

Химия гетероциклических соединений 2015, 51(1), 56–59



# Амид и тиоамид цианоуксусной кислоты в реакциях типа *Ad<sub>N</sub>E* с солями 2-галогенпиридиния

## Наталья М. Твердохлеб<sup>1</sup>, Геннадий Е. Хорошилов<sup>1</sup>\*

<sup>1</sup> Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, пл. Гоголя, 1, Старобельск 92700, Луганская обл., Украина; e-mail: khoroshilov@inbox.ru

Поступило 25.11.2014 Принято после доработки 19.01.2015



Двухкомпонентной конденсацией галогенидов *N*-[(алкоксикарбонил)метил]- или *N*-[(ароил)метил]-2-хлор(бром)пиридиния и цианотиоацетамида в присутствии 2 эквивалентов триэтиламина получена смесь пиридин-2-тионов и 2-амино-1-цианоиндолизинов. В свою очередь, использование цианоацетамида в реакции с солями *N*-[(алкоксикарбонил)метил]-2-хлор(бром)пиридиния приводит к смеси 2-амино-1-карбамоилиндолизин-3-карбоксилатов и 2,4-диоксо-2,3,4,5-тетрагидропиридо[1,2-*d*][1,4]диазепин-1-карбонитрила – новой гетероциклической системы.

Ключевые слова: 2-амино-1-карбамоилиндолизины, 2-амино-1-цианоиндолизины, пиридин-2-тионы, пиридо[1,2-*d*][1,4]диазепин, соли 2-галогенпиридиния, цианоацетамид, цианотиоацетамид.

Соли Кренке<sup>1-3</sup> и их сложноэфирные аналоги  $1^4$  в основной среде реагируют с СН-кислотами – производными ацетонитрила – по механизму  $Ad_NE$ , что приводит к образованию продуктов нуклеофильного замещения – соединений **3** (схема 1). Соединения **3** не всегда удается выделить из-за последующей внутримолекулярной циклизации по Торпу, ведущей к формированию ароматической индолизиновой системы **4**.<sup>3,4</sup>

Введение в реакцию с солями 1 СН-кислот с несколькими нуклеофильными центрами представляет как научный, так и практический интерес. В качестве

#### Схема 1



 $Z = CN, CO_2Et, CONHAr, 4-arylthiazol-2-yl$ 

таких реагентов были выбраны цианотиоацетамид (5), содержащий три нуклеофильных центра<sup>5</sup>, и его кислородный аналог – цианоацетамид (8).



Соли  $1a-e^{3,4}$  в присутствии 2 экв. триэтиламина реагируют с цианотиоацетамидом (5) в этаноле при комнатной температуре с образованием преимущественно пиридин-2(1*H*)-тионов **7а-е**, которые содержат в качестве примеси индолизины **4а–е** (схема 2).

Возможно, индолизины **4а–е** образуются через интермедиаты **2** (схема 1, Z = CN) с последующим элиминированием молекулы сероводорода и внутримолекулярной циклизации по Торпу. Однако количество побочных продуктов **4а–е** после разделения колоночной хроматографией не превышает 5–7%, что хорошо согласуется с результатами анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>Н реакционных смесей. Мы предполагаем возможность протекания процесса через промежуточные соединения **6а–е**. Последующее элиминирование малонодинитрила, ведущее к образованию пиридин-2(1*H*)-тионов **7а–е**, создает возможность протекания конкурентной реакции и образования побочных продуктов **4а–е**. Для





**a** R = OMe, **b** R = OEt, **c** R = Ph, **d** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **e** R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Hal = Cl, Br

идентификации индолизинов **4с–е** использовали встречный синтез из солей **1с–е** и малонодинитрила,<sup>6</sup> а также сравнительную тонкослойную хроматографию.

Поскольку содержание побочных продуктов 4a-e не велико, для получения индивидуальных пиридин-2(1*H*)-тионов 7a-e проще всего использовать обычную перекристаллизацию. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н соединений 7a-e протоны метиленовой группы проявляются в виде синглета при 5.25–6.08 м. д. Сигналы протонов пиридинового кольца проявляются в виде двух дублетов (H-3,6), триплета (H-5) и мультиплета (H-4). В массспектрах присутствуют сигналы, соответствующие их молекулярной массе.

