин-2-она **2a** с 2-амино-5-метилтиазолом **7b** отсутствует сигнал углерода фенилкарбонильной группы (192.6–198.1 м. д. [8]) и наблюдается сигнал *sp*<sup>3</sup>-гибридизированного углерода C–N при 86.7 м. д. [11], который можно отнести только к атому C-5 пиридо[2,3-*d*]тиазоло[3,2-*a*]пиrimидин-8-она **8b**.



**2a, 4a,c, 6a, 8a,b 10a, 12a** R<sup>1</sup> = Me, **2b, 4b, 6b, 10b, 12b** R<sup>1</sup> = Et; **3a, 4a,b** R<sup>2</sup> = H, **3b, 4c** R<sup>2</sup> = CN; **3a, 4a,b** R<sup>3</sup> = Me, **3b, 4c** R<sup>3</sup> = H; **7a, 8a** R<sup>4</sup> = H, **7b, 8b** R<sup>4</sup> = Me

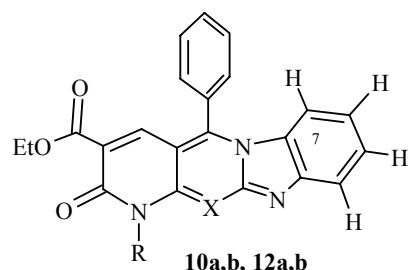
Следует отметить, что 5,6-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиrimидин-6-оны **4a-c**, 1,2-дигидропиридо[2,3-*d*]пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиrimидин-2-оны **6a,b** и 8,9-дигидро-5Н-пиридо[2,3-*d*]тиазоло[3,2-*a*]пиrimидин-8-оны **8a,b** являются новыми, не описанными ранее гетеросистемами.

Строение продуктов реакции 1,2-дигидропиридин-2-онов **2a,b** с такими высокоосновными аминоазинами, как 2-аминобензимидазол **9** (pKa 7.39, [9]) и 2-(цианометил)бензимидазол **11**, было подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **10a,b** и **12a,b** сигнал протона H-7 проявляется в достаточно сильных полях – при 5.97–6.08 м. д. Такие значения химических сдвигов протонов не характерны для бензимидазола и его производных, для которых, как показывает анализ литературных данных, химические сдвиги протонов в положениях 4–7 лежат в диапазоне 7.20–7.80. м. д. [12].

Аномальное значение химического сдвига протона H-7 в соединениях **10a,b** и **12a,b** служит, на наш взгляд, достаточным подтверждением линейной структуры этих поликлинических соединений. Действительно, анализ пространственных моделей показывает, что в 1,2-дигидробензо-[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридо[2,3-*d*]пиrimидин-2-онах **10a,b** и 1,2-дигидробензо[4,5]имидазо[1,2-*g*][1,6]нафтиридин-2-онах **12a,b** вследствие стери-

ческих препятствий фенильное кольцо должно быть вывернуто из плоскости гетероциклического фрагмента. Проведенная для соединения **12a** оценка величины этого двугранного угла методами молекулярной механики (MM2) дает значение  $\sim 103^\circ$ . При таком расположении фенильного кольца протон H-7 попадает в область экранирования его кольцевых  $\pi$ -электронных токов [13], что и приводит к сдвигу его сигнала в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в область сильных полей. Расчет вклада кольцевых токов фенильного кольца [14] в экранирование данного протона предсказывает для соединения **12a** сдвиг сигнала протона H-7 в сильное поле на 1.9 м. д., что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными.



**10, 12 a** R = Me, **b** R = Et; **10a,b** X = N, **12a,b** X = C—CN

Характеристики синтезированных соединений

Таблица 1

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			T. пл., °C*	Выход, %
		C	H	N		
<b>4a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	66.54 66.29	5.18 5.01	15.33 15.46	223–225	62
<b>4b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	66.89 67.01	5.57 5.36	15.06 14.88	231–233	57
<b>4c</b>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	64.39 64.34	4.16 4.05	19.02 18.76	300–303	53
<b>6a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	66.38 66.16	4.37 4.29	17.55 17.53	368–370	47
<b>6b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	66.84 66.82	4.38 4.63	17.03 16.94	320–324	43
<b>8a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	59.74 59.52	4.40 4.47	11.19 10.96	350–354	27
<b>8b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	60.27 60.44	5.03 4.82	10.63 10.57	240–242	24
<b>10a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	69.52 69.34	4.67 4.55	13.83 14.06	325–328	48
<b>10b</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	70.02 69.89	5.16 4.89	13.34 13.58	306–309	45
<b>12a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	70.85 71.08	4.07 4.29	13.35 13.26	370–375	56
<b>12b</b>	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	71.29 71.55	4.68 4.62	12.71 12.84	355–359	51

\* Все соединения перекристаллизованы из ДМСО.

