

**Б. Туровска, И. Гоба, И. Туровскис, С. Гринберга, С. Беляков,
С. Ступникова, Э. Лиепиньш, Я. Страдынь**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ
4-МОНОАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ**

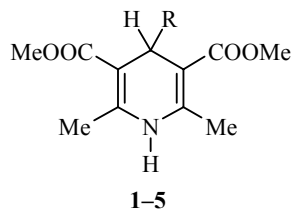
Изучено электрохимическое окисление 4-моноалкилзамещенных 1,4-дигидропиридинов в апротонной среде и в присутствии пиридина. В апротонной среде продуктами окисления являются как 4-алкилзамещенные, так и 4-незамещенные пиридины или их смесь. При окислении в ацетонитриле 4-Et, 4-*n*-Pr и 4-*i*-Bu замещенных дигидропиридинов кроме окисленных форм получены 2-метилен-1,2,3,4-тетрагидропиридины. В присутствии основания продуктами препаративного электролиза изученных соединений являются 4-алкилзамещенные пиридины, за исключением 4-*i*-Pr замещенного дигидропиридина, который dealкилируется при окислении даже в присутствии основания.

Ключевые слова: 4-алкилзамещенные пиридины, 1,4-дигидропиридины, алкильные радикалы, экзоциклическая двойная связь, электрохимическое окисление.

Дигидропиридины являются одним из наиболее исследованных классов органических соединений. Синтез и реакции 1,4-дигидропиридинов подробно рассмотрены в обзорах [1–4]. Многие соединения этого ряда обладают фармакологической активностью. Ряд медицинских препаратов [5] разработан в основном на базе 4-арилзамещенных 1,4-дигидропиридинов. В реакциях с различными радикалами [6, 7] подтверждены также свойства антиоксиданта собственно самого гетероцикла. С другой стороны, изучение редоксиреакций дигидропиридинового цикла важно и по той причине, что его окисление является основой метаболизма дигидропиридинов.

Внимание электрохимиков в основном обращено [8–13] на окисление 4-метил-, 4-арил- или незамещенных в положении 4 1,4-дигидропиридинов. Во всех упомянутых случаях при окислении отщепляется протон из положения 4 цикла.

В работе изучено электрохимическое окисление 4-моноалкилзамещенных 1,4-дигидропиридинов 1–5 методами циклической вольтамперометрии и препаративным электролизом. Для определения потенциалов окисления и значений предельных токов использован также вращающийся дисковый электрод.



1 R = Me, 2 R = Et, 3 R = *n*-Pr, 4 R = *i*-Pr, 5 R = *i*-Bu

Электрохимическое окисление 4-моноалкилзамещенных 1,4-дигидропиридинов в ацетонитриле

В апротонной среде все изученные соединения окисляются в одну необратимую стадию (рис. 1) при потенциалах ~ 1 В (табл. 1). Для выяснения продуктов электрохимического окисления дигидропиридинов **1–5** проведены препаративные электролизы при контролируемом потенциале. Анализ спектров ЯМР ^1H реакционной смеси сразу после упаривания растворителя показал, что главными продуктами окисления соединений **1–5** являются соответствующие перхлораты пиридиния. Депротонированная при обработке анолита реакционная смесь анализировалась методом GC-MS с последующим выделением продуктов.