Цианоацетамид (8) реагирует с солями 1a,b как СНкислота с образованием смеси продуктов 9a,b и 11(схема 3). Конечные продукты, вероятно, образуются через промежуточные  $\pi$ -изомеры 3a,b и 10.

### Схема 3



Смесь соединений **9а,b** и **11** разделяли колоночной хроматографией; соединения **9а,b** также можно получить в чистом виде перекристаллизацией из этанола. Данные физико-химических исследований подтверждают строение 2-аминоиндолизин-3-карбоксилатов **9а,b** и пиридо[1,2-*d*][1,4]диазепин-1-карбонитрила **11**. Так, помимо сигналов протонов пиридинового цикла в характерных областях, спектры ЯМР <sup>1</sup>Н индолизинов **9а,b** содержат сигналы протонов групп NH<sub>2</sub> и CONH<sub>2</sub>.

Последние проявляются в виде двух уширенных синглетов при 6.51–6.60 и 6.74–6.99 м. д. Спектр 1,4-диазепина 11 содержит сигнал протонов метиленовой группы при 4.89 м. д. В масс-спектрах соединений 9a,bи 11 присутствуют пики молекулярных ионов. Однако основной частицей во всех случаях является фрагмент с молекулярной массой 158 – предположительно, катион 12, который может образовываться как из индолизинов 9a,b так и из пиридо[1,2-d][1,4]диазепина 11 (схема 4). Помимо катиона 12 вполне возможно образование и других осколочных ионов, в том числе и разных, но с одинаковой массой.

Схема 4



Таким образом, цианотиоацетамид с солями *N*-[(алкоксикарбонил)метил]- или *N*-[(ароил)метил]-2-галогенпиридиния реагирует прежде всего как S-нуклеофил, а цианоацетамид – как СН-кислота, так как в этом случае нуклеофильность атома кислорода значительно уступает СН-кислотности цианоацетамида.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Perkin-Elmer Spectrum One в таблетках КВг. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>С зарегистрированы на приборе Bruker Avance II-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометрах Varian 1200 L (соединения **7с-е**) и МХ-1321 (остальные соединения), ионизация ЭУ (70 эВ) с прямым вводом образцов в ионный источник. Элементный анализ проведен на приборе Eurovector EA-3000. Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом TCX на пластинах Silufol UV-254, элюент – ацетон–гексан, 3:5, проявители – пары иода и УФ облучение.

Получение соли 1а в виде смеси галогенидов *N*-[(метоксикарбонил)метил]-2-хлорпиридиния (форма А) и 2-бром-*N*-[(метоксикарбонил)метил]пиридиния (форма В). Смесь 3.40 г (30 ммоль) 2-хлорпиридина и 4.90 г (32 ммоль) метилбромацетата нагревают без растворителя при 70 °С в течение 6 ч. После охлаждения к смеси добавляют 40 мл ацетона и выдерживают в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ацетона. Выход 2.39 г (30%), белые кристаллы, т. пл. 163–164 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (J, Гц) (соотношение форм **A** и **B** – 52:48): 3.83 (3H, с, OCH<sub>3</sub>(**A**+**B**)); 5.93 (2H, с, NCH<sub>2</sub>(**A**+**B**)); 8.29 (1H, т, J = 6.8, H-5 (**A**+**B**)); 8.51 (0.48H, д, J = 8.2, H-3 (**B**)); 8.60 (0.52H, д, J = 7.8, H-3 (**A**)); 8.65 (0.52H, т, J = 7.8, H-4 (**A**)); 8.82 (0.48H, т, J = 8.1, H-4 (**B**)); 9.45–9.49 (1H, м, H-6 (**A**+**B**)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 53.8; 59.9; 62.3; 96.0; 127.2; 127.4; 130.0; 130.5; 134.5; 147.4; 147.7; 148.4; 149.6; 149.7; 149.9; 165.7. Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отнь}}$  %): 232 [M(**B**,<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup> (72), 230 [M(**B**,<sup>79</sup>Br)]<sup>+</sup> (77), 188 [M(**A**,<sup>37</sup>C1)]<sup>+</sup> (32), 186 [M(**A**,<sup>35</sup>C1)]<sup>+</sup> (100).

