

И. Б. Дзвинчук

СИНТЕЗ

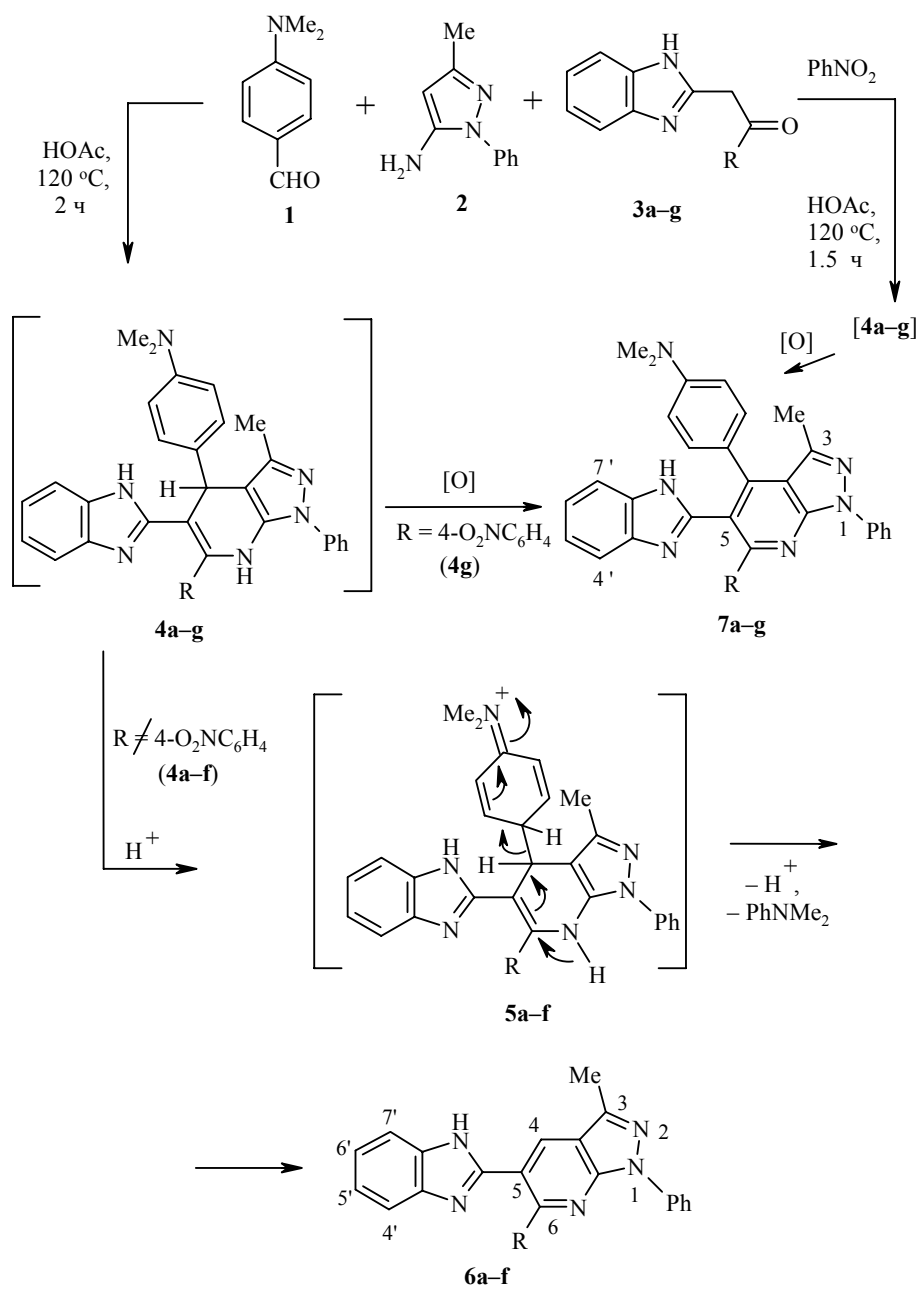
5-(1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)-1Н-ПИРАЗОЛО[3,4-*b*]ПИРИДИНОВ *n*-(ДИМЕТИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДНОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ РЕАКЦИИ ГАНЧА

Взаимодействием *n*-(диметиламино)бензальдегида с 5-амино-3-метил-1-фенилпиразолом и 2-RCOCH₂-1Н-бензимидазолами получены 5-(1Н-бензимидазол-2-ил)-1Н-пиразоло[3,4-*b*]пиридины. Превращение включает образование по схеме реакции Ганча соединений, содержащих 1,4-дигидропиридиновый цикл, и завершается их ароматизацией в результате либо отщепления N,N-диметиланилина, либо окисления. Отщеплению способствует уксусная кислота, окислению – нитросоединения.