Таблица 2

### ИК спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	Соединение	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>
<b>4a</b>	3100, 3000, 1720, 1660, 1610, 1530, 1490, 1470, 1440, 1390, 1370	<b>8b</b>	3400, 3100, 3000, 1710, 1690, 1620, 1580, 1550, 1530, 1490, 1370
<b>4b</b>	3070, 3000, 1700, 1675, 1600, 1550, 1530, 1490, 1480, 1370	<b>10a</b>	3100, 3000, 1730, 1670, 1620, 1580, 1560, 1520, 1490, 1450, 1370
<b>4c</b>	3100, 3000, 2230, 1730, 1660, 1610, 1540, 1500, 1450, 1370	<b>10b</b>	3090, 3000, 1725, 1660, 1620, 1580, 1520, 1490, 1455, 1380, 1360
<b>6a</b>	3100, 3000, 1730, 1670, 1620, 1580, 1530, 1500, 1470, 1400, 1375	<b>12a</b>	3100, 3000, 2220, 1730, 1680, 1620, 1570, 1530, 1490, 1450, 1370
<b>6b</b>	3060, 3000, 1730, 1660, 1620, 1580, 1530, 1490, 1470, 1400, 1380	<b>12b</b>	3080, 3000, 2230, 1730, 1670, 1620, 1570, 1530, 1480, 1460, 1380
<b>8a</b>	3400, 3100, 3000, 1700, 1620, 1550, 1470, 1380		

Таким образом, взаимодействие 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов с гетероциклическими N,N- и N,C-1,3-динуклеофилами, вне зависимости от их основности, протекает селективно как нуклеофильная атака экзоциклической амино(цианометильной)- и эндоциклической аминогруппы динуклеофила, соответственно, по метилтио- и ароильной группам субстрата. Данная циклоконденсация является методом синтеза три- и тетрациклических гетеросистем, в том числе и ранее неизвестных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на приборе Varian-300 (300 и 75 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. ИК спектры зарегистрированы на приборе UR-20 в таблетках KBr.

#### **5-Бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-оны**

**2a,b.** Раствор 50 ммоль этилата натрия, 50 ммоль тиоамида **1a,b** и 10.80 г (50 ммоль) диэтилэтоксиметиленмалоната в 50 мл безводного этанола кипятят 1 ч, охлаждают и приливают 9.23 г (65 ммоль) метилиодида. Выдерживают 2 ч при температуре 30 °C, охлаждают и к реакционному раствору приливают 100 мл воды. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из 2-пропанола. Выход соединения **2a** 12.08 г (73%), **2b** – 11.21 г (65%). Температуры плавления и спектры ЯМР <sup>1</sup>H, ИК продуктов **2a,b** идентичны приведенным в работе [8].

**Соединение 2a.** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 14.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.2 (SCH<sub>3</sub>); 34.7 (1-CH<sub>3</sub>); 61.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 119.0 (C-4); 122.3 (C-5); 129.3, 130.0, 134.1, 137.6 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 141.3 (C-3); 151.9 (C-6); 159.2 (C-2); 164.5 (O=C–OEt); 193.2 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>=C=O).