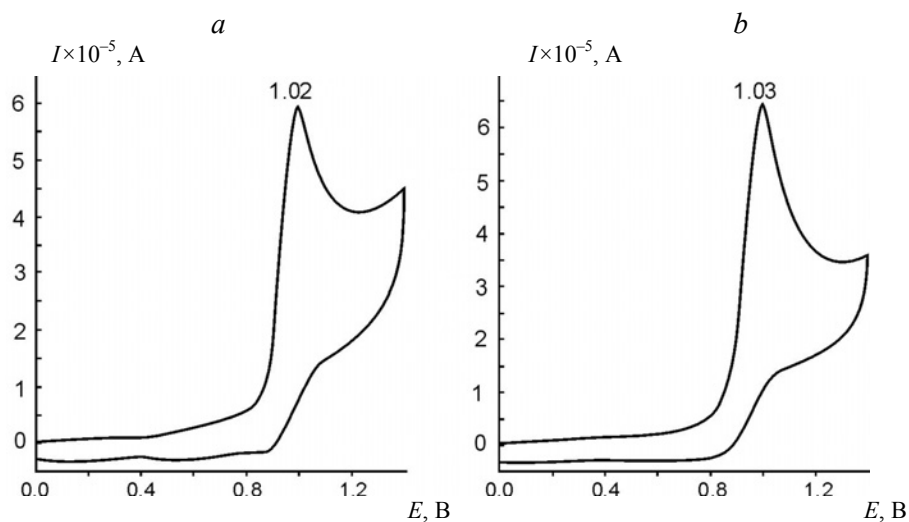


Рис. 1. Электрохимическое окисление 1,4-дигидропиридинов **2** (а) и **4** (b) ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) на стационарном стеклографитовом электроде. Фон 0.1 М NaClO₄/MeCN

Т а б л и ц а 1

Потенциалы окисления (E^{ox}), значения предельных токов (I) и кулонометрически определенное число электронов (n) при окислении дигидропиридинов 1–5 в 0.1 М NaClO₄/MeCN

Соединение	E^{ox} , В	E^{ox} , В	I , мкА	I , мкА (Py)	n , Ф/моль
	Стационарный стеклографитовый электрод	Вращающийся дисковый электрод с кольцом			

1	1.03	1.10	110	126	1.15
2	1.02	1.00	78	137	0.69
3	1.01	1.00	78	108	0.84
4	1.03	0.97	124	117	1.50
5	1.03	0.97	94	145	1.04

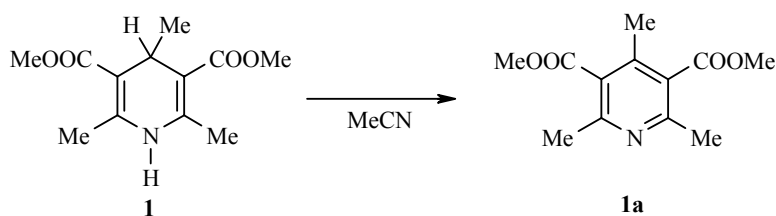
Т а б л и ц а 2

**Продукты и выходы электрохимического окисления
4-монозамещенных 1,4-дигидропиридинов в ацетонитриле**

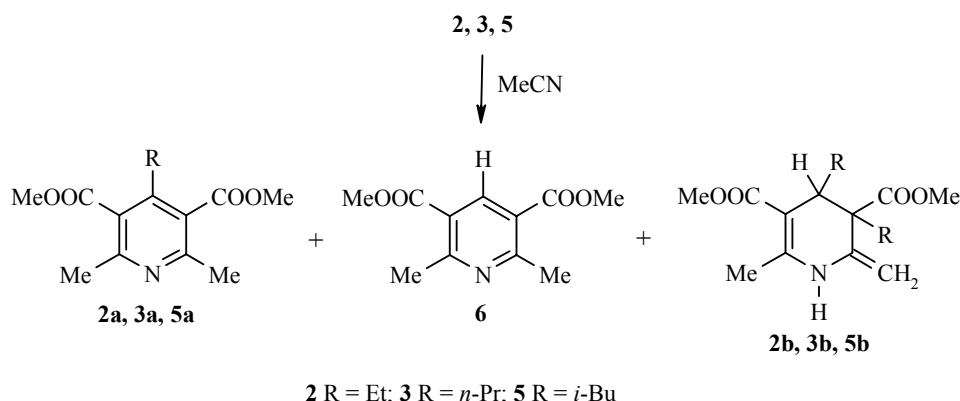
Соеди- нение	Выход, %						
	2a	3a	5a	2b	3b	5b	6
2	18.5	–	–	12.9	–	–	61.1
3	–	46.6	–	–	19.4	–	27.3
5	–	–	36.7	–	–	7.5	46.1

В соответствии с литературными данными [14–18] при электрохимическом и химическом окислении 4-метилзамещенных 1,4-дигидропиридинов заместитель в положении 4 окисленной формы гетероцикла сохраняется, более того, при окислении 4,4-диметилзамещенных дигидропиридинов в апротонной среде единственным продуктом является стабильный катион-радикал [19].