Ключевые слова: альдегиды, бензимидазолы, пиразоло[3,4-*b*]пиридины, пиразолы, реакция Ганча, ароматизация, селективность.

Синтез замещенных пиридинов по реакции Ганча (циклоконденсация альдегида с ацетоуксусным эфиром и аммиаком с последующим окислением образовавшихся 1,4-дигидропиридинов) широко используется в разнообразных модификациях в практике органического синтеза [1–4]. Кипячение в уксусной кислоте *n*-(диметиламино)бензальдегида (**1**), димедона и ацетата аммония приводит к продукту, содержащему пиридиновый цикл, без применения окислителя: реакция протекает через производное акридина с 10-[*n*-(диметиламино)фенил]-9,10-дигидропиридиновым фрагментом и завершается ароматизацией последнего в результате отщепления N,N-диметиланилина [5]. Если в подобных соединениях акридина 1,4-дигидропиридиновый фрагмент имеет при атоме С-10 фенильный, 4-метокси- либо 4-гидроксифенильный заместитель, то аналогичное отщепление бензола, анизола либо фенола, соответственно, происходит только при нагревании с минеральными кислотами [6]. Представлялось целесообразным использовать обнаруженную легкость отщепления N,N-диметиланилина для получения новых соединений с незамещенным пиридиновым циклом. Действительно, по сравнению с известными методами синтеза такой подход имеет определенные преимущества: одностадийность процесса и простота его осуществления, доступность, устойчивость при хранении и легкость дозировки исходного альдегида **1**, высокая растворимость образующегося N,N-диметиланилина, облегчающая выделение целевых продуктов из реакционных смесей.

В настоящей работе изучены возможности указанного нового подхода на примерах трехкомпонентных реакций альдегида **1**, 5-амино-3-метил-1-фенилпиразола (**2**) и 2-R-COCH₂-замещенных 1Н-бензимидазолов **3a–g**.



Применение аминопиразолов типа **2** в синтезе пиразолопиридинов уже упоминалось другими авторами [7–9]. Карбонильные компоненты типа **3** использованы в реакции Ганча впервые, что позволило синтезировать ранее не известные бензимидазолзамещенные пиразолопиридины.

Найдено, что взаимодействие реагентов **1**, **2** и **3a-f** при кипячении в уксусной кислоте (метод А) не останавливается на образовании содержащих 1,4-дигидропиридиновый цикл соединений **4a-f**, а сопровождается ароматизацией последних, протекающей, вероятно, через С-протониро-

ванные формы **5a–f**, которые легко отщепляют N,N-диметиланилин и превращаются в конечные продукты – 4-незамещенные 5-(1H-бензимидазол-2-ил)-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридины **6a–f** с выходами 69–95% (табл. 1). Процесс протекает гладко и в случае соединения **3f**, имеющего фурильный заместитель, который может быть неустойчивым в кислой среде. Ароматизация, обусловленная окислением (возможно, кислородом воздуха), сохраняющая (диметиламино)фенильный заместитель и приводящая к пиразоло[3,4-*b*]пиридинам **7a–f**, реализуется (по данным ТСХ) в незначительной степени. Напротив, в случае бензимидазола **3g** (R = 4-O₂NC₆H₄) в условиях метода А преобладает процесс окисления и основным продуктом является пиразоло[3,4-*b*]пиридин **7g** (выход 50%).