Таблица 3

**Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  синтезированных соединений**

Соединение	Химические сдвиги $\nu$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*
<b>4a</b>	1.22 (3H, т, $J$ = 6.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.35 (1H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 3.60 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> ); 4.20 (2H, кв, $J$ = 6.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.43 (1H, H-3); 7.70 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.87 (1H, с, H-8)
<b>4b</b>	1.25 (6H, м, 2 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.37 (1H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 4.19 (2H, кв, $J$ = 6.3, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.38 (2H, кв, $J$ = 4.8, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.48 (1H, H-3); 7.69 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.88 (1H, с, H-8)
<b>4c</b>	1.22 (3H, т, $J$ = 6.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.65 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> ); 4.22 (2H, кв, $J$ = 6.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 7.74 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.96 (1H, с, H-8); 8.81 (1H, с, H-2)
<b>6a**</b>	1.44 (3H, т, $J$ = 7.2, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.24 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 4.54 (2H, кв, $J$ = 7.7, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 7.77–7.97 (6H, м, H <sub>Ar</sub> ); 8.67 (1H, с, H-4); 9.08 (1H, м, H-10); 9.57 (1H, д, $J$ = 6.9, H-9)
<b>6b</b>	1.24 (3H, т, $J$ = 6.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.39 (3H, т, $J$ = 6.3, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.26 (2H, кв, $J$ = 6.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.59 (2H, кв, $J$ = 6.3, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 7.23 (1H, м, H <sub>Ar</sub> ); 7.75 (3H, м, H <sub>Ar</sub> ); 7.82 (2H, м, H <sub>Ar</sub> ); 8.03 (1H, с, H-4); 8.67 (1H, м, H-10); 8.84 (1H, д, $J$ = 7.0, H-9)
<b>8a</b>	1.50 (3H, т, $J$ = 4.2, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.26 (3H, с, 9-CH <sub>3</sub> ); 4.61 (2H, кв, $J$ = 4.2, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 7.59 (1H, м, H <sub>Ar</sub> ), 7.86 (6H, м, H <sub>Ar</sub> ); 9.13 (1H, уш. с, H-3)
<b>8b***</b>	1.15 (3H, т, $J$ = 6.3, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.17 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 3.50 (3H, с, 9-CH <sub>3</sub> ); 4.08 (2H, кв, $J$ = 6.3, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.77 (1H, с, OH); 7.48 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.60 (1H, с, H-6); 8.22 (1H, с, H-3)
<b>10a</b>	1.21 (3H, т, $J$ = 6.9, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.58 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 4.20 (2H, кв, $J$ = 6.9, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.07 (1H, д, $J$ = 8.1, H-7); 7.00 (1H, м, H-8); 7.39 (1H, м, H-9); 7.69 (1H, д, $J$ = 8.1, H-10); 7.73 (1H, с, H-4); 7.85 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>10b</b>	1.21 (3H, т, $J$ = 6.3, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.34 (3H, т, $J$ = 6.9, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.20 (2H, кв, $J$ = 6.3, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.43 (2H, кв, $J$ = 6.9, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.08 (1H, д, $J$ = 7.2, H-7); 7.02 (1H, м, H-8); 7.46 (1H, м, H-9); 7.60 (1H, д, $J$ = 6.6, H-10); 7.76 (1H, с, H-4); 7.85 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>12a</b>	1.55 (3H, т, $J$ = 3.9, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.58 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 4.64 (2H, кв, $J$ = 3.9, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.55 (1H, д, $J$ = 5.1, H-7); 7.59 (1H, м, H-8); 7.88 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.04 (1H, м, H-9); 8.16 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.26 (1H, д, $J$ = 4.2, H-10); 8.63 (1H, с, H-4)
<b>12b</b>	1.19 (3H, т, $J$ = 6.0, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.47 (3H, т, $J$ = 6.3, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.19 (2H, кв, $J$ = 6.0, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.67 (2H, кв, $J$ = 6.3, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 5.97 (1H, д, $J$ = 7.0, H-7); 7.05 (1H, м, H-8); 7.49 (1H, м, H-9); 7.60 (1H, д, $J$ = 6.8, H-10); 7.72 (1H, с, H-4); 7.88 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы в ДМСО-d<sub>6</sub> (соединения **4a–c**, **6b**, **8b**, **10a,b** и **12b**) и CF<sub>3</sub>COOD (соединения **6a**, **8a** и **12a**).

\*\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **6a** (CF<sub>3</sub>COOD),  $\delta$ , м. д.: 12.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 29.4 (1-CH<sub>3</sub>); 64.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 110.1, 124.7, 125.6, 129.0, 129.6, 130.1, 133.2, 133.7, 140.5, 144.5, 145.2, 145.5, 151.2, 151.4, 152.3 (C<sub>Ar</sub>); 161.3 (C-2); 165.3 (COOEt).