Метильная группа сохраняется и при электрохимическом окислении 4-метилзамещенного дигидропиридина **1** и 2,4,6-триметил-3,5-диметоксикарбонилпиридин (**1a**) является единственным продуктом (95.7%) электролиза.



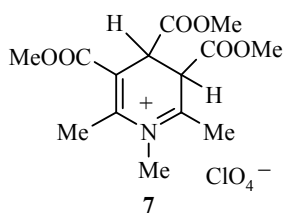
Однако продукты электрохимического окисления дигидропиридинов **2**, **3** и **5** содержат как 4-замещенные пиридины (**2a**, **3a**, **5a**) так и 4-незамещенный пиридин (**6**). Кроме обеих окисленных форм из реакционной смеси выделены тетрагидропиридины **2b**, **3b**, **5b**.



Образование подобной экзоциклической связи C=C отмечено лишь при попытке алкилирования N-замещенных 1,4-дигидропиридинов в присутствии сильного основания (диизопропиламида лития) [20], способного депротонировать метильную группу. В некоторых случаях присутствие 2-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридинов доказано также в качестве промежуточных продуктов при синтезе N-замещенных, а также и N-незамещенных дигидропиридинов по Ганчу [21–24].

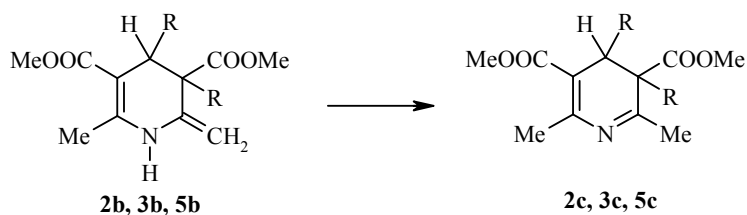
При электрохимическом окислении 4-моноалкилзамещенных дигидропиридинов **2**, **3** и **5** образование подобных тетрагидропиридинов можно объяснить двояко. Если после отрыва первого электрона алкильная группа элиминируется как карбокатион, то при его последующей атаке на двойную связь в молекуле дигидропиридина должен последовать выброс протона из 2-метильной группы гетероцикла, что является весьма маловероятным поскольку кислотность протона N–H значительно выше кислотности протонов метильной группы.

Кроме того, образование экзоциклической связи не наблюдалось [25] и в протонированном дигидропиридине **7**. Перхлорат 1,2,6-триметил-3,4,5-триметоксикарбонил-3,4-дигидропиридина (**7**) является стабильным соединением и в присутствии воды депротонируется, регенерируя исходный дигидропиридин.



Если же первичный продукт анодного окисления дигидропиридина – катион-радикал – элиминирует алкильный радикал из положения 4 гетероцикла, то при его атаке на двойную связь молекулы дигидропиридина отщепление атома H от метильной группы в положении 2 цикла представляется более реальным.

2-Метилзамещенные тетрагидропиридины **2b** (рис. 2), **3b**, **5b** являются стабильными соединениями, которые в растворе медленно переходят в 3,4-дигидропиридины **2c**, **3c**, **5c**.



При электрохимическом окислении 4-*i*-Pr замещенного дигидропиридина **4** заместитель в положении 4 гетероцикла не сохраняется и единственным продуктом электролиза является пиридин **6** (92.8%), что соответствует литературным данным [26–29] по окислению дигидропиридинов такого типа. В растворе кроме окисленной формы встречным синтезом [30] доказано присутствие перхлората нитриля **8**.