Установлено, что взаимодействие реагентов **1**, **2** и **3a–g** при добавлении нитробензола (окислителя) сдвигается в сторону образования продуктов типа **7**. Так, при соотношении нитробензол : **1** : **2** : **3**, равном 5 : 1 : 1 :

Т а б л и ц а 1

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, % (метод)
		С	Н	N		
6a	C ₂₁ H ₁₇ N ₅	<u>74.24</u>	<u>4.98</u>	<u>20.48</u>	276.5–278	95 (А)
		74.32	5.05	20.63		
6b	C ₂₆ H ₁₉ N ₅	<u>77.53</u>	<u>4.95</u>	<u>17.28</u>	313–315	80 (А)
		77.79	4.77	17.44		
6c	C ₂₇ H ₂₁ N ₅ O	<u>75.02</u>	<u>4.78</u>	<u>16.07</u>	276–278	89 (А)
		75.16	4.91	16.23		
6d	C ₂₉ H ₂₅ N ₅ O ₃	<u>70.68</u>	<u>5.32</u>	<u>14.09</u>	262.5–264	85 (А)
		70.86	5.13	14.25		
6e	C ₂₆ H ₁₈ BrN ₅	<u>64.87</u>	<u>3.95</u>	<u>14.43</u>	330–331.5	95 (А)
		65.01	3.78	14.58		
6f	C ₂₃ H ₁₅ N ₅ O	<u>73.48</u>	<u>4.21</u>	<u>17.56</u>	251–252.5	69 (А)
		73.64	4.38	17.89		
7a	C ₂₉ H ₂₆ N ₆	<u>75.81</u>	<u>5.54</u>	<u>18.39</u>	>350	52 (Б); 46 (В)
		75.96	5.71	18.33		
7b	C ₂₉ H ₂₈ N ₆	<u>78.29</u>	<u>5.57</u>	<u>16.04</u>	>350	75 (Б)
		78.44	5.42	16.14		
7c	C ₃₅ H ₃₀ N ₆ O	<u>76.23</u>	<u>5.36</u>	<u>15.18</u>	>350	58 (Б); 48 (В)
		76.34	5.49	15.26		
7d	C ₃₇ H ₃₄ N ₆ O ₃	<u>72.46</u>	<u>5.47</u>	<u>13.62</u>	291–292.5	66 (Б)
		72.77	5.61	13.76		
7e	C ₃₄ H ₂₇ BrN ₆	<u>68.08</u>	<u>4.63</u>	<u>13.94</u>	>350	82 (Б); 76 (В)
		68.12	4.54	14.02		
7f	C ₃₂ H ₂₆ N ₆ O	<u>75.11</u>	<u>5.22</u>	<u>16.37</u>	>350	56 (Б); 29 (В)
		75.27	5.13	16.46		
7g	C ₃₄ H ₂₇ N ₇ O ₂	<u>72.06</u>	<u>4.66</u>	<u>17.21</u>	328.5–330	50 (А); 71 (Б); 69 (В)
		72.20	4.81	17.33		

(метод Б), такое направление превращения становится преимущественным и выходы продуктов **7a–g** составляют 52–82%. Уменьшение в опытах с

соединениями **3a,c,e-g** количества окислителя в пять раз (метод В) приводит к снижению выхода, особенно заметному в случае соединения **7f** (с 56 до 29%).

Судя по приведенным результатам, образованию соединений **7a-g** способствует усиление электроноакцепторных свойств заместителей R. Вероятно, склонность интермедиатов **4** к окислению повышается с ростом кислотности атома водорода в γ -положении 1,4-дигидропиридинового фрагмента, однако лучший выход нитрофенилзамещенного продукта **7g** (71%), хотя и выше, чем без использования нитробензола (50%), меньше выходов бромфенил- и даже фенилзамещенных **7e** и **7b** (82 и 75%). Следовательно, исходное соединение **3g** (возможно, из-за высокой окисляющей способности собственной нитрогруппы) заметно расходуется на процесс окисления даже в присутствии нитробензола.

Состав и строение синтезированных пиразоло[3,4-*b*]пиридинов типа **6** и **7** подтверждается результатами элементного анализа (см. табл. 1) и данными спектров ЯМР ^1H (табл. 2). Однотипность строения соединений **6a-f** следует из того, что химические сдвиги сигналов одинаково расположенных протонов их бициклических фрагментов имеют очень небольшие различия, вполне закономерно связанные с изменением природы заместителя R. То же относится и к соединениям **7a-g**.