\*\*\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **8b** (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 12.7 (2-CH<sub>3</sub>); 14.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 29.17 (9-CH<sub>3</sub>); 60.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 86.7 (C-5); 101.3 (C-6), 109.5 (C-5a); 120.3, 123.3, 126.8, 129.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.4 (C-2); 132.7 (C-3); 143.4 (C-7); 144.6 (C-9a); 150.1 (C-10a); 159.0 (C-8); 165.4 (COOEt).

**9-Фенил-7-этоксикарбонил-5-R<sup>1</sup>-3-R<sup>2</sup>-2-R<sup>3</sup>-5,6-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиридо-[2,3-*d*]пиrimидин-6-оны 4а-с, 5-фенил-3-этоксикарбонил-1-R<sup>1</sup>-1,2-дигидропиридо-[2,3-*d*]пиридо[2',3':3,4]пиразоло[1,5-*a*]пиrimидин-2-оны 6а,б, 5-гидрокси-9-метил-5-фенил-7-этоксикарбонил-2-R<sup>4</sup>-8,9-дигидро-5Н-пиридо[2,3-*d*]тиазоло-[3,2-*a*]пиrimидин-8-оны 8а,б, 5-фенил-12-циано-3-этоксикарбонил-1-R<sup>1</sup>-1,2-дигидробензо[4,5]имидаzo[1,2-*g*][1,6]нафтиридин-2-оны 12а,б.** Раствор 1 ммоль 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-она 1а,б и 1 ммоль 5-амино-3-R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-пиразола 3а,б (3-амино-2Н-пиразоло[3,4-*b*]пиридина 5, 2-амино-5-R-тиазола 7а,б, 2-(цианометил)-бензимидазола 11) в 4 мл 1-гексанола кипятят 4 ч, охлаждают и отфильтровывают осадок соединения 4а-с (6а,б, 8а,б, 12а,б). Физико-химические и спектральные данные приведены в табл. 1-3.

**5-Фенил-3-этоксикарбонил-1-R<sup>1</sup>-1,2-дигидробензо[4,5]имидаzo[1,2-*a*]пиридо-[2,3-*d*]пиrimидин-2-оны 10а,б.** Раствор 1 ммоль 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-она 1а,б и 1 ммоль 2-аминобензимидазола 9 в 5 мл 2-пропанола кипятят 7 ч, охлаждают и отфильтровывают осадок соединения 10а,б.

## С П И С О К Л И Т Е Р А Т У РЫ

1. В. Н. Брицун, А. Н. Борисевич, Л. С. Самойленко, М. О. Лозинский, *ЖOpX*, **41**, 292 (2005).
2. В. Н. Брицун, А. Н. Борисевич, А. Н. Есипенко, М. О. Лозинский, *XGC*, 623 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 546 (2006)].
3. J. Becher, H. Nissen, K. S. Varma, *Liebigs Ann. Chem.*, 1109 (1986).
4. H. Schirok, C. Alonso-Aluja, M. Michels, *Synthesis*, 3085 (2005).
5. S. Chacrabarti, K. Panda, N. C. Misra, H. Illa, H. Junjappa, *Syn. Lett.*, 1437 (2005).
6. R. T. Chakrasali, H. Illa, H. Junjappa, *Synthesis*, 87 (1988).
7. P. Neelakantan, M. F. Rahman, U. T. Bhalerao, *Indian J. Chem.*, **26B**, 1086 (1987).
8. В. Н. Брицун, А. Н. Есипенко, А. Н. Чернега, Э. Б. Русанов, М. О. Лозинский, *XGC*, 1660 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, (2007)].
9. J. Catalan, J. L. Abboud, J. Elguero, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **41**, 248 (1987).
10. A. Albert, R. Goldacre, J. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 2240 (1948).
11. E. Breitmaier, W. Voelter, *<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy*, 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1978, p. 183.
12. Ch. J. Pouchert, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, 2nd ed., Milwaukee, Aldrich Chem. Comp., 1983, vol. 2, p. 558.
13. Х. Гюнтер, *Введение в спектроскопию ЯМР*, Мир, Москва, 1984, с. 93.
14. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Мир, Москва, 1968, т. 2, с. 630.