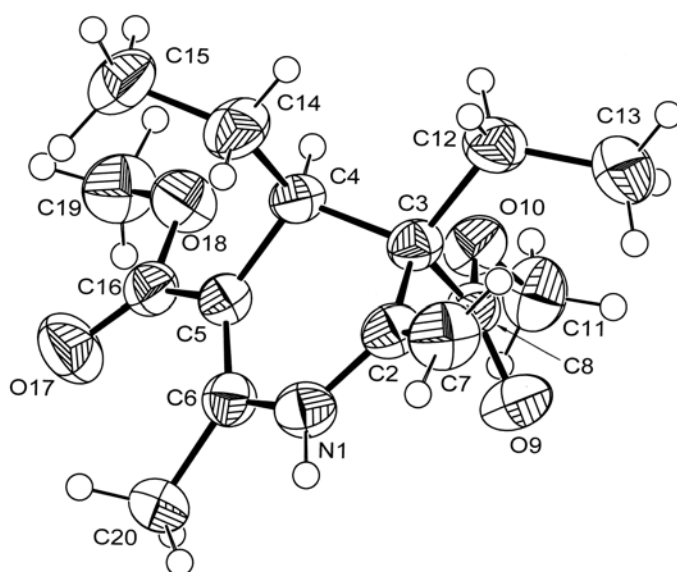


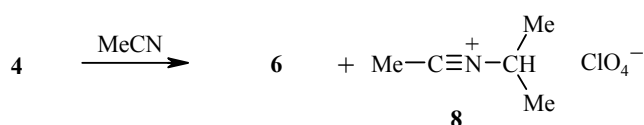
Рис. 2. Структура молекулы **2b** с обозначениями атомов и эллипсоидами тепловых колебаний атомов

Т а б л и ц а 3

Кристаллографические данные для соединения **2b**

Брутто-формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_4$
Молекулярная масса, M_r	281.352
Кристаллическая сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$
Параметры элементарной ячейки:	
a , Å	8.6672(4)
b , Å	8.8310(4)
c , Å	10.2452(4)
α , град.	81.868(2)

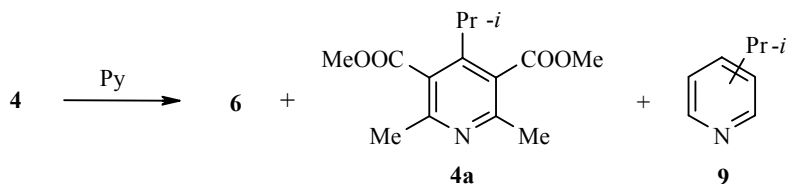
β , град.	89.108(2)
γ , град.	80.558(2)
Объем элементарной ячейки, V , Å ³	765.74(6)
Число молекул в элементарной ячейке, Z	2
Плотность кристаллов, d , г/см ³	1.220
Коэффициент поглощения, μ , мм ⁻¹	0.088
Число рефлексов с $I > 3\sigma(I)$	2586
Число уточняемых параметров	273
Окончательный фактор расхожимости, R	0.047
Используемые программы	SIR97 [33], maXus [34]



Изопропильный радикал по сравнению с другими алкильными радикалами является более стабильным, тем самым возможно его последующее окисление на аноде до карбокатиона, который затем атакует молекулу ацетонитрила.

Для исследования продуктов, полученных при электрохимическом окислении 4-моноалкилзамещенных 1,4-дигидропиридинов **1–5** в присутствии основания, проведен препаративный электролиз в смешанном растворителе (MeCN–C₅H₅N, 1:1). Продукты окисления после обработки анолита также анализировали методом GC–MS. В присутствии основания 4-алкилзамещенные производные пиридина **1a–3a**, **5a** являются единственными продуктами электролиза дигидропиридинов **1–3**, **5** соответственно.

Даже в присутствии основания механизм окисления дигидропиридина **4** не меняется, и в этом случае единственным продуктом электролиза также является деалкилированный пиридин **6**. 4-*i*-Pr замещенный пиридин **4a** (25%) получен лишь при проведении электролиза в пиридине, но и в этом случае главным продуктом является деалкилированный пиридин **6** (68%). В продуктах электролиза 4-*i*-Pr замещенного дигидропиридина **4** в пиридине или в присутствии пиридина методом GC–MS доказано образование изопропилпиридина **9**.