В спектрах ЯМР ^1H соединений типа **6** имеется отчетливый синглетный сигнал протона Н-4 в слабом поле (8.63–8.76 м. д.), отсутствующий в спектрах соединений типа **7**. Сигналы *o*-, *m*- и *n*-протонов N-фенильного заместителя проявляются в спектрах отдельно, в порядке усиления поля, причем *o*-протоны – в довольно слабом поле (8.34–8.42 м. д.), что связано с мощным дезэкранирующим влиянием атомов азота пиридинового и пиразольного колец.

Сигналы группы 3-Me соединений типа **6** находятся в области 2.64–2.68 м. д., тогда как в соединениях **7** – в более сильном поле (2.02–2.11 м. д.), что, по-видимому, обусловлено экранирующим действием находящегося рядом *n*-(диметиламино)фенильного заместителя, который отклонен от плоскости пиразолопиридинового кольца из-за пространственных помех со стороны 5-бензимидазолильного заместителя и самой группы 3-Me.

Группа 6-Me соединения **6a** резонирует при 2.99, а соединения **7a** – при 2.37 м. д., т. е. в более сильном поле. Очевидно, что дезэкранирующее влияние бензимидазольного фрагмента в положении 5 на эту группу снижается при стерических помехах в положении 4.

В соединениях **6** и еще в большей степени в соединениях **7** стерические взаимодействия ароматических заместителей пиридинового цикла пиразолопиридиновой системы препятствуют их копланарному расположению с плоскостью последней. В результате атомы водорода заместителя R, расположенные вблизи места сочленения с α -положением пиридинового цикла, резонируют в более сильном поле, чем можно было ожидать. По-видимому, они в большей степени испытывают не дезэкранирование со стороны пиридинового атома азота, а экранирование и стерические помехи