Полученные результаты свидетельствуют о том, что в апротонной среде 4-моноалкилзамещенные 1,4-дигидропиридины окисляются одно-электронно (табл. 1) с последующим отщеплением алкильного радикала за исключением 4-метилзамещенного аналога **1**. В зависимости от заместителя в положении 4 дигидропиридина место атаки элиминированного

алкилрадикала может быть стерически экранировано, как это наблюдалось в случае окисления 4-*i*-Prg замещенного дигидропиридина **4**. В присутствии основания механизм окисления меняется и выход 4-алкилзамещенных пиридинов зависит от основности среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические вольтамперограммы снимали на электрохимической системе PARSTAT-2273. Потенциалы окисления определяли на стационарном стеклографитовом электроде ($d = 6$ мм). Все потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода, снабженного солевым мостиком. Вспомогательным электродом служила Pt проволока.

Препаративное окисление дигидропиридинов **1–5** проводят, используя электрохимическую систему PAR-170. Окисление дигидропиридинов **1–5** проводят в H-образной ячейке при потенциале +1.20 В в ацетонитриле, подготовленном по методике [31]. В качестве фонового электролита используют безводный NaClO₄, высушенный в вакууме при 40 °С. Ячейку наполняют 100 мл 0.1 М раствора фонового электролита, в анодное пространство вносят 0.80 г (3.3 ммоль), 0.81 г (3.2 ммоль), 0.80 г (3.0 ммоль), 0.88 г (3.3 ммоль), 0.58 г (2.1 ммоль) соединения **1–5**, соответственно, анодом и катодом служат платиновые сетки (3.5 × 2.5 см), аргон продувают через анодное пространство в течение всего времени электролиза. После окончания электролиза реакционную смесь упаривают, обрабатывают водой и экстрагируют хлороформом. Хлороформ упаривают и остаток подвергают колоночной хроматографии.

Препаративное окисление 0.5 г (1.8 ммоль) дигидропиридина **4** проводят также и в пиридине, в качестве фонового электролита используя безводный LiClO₄, высушенный в вакууме при 40 °С. Электролиз и обработка анолита соответствуют вышеупомянутому.

Для препаративной колоночной хроматографии (колонна: 2 × 70 см) используют силикагель марки Astos (0.060–0.200 мм), элюент хлороформ–гексан–ацетон, 9:7:1.

Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре Bruker WH-90 (90 МГц) в CDCl₃ (соединения **1**, **1a**, **2**, **2a–c**, **3**, **3a–c**, **4**, **4a**, **5**, **5a–c**), внутренний стандарт ТМС.

Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре GC-MS HP 6890 с энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

Для РСА дифракционная картина монокристалла соединения **2b** (полученного кристаллизацией из метилхлорида), размером 0.15 × 0.28 × 0.44 мм, снята на автоматическом дифрактометре Nonius KappaCCD до $2\theta_{\max} = 55^\circ$ ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$). Основные кристаллографические характеристики соединения **2b**, а также параметры уточнения структуры даны в табл. 3. Кристаллическая структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 707926).

4-Моноалкилзамещенные 1,4-дигидропиридины **1–5** получены по методике [32].

2,4,6-Триметил-3,5-диметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (1). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (3H, д, $^3J = 6.4$, 4-CH₃); 2.26 (6H, с, 2,6-CH₃); 3.70 (6H, с, 3,5-COOCCH₃); 3.80 (1H, к, $^3J = 6.4$, H-4); 5.87 (1H, с, NH).

2,4,6-Триметил-3,5-диметоксикарбонилпиридин (1a). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.24 (3H, с, 4-CH₃); 2.50 (6H, с, 2,6-CH₃); 3.92 (6H, с, 3,5-COOCCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 237 [M]⁺ (46), 222 [M–Me]⁺ (63), 206 (100), 190 (16), 178 [M–CO₂Me]⁺ (31).