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

Соединение	δ , м. д. (J , Гц)
1	2
6a	2.66 (3H, с, 3-CH ₃); 2.99 (3H, с, 6-CH ₃); 7.26–7.30 (2H, м, H-5',6'); 7.33 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-p}); 7.58 (3H, т, $J = 7.5$, 2H _{Ph-m} , H-7'); 7.73 (1H, д, $J = 7.8$, H-4'); 8.34 (2H, д, $J = 8.4$, 2H _{Ph-o}); 8.71 (1H, с, H-4); 12.86 (1H, с, NH*)
6b	2.68 (3H, с, 3-CH ₃); 7.18–7.21 (2H, м, H-5',6'); 7.32–7.36 (4H, м, H _{NPh-p} , 3H _{CPh-m,p}); 7.39–7.42 (1H, м, H-7'); 7.49 (2H, д, $J = 7.5$, 2H _{CPh-o}); 7.59 (2H, т, $J = 7.5$, 2H _{NPh-m}); 7.63–7.66 (1H, м, H-4'); 8.36 (2H, д, $J = 7.2$, 2H _{NPh-o}); 8.73 (1H, с, H-4); 12.39 (1H, с, NH)
6c	2.64 (3H, с, 3-CH ₃); 3.73 (3H, с, CH ₃ O); 6.87 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{Ar-m}); 7.19–7.22 (2H, м, H-5',6'); 7.33 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-o}); 7.42 (2H, д, $J = 8.1$, 2H _{Ar-m} , H-7'); 7.58 (2H, т, $J = 8.1$, 2H _{Ph-m}); 7.64–7.67 (1H, м, H-4'); 8.37 (2H, д, $J = 8.1$, 2H _{Ph-o}); 8.66 (1H, с, H-4); 12.42 (1H, с, NH)
6d	2.68 (3H, с, 3-CH ₃); 3.44 (6H, с, 2CH ₃ O- <i>m</i>); 3.65 (3H, с, CH ₃ O- <i>p</i>); 6.81 (2H, с, 2H _{Ar-o}); 7.21–7.24 (2H, м, H-5',6'); 7.34 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-p}); 7.44–7.47 (1H, м, H-7'); 7.60 (2H, т, $J = 8.1$, 2H _{Ph-m}); 7.67–7.70 (1H, м, H-4'); 8.42 (2H, д, $J = 7.5$, 2H _{Ph-o}); 8.72 (1H, с, H-4); 12.47 (1H, с, NH)
6e	2.67 (3H, с, CH ₃); 7.19–7.22 (2H, м, H-5',6'); 7.34 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-p}); 7.38 (2H, д, $J = 9.0$, 2H _{Ar-m}); 7.44–7.46 (1H, м, H-7'); 7.53 (2H, д, $J = 9.0$, 2H _{Ar-o}); 7.58 (2H, т, $J = 7.5$, 2H _{Ph-m}); 7.62–7.66 (1H, м, H-4'); 8.34 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{Ph-o}); 8.76 (1H, с, H-4); 12.50 (1H, с, NH)
6f	2.64 (3H, с, CH ₃); 6.45 (1H, д, $J = 3.3$, H _{Het-3}); 6.54–6.55 (1H, м, H _{Het-4}); 7.25–7.27 (2H, м, H-5',6'); 7.35 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-p}); 7.53 (1H, д, $J = 6.0$, H-7'); 7.61 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{Ph-m}); 7.71 (1H, д, $J = 8.7$, H-4'); 7.75 (1H, д, $J = 0.9$, H _{Het-5}); 8.39 (2H, д, $J = 8.4$, 2H _{Ph-o}); 8.63 (1H, с, H-4); 12.75 (1H, с, NH)
7a	2.06 (3H, с, 3-CH ₃); 2.37 (3H, с, 6-CH ₃); 2.84 [6H, с, N(CH ₃) ₂]; 6.58 и 7.14 (2 × 2H, два д, $J = 9.0$, 2H _{Ar-o} , 2H _{Ar-m}); 7.10–7.13 (2H, м, H-5',6'); 7.34 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-p}); 7.39–7.42 (1H, м, H-4'); 7.55–7.61 (3H, м, 2H _{Ph-m} , H-4'); 8.31 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{Ph-o}); 12.45 (1H, с, NH*)
7b	2.08 (3H, с, 3-CH ₃); 2.85 [6H, с, N(CH ₃) ₂]; 6.60 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{Ar-m}); 7.05–7.11 (2H, м, H-5',6'); 7.17 (2H, д, $J = 8.4$, 2H _{Ar-o}); 7.19–7.26 (3H, м, 2H _{CPh-m} , H _{CPh-p}); 7.26–7.29 (1H, м, H-7'); 7.34 (1H, т, $J = 7.5$, H _{NPh-p}); 7.44–7.49 (3H, м, 2H _{CPh-o} , H-4'); 7.58 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{NPh-m}); 8.34 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{NPh-o}); 12.31 (1H, с, NH)
7c	2.05 (3H, с, 3-CH ₃); 2.84 [6H, с, N(CH ₃) ₂]; 3.67 (3H, с, CH ₃ O); 6.58 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{4-Ar-m}); 6.75 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{6-Ar-m}); 7.07–7.09 (2H, м, H-5',6'); 7.13 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{4-Ar-o}); 7.27–7.31 (1H, м, H-7'); 7.33 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-p}); 7.40 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{6-Ar-o}); 7.48–7.50 (1H, м, H-4'); 7.58 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{Ph-m}); 8.34 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{Ph-2,6}); 12.35 (1H, с, NH)
7d	2.04 (3H, с, 3-CH ₃); 2.80 [6H, с, N(CH ₃) ₂]; 3.33 (6H, с, 2CH ₃ O- <i>m</i>); 3.57 (3H, с, CH ₃ O- <i>p</i>); 6.56 (2H, д, $J = 8.7$, H _{4-Ar-m}); 6.73 (2H, с, C ₆ H ₂); 7.05–7.09 (4H, м, H-5',6', 2H _{4-Ar-o}); 7.22–7.25 (1H, м, H-7'); 7.33 (1H, т, $J = 7.8$, H _{Ph-p}); 7.40–7.43 (1H, м, H-4'); 7.59 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{Ph-m}); 8.38 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{Ph-o}); 12.60 (1H, с, NH)