4-Этил-2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (2). Спектр

ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.72 (3H, т, $^3J = 7.0$, 4- CH_2CH_3); 1.34 (2H, м, 4- CH_2CH_3); 2.25 (6H, с, 2,6- CH_3); 3.65 (6H, с, 3,5- COOCH_3); 3.87 (1H, т, $^3J = 5.0$, Н-4); 5.43 (1H, с, NH).

4-Этил-2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонилпиридин (2a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.14 (3H, т, $^3J = 7.0$, 4- CH_2CH_3); 2.49 (6H, с, 2,6- CH_3); 2.58 (2H, к, $^3J = 7.0$, 4- CH_2CH_3); 3.92 (6H, с, 3,5- COOCH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 251 [M^+] (13), 236 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (100), 220 (39), 204 (35), 160 (22), 91 (18).

3,4-Диэтил-6-метил-2-метилен-3,5-диметоксикарбонил-1,2,3,4-тетрагидропиридин (2b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.81 (6H, м, 3,4- CH_2CH_3); 1.62 (4H, м, 3,4- CH_2CH_3); 2.36 (3H, с, 6- CH_3); 3.10 (1H, т, $^3J = 5.0$, Н-4); 3.70 (3H, с, 3- COOCH_3); 3.76 (3H, с, 5- COOCH_3); 4.50, 4.98 (2H, два с, $=\text{CH}_2$); 5.78 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281 [M^+] (44), 266 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (16), 252 [$\text{M}^+ - \text{Et}$] (77), 222 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$] (100), 208 (54), 192 (70), 59 (66).

3,4-Диэтил-2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонил-3,4-дигидропиридин (2c). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.81 (6H, м, 3,4- CH_2CH_3); 1.26 (4H, м, 3,4- CH_2CH_3); 2.27 (3H, с, 2- CH_3); 2.53 (3H, с, 6- CH_3); 2.98 (1H, т, $^3J = 5.0$, Н-4); 3.70 (3H, с, 3- COOCH_3); 3.76 (3H, с, 5- COOCH_3).

2,6-Диметил-3,5-диметоксикарбонил-4-пропил-1,4-дигидропиридин (3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.81 (3H, т, $^3J = 7.0$, 4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.23 (4H, м, 4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.25 (6H, с, 2,6- CH_3); 3.67 (6H, с, 3,5- COOCH_3); 3.91 (1H, т, $^3J = 5.0$, Н-4); 5.69 (1H, с, NH).

2,6-Диметил-3,5-диметоксикарбонил-4-пропилпиридин (3a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.87 (3H, т, $^3J = 7.0$, 4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.54 (4H, м, 4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.49 (6H, с, 2,6- CH_3); 3.93 (6H, с, 3,5- COOCH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 265 [M^+] (11), 250 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (59), 234 (100), 218 [$\text{M}^+ - \text{Pr}$] (43), 202 (25), 177 (22), 77 (24).

6-Метил-2-метилен-3,5-диметоксикарбонил-3,4-дипропил-1,2,3,4-тетрагидропиридин (3b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 (6H, м, 3,4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.51 (8H, м, 3,4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.27 (3H, с, 6- CH_3); 3.12 (1H, т, $^3J = 5.0$, Н-4); 3.67 (3H, с, 3- COOCH_3); 3.72 (3H, с, 5- COOCH_3); 4.49, 5.00 (2H, два с, $=\text{CH}_2$); 5.83 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 309 [M^+] (42), 280 [$\text{M}^+ - \text{Et}$] (71), 266 [$\text{M}^+ - \text{Pr}$] (38), 250 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$] (35), 224 (100), 192 (39), 59 (53).

2,6-Диметил-3,5-диметоксикарбонил-3,4-дипропил-3,4-дигидропиридин (3c). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 (6H, м, 3,4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.14 (8H, м, 3,4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.29 (3H, с, 2- CH_3); 2.51 (3H, с, 6- CH_3); 2.89 (1H, т, $^3J = 5.0$, Н-4); 3.75 (3H, с, 3- COOCH_3); 3.76 (3H, с, 5- COOCH_3).

2,6-Диметил-3,5-диметоксикарбонил-4-изопропил-1,4-дигидропиридин (4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.71 (6H, д, $^3J = 6.4$, 4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.84 (1H, м, 4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.29 (6H, с, 2,6- CH_3); 3.70 (6H, с, 3,5- COOCH_3); 3.87 (1H, д, $^3J = 5.6$, Н-4); 5.60 (1H, с, NH).

2,6-Диметил-3,5-диметоксикарбонил-4-изопропилпиридин (4a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.25 (6H, д, $^3J = 6.4$, 4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.44 (6H, с, 2,6- CH_3); 2.90 (1H, м, 4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.91 (6H, с, 3,5- COOCH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 265 [M^+] (5), 250 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (100), 234 (24), 200 (96), 91 (16), 77 (20).

4-Изобутил-2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.83 (6H, д, $^3J = 5.6$, 4- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.08 (2H, т, $^3J = 6.0$, 4- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.41 (1H, м, 4- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.31 (6H, с, 2,6- CH_3); 3.67 (6H, с, 3,5- COOCH_3); 3.94 (1H, т, $^3J = 6.4$, Н-4); 5.71 (1H, с, NH).

4-Изобутил-2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонилпиридин (5a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.82 (6H, д, $^3J = 5.6$, 4- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.66 (3H, м, 4- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ + 4- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.48 (6H, с, 2,6- CH_3); 3.89 (6H, с, 3,5- COOCH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 [M^+] (5), 264 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (26), 248 (100),

222 [M⁺-Bu] (94), 206 (52), 177 (26), 77 (30).

3,4-Дизобутил-6-метил-2-метилен-3,5-диметоксикарбонил-1,2,3,4-тетрагидропиридин (5b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.85 (12H, м, 3,4-CH₂CH(CH₃)₂); 1.53 (4H, м, 3,4-CH₂CH(CH₃)₂); 1.68 (2H, м, 3,4-CH₂CH(CH₃)₂); 2.25 (3H, с, 6-CH₃); 3.13 (1H, м, Н-4); 3.66 (3H, с, 3-COOCCH₃); 3.69 (3H, с, 5-COOCCH₃); 4.53, 5.20 (2H, два с, =CH₂); 5.80 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 337 [M]⁺ (6), 294 [M⁺-Pr] (68), 262 (25), 224 (100), 41 (30).

3,4-Дизобутил-2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонил-3,4-дигидропиридин (5c). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.85 (12H, м, 3,4-CH₂CH(CH₃)₂); 1.53 (4H, м, 3,4-CH₂CH(CH₃)₂); 1.68 (2H, м, 3,4-CH₂CH(CH₃)₂); 2.25 (3H, с, 2-CH₃); 2.46 (3H, с, 6-CH₃); 2.82 (1H, м, Н-4); 3.71 (3H, с, 3-COOCCH₃); 3.74 (3H, с, 5-COOCCH₃).

2,6-Диметил-3,5-диметоксикарбонилпиридин (6). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 2.82 (6H, с, 2,6-CH₃); 3.91 (6H, с, 3,5-COOCCH₃); 8.66 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 2.71 (6H, с, 2,6-CH₃); 3.85 (6H, с, 3,5-COOCCH₃); 8.50

(1H, с, Н-4). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 223 [M]⁺ (55), 192 (100), 164 [M⁺-CO₂Me] (40), 77 (28), 63 (33).

Перхлорат изопропилнитрилия (8). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.00 (6H, д, ³J = 7.0, CH(CH₃)₂); 1.76 (3H, с, CH₃); 3.74 (1H, м, CH(CH₃)₂).