1	2
7e	2.08 (3H, c, 3-CH ₃); 2.84 [6H, c, N(CH ₃) ₂]; 6.58 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{4-Аr-м}); 7.08–7.10 (2H, м, H-5',6'); 7.15 (2H, д, $J = 9.0$, 2H _{4-Аr-о}); 7.27–7.30 (1H, м, H-7'); 7.35–7.44 (5H, м, H _{Ph-р} , 4H _{6-Аr}); 7.47–7.50 (1H, м, H-4'); 7.58 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{Ph-м}); 8.31 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{Ph-о}); 12.38 (1H, c, NH)
7f	2.02 (3H, c, 3-CH ₃); 2.84 [6H, c, N(CH ₃) ₂]; 5.75 (1H, д, $J = 3.6$, H _{Het-3}); 6.37–6.38 (1H, м, H _{Het-4}); 6.55 и 7.13 (2 × 2H, два д, $J = 9.0$, 4H _{4-Аr}); 7.14–7.18 (2H, м, H-5',6'); 7.36 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-р}); 7.39–7.41 (1H, м, H-7'); 7.57–7.58 (1H, м, H-4'); 7.61 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{Ph-м}); 7.67 1H, д, $J = 0.9$, H _{Het-5}); 8.39 (2H, д, $J = 7.8$, 2H _{Ph-м}); 12.69 (1H, c, NH)
7g	2.11 (3H, c, 3-CH ₃); 2.84 [6H, c, N(CH ₃) ₂]; 6.60 (2H, д, $J = 8.7$, 2H _{4-Аr-м}); 7.07–7.10 (2H, м, H-5',6'); 7.16 (2H, д, $J = 9.0$, 2H _{4-Аr-о}); 7.28–7.30 (1H, м, H-7'); 7.36 (1H, т, $J = 7.5$, H _{Ph-р}); 7.47–7.50 (1H, м, H-4'); 7.58 (2H, т, $J = 7.8$, 2H _{Ph-м}); 7.66 и 8.05 (2 × 2H, два д, $J = 8.7$, 4H _{6-Аr}); 8.30 (2H, д, $J = 8.1$, 2H _{Ph-о}); 12.46 (1H, c, NH)

* Подвергается дейтерообмену.

бензимидазольного фрагмента. Особенно существенно это проявляется в случае 2-фурильного заместителя: сигнал H_{Het-3} находится в весьма сильном поле при 6.45 (соединение **6f**) и 5.75 м. д. (соединение **7f**), тогда как сигнал H_{Het-4} сдвинут в более слабое поле – 6.54 (**6f**) и 6.37 м. д. (**7f**).

Сигналы протонов H-4',7' бензимидазольного цикла проявляются раздельно, что свидетельствует о заторможенных миграциях протона между атомами азота. Такое явление типично для бензимидазолов, содержащих объемистый гетероциклический заместитель в положении 2 (см. [10]).

Важная информация получена при изучении эффекта Оверхаузера для соединений **7g** и **6b**. Подавление сигнала группы 3-Ме первого не отражается на каких-либо других сигналах, в том числе и 4-(диметиламино)-фенильного заместителя (вероятно, из-за его отклонения от плоскости пиразолопиридинового фрагмента). Напротив, при подавлении сигнала группы 3-Ме соединения **6b** возрастает интегральная интенсивность сигнала H-4, а подавление последнего сигнала отражается на первом. Эти результаты подтверждают пространственно близкое расположение взаимодействующих ядер в молекуле, т. е. свидетельствуют о взаимодействии реагентов **1–3** по приведенной выше схеме. Исключается реализация второго возможного способа циклоконденсации, при котором альдегид реагирует по аминогруппе пиразола **2** и активной метиленовой группе соединения **3**, а замыкание цикла происходит в результате конденсации группы C=O по положению 4 пиразольного кольца. Такой путь превращения привел бы к изомерным продуктам, отличающимся иным расположением заместителей в пиразоло[3,4-*b*]пиридиновом фрагменте, в частности имеющим в пиридиновом цикле α-незамещенное положение, пространственно удаленное от метильной группы пиразольного кольца.