Работа выполнена при поддержке Латвийского совета по науке (грант 05.1787).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Lavilla, *Curr. Org. Chem.*, **8**, 715 (2004).
2. А. Саусиньш, Г. Дубур, *XTC*, 579 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 489 (1993)].
3. U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.*, **72**, 1 (1972).
4. A. I. Matern, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, *Russ. Chem. Rev.*, **76**, 23 (2007).
5. M. E. Ortiz, L. J. Nunez-Vergara, J. A. Squella, *Pharm. Res.*, **20**, 292 (2003).
6. J. Arguello, L. J. Nunez-Vergara, J. C. Sturm, J. A. Squella, *Electrochim. Acta*, **49**, 4849 (2004).
7. L. J. Nunez-Vergara, C. Lopez-Alarcon, P. A. Navarrete-Encina, A. M. Atria, C. Camargo, J. A. Squella, *Free Radical Res.*, **37**, 109 (2003).
8. J. Ludvik, J. Volke, J. Klima, *Electrochim. Acta*, **32**, 1063 (1987).
9. J. Ogle, J. Stradins, L. Baumanе, *Electrochim. Acta*, **39**, 73 (1994).
10. J. Stradins, J. Ogle, V. Kadysh, L. Baumanе, R. Gavars, G. Duburs, *J. Electroanal. Chem.*, **226**, 103 (1987).
11. C. Lopez-Alarcon, L. J. Nunez-Vergara, J. A. Squella, *Electrochim. Acta*, **48**, 2505 (2003).
12. C. Yanez, L. J. Nunez-Vergara, J. A. Squella, *Electroanalysis*, **15**, 1771 (2003).
13. C. Lopez-Alarcon, J. A. Squella, D. Miranda-Wilson, L. J. Nunez-Vergara, *Electroanalysis*, **16**, 539 (2004).
14. R. Miranda, J. M. Aceves, M. B. Vilchis, R. Garduno, M. Saloma, M. Salmon, *Heterocycl. Commun.*, **3**, 323 (1997).
15. G. Penieres, O. Garcia, K. Franco, O. Hernandez, C. Alvarez, *Heterocycl. Commun.*, **2**, 359 (1996).
16. N. Nakamichi, Y. Kawashita, M. Hayashi, *Org. Lett.*, **4**, 3955 (2002).
17. B. L. Wu, Z. B. Chen, *OPPI Briefs*, **37**, 80 (2005).
18. R. Toniolo, F. Tubaro, F. Ursini, G. Bontempelli, *Electroanalysis*, **15**, 855 (2003).

19. J. Ludvik, J. Klima, J. Volke, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 131 (1982).
20. J. W. Patterson, *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 1689 (1986).
21. Б. Чекавичус, Ю. Попелис, Е. Шебенина, А. Саусиньш, Р. Верхе, Г. Дубурс, *ХГС*, 915 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 799 (1997)].
22. J. W. Patterson, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 125 (1988).
23. B. Singh, G. Y. Leshner, *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 1109 (1980).
24. M. Frigerio, A. Zaliani, C. Riva, G. Palmisano, T. Pilati, C. A. Gandolfi, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6335 (1988).
25. И. Гоба, Б. Туровска, Я. Страдынь, И. Туровскис, Э. Лиепиньш, С. Беяков, *ХГС*, 226 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 175 (2007)].
26. H. R. Memarian, A. Mirjafari, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 3423 (2005).
27. B. Zeynizadeh, K. A. Dilmaghani, M. Mirzaei, *Acta Chim. Slovenica*, **54**, 366 (2007).
28. M. Nasr-Esfahani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 3276 (2005).
29. M. Moghadam, M. Nasr-Esfahani, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 2026 (2006).
30. H. Meerwein, P. Laasch, H. Mersch, J. Spille, *Chem. Ber.*, **89**, 209 (1956).
31. Б. Туровска, Я. Страдынь, И. Туровскис, А. Плотнице, А. Шмидлерс, *ХГС*, 880 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 753 (2004)].
32. B. Loev, K. M. Snader, *J. Org. Chem.*, **30**, 1914 (1965).
33. A. Altomare, M. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999).
34. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, *maXus Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. Bruker Nonius, The Netherlands, MacScience, Japan, The Univ. of Glasgow (1999).

Латвийский институт органического синтеза,
Puga LV-1006
e-mail: turovska@osi.lv

Поступило 11.11. 2008