Таким образом, приведенные примеры эффективного синтеза ранее не известных 4-незамещенных 5-(1H-бензимидазол-2-ил)-1H-пиразоло[3,4-*b*]-пиридинов типа **6** показывают перспективность применения *n*-(диметиламино)бензальдегидной модификации реакции Ганча.

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 спектрометрах Varian VXR-300 (300 МГц) и Varian Unity Plus-400 (400 МГц) (NOE-эксперимент) в ДМСО-d₆, стандарт ТМС. Все соединения перед проведением элементного анализа и спектральных исследований высушивали 5 ч при 145 °С.

5-(1H-Бензимидазол-2-ил)-3,6-диметил-1-фенил-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин (6a). А. Смесь 0.149 г (1 ммоль) альдегида **1**, 0.173 г (1 ммоль) аминопиразола **2**, 0.174 г (1 ммоль) 2-ацетонилбензимидазола (**3a**) и 2 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают при 120 °С в течение 2 ч. Добавляют 1 мл воды и нагревают при перемешивании до начала кристаллизации. Остывшую смесь фильтруют, осадок продукта **6a** промывают смесью 2-пропанол–вода, 1 : 1. Выход 0.324 г (95%). Продукт перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 2 : 1.

Аналогично получают соединения **6b–f**, **7g** из соединений **1**, **2** и **3b–g** соответственно. Продукт **6f** перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 1 : 1, а **7g** – из смеси диметилформамид–вода, 5 : 1.

5-(1H-Бензимидазол-2-ил)-3,6-диметил-4-[4-(диметиламино)фенил]-1-фенил-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин (7a). Б. Смесь 0.149 г (1 ммоль) альдегида **1**, 0.173 г (1 ммоль) аминопиразола **2**, 0.174 г (1 ммоль) 2-ацетонилбензимидазола (**3a**), 0.5 мл (5 ммоль) нитробензола и 1 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают при 120 °С в течение 1.5 ч, затем добавляют 1 мл воды, 1 мл 2-пропанола и кипятят при перемешивании до начала кристаллизации. Остывшую смесь фильтруют, осадок продукта **7a** промывают 2-пропанолом. Выход 0.238 г (52%). Продукт перекристаллизовывают из диметилформамида.

Аналогично получают соединения **7b–g**, соответственно, из реагентов **1**, **2**, **3b–g** и нитробензола. Для выделения продукта **7d** реакционную смесь разбавляют 5 мл воды, упаривают досуха, остаток кипятят с 4 мл ацетона и после охлаждения отфильтровывают соединение **7d**, которое перекристаллизовывают из смеси пиридин–вода, 2 : 1. Соединение **7e** очищают кристаллизацией из смеси диметилформамид–уксусная кислота, 3 : 1.

В. По приведенному выше методу, но при соотношении нитробензол : **1** : **2** : **3**, равном 1 : 1 : 1 : 1, синтезируют соединения **7a,c,e–g**.

Автор выражает искреннюю благодарность В. В. Половинко – специалисту по ЯМР фирмы "УкрОргСинтез" (г. Киев) – за выполнение NOE-эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, 133.
2. A. Sausins, G. Dubur, *Heterocycles*, **27**, 269 (1988).
3. В. В. Кастрон, Р. О. Витолина, Г. Я. Дубур, *Хим.-фарм. журн.*, 14 (1990).
4. Ф. Э. Саусиньш, Г. Я. Дубур, *ХТС*, 435 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 363 (1992)].
5. И. Б. Дзвинчук, Н. А. Толмачева, *ХТС*, 554 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 506 (2001)].
6. А. Н. Пырко, *ЖОрХ*, **38**, 1875 (2002).
7. A. Nottaza, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 575 (1998).
8. В. Д. Орлов, Х. Кирого, Н. Н. Колос, *ХТС*, 1247 (1987). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 997 (1987)].
9. H. Dorn, A. Zubek, *Chem. Ber.*, **101**, 3265 (1968).
10. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *ХТС*, 206 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 177 (2005)].

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

*Поступило 16.06.2006
После доработки 20.11.2006*