Соединение **1b** получено по литературной методике,<sup>4</sup> соединения **1с-е** – по методике,<sup>3</sup> описанной в литературе. Соединения **1b-е** также представляют собой смеси галогенидов 2-хлор- и 2-бромпиридиния.

Получение соединений 4а-е, 7а-е, 9а, b, 11 (общая методика). К смеси 2.0 ммоль соли 2-хлор(бром)пиридиния 1а-е и 0.200 г (2.0 ммоль) цианотиоацетамида (5) (для соединений 4, 7 а-е) или 0.168 г (2.0 ммоль) цианоацетамида (8) (для соединений 9а, b, 11) в 10 мл EtOH добавляют 0.56 мл (4.0 ммоль) Et<sub>3</sub>N. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, затем выдерживают 24 ч при температуре 0-2 °С в холодильнике. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают МеОН (для соединений 4a, 7a) или EtOH. По данным TCX полученный осадок содержит соединения 4 и 7 (в реакциях с цианотиоацетамидом (5)) или соединения 9 и 11 (в реакциях с цианоацетамидом (8)). Высушенный продукт растворяют в ацетоне и хроматографируют на колонке с силикагелем. Соединения 7а-е и 9а, в также можно получить в чистом виде перекристаллизацией из МеОН (для соединений 7а-е) или из EtOH (для соединений 9а, b).

Метил-2-амино-1-цианоиндолизин-3-карбоксилат (4а). Выход 0.026 г (6%), бежевый порошок, т. пл. 148– 150 °C (EtOH),  $R_f$  0.47. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3448, 3341, 2202, 1673. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.83 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.35 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 6.92 (1H, т, *J* = 6.7, H-6); 7.31–7.35 (1H, м, H-7); 7.40 (1H, д, *J* = 8.6, H-8); 9.25 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 51.2; 70.5; 99.4; 114.0; 114.9; 115.5; 128.0; 128.7; 139.8; 149.2; 161.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 216 [M+H]<sup>+</sup> (13), 215 [M]<sup>+</sup> (82), 183 (100). Найдено, %: C 61.42; H 4.25; N 19.49. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 61.39; H 4.22; N 19.52.

Этил-2-амино-1-цианоиндолизин-3-карбоксилат (4b). Выход 0.023 г (5%), бежевый порошок, т. пл. 151– 152 °С (ЕtOH) (т. пл. 151 °С)<sup>4,7</sup>, *R*<sub>f</sub> 0.49.

**2-Амино-3-бензоилиндолизин-1-карбонитрил (4с)**. Выход 0.036 г (7%), желтый порошок, т. пл. 161–162 °С (ЕtOH) (т. пл. 161–163 °С)<sup>6</sup>, *R*<sub>f</sub> 0.50.

**2-Амино-3-(4-метоксибензоил)индолизин-1-карбонитрил (4d)**. выход 0.029 г (5%), желтый порошок, т. пл. 192–193 °С (ЕtOH), *R*<sub>f</sub> 0.39. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3493, 3394, 2204, 1634. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.87 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.66 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 6.90 (1H, т, *J* = 6.8, H-6); 7.03 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.37–7.47 (2H, м, H-7,8); 7.55 (2H, д, J = 8.6, H Ar); 9.19 (1H, д, J = 6.8, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 55.7; 110.3; 113.7; 114.6; 115.0; 115.1; 128.8; 129.2; 129.9; 131.0; 132.4; 140.3; 149.2; 162.2; 182.3. Масс-спектр, m/z ( $I_{OTH}$ , %): 291 [M]<sup>+</sup> (60), 290 (93), 247 (26), 135 (100). Найдено, %: С 70.13; H 4.53; N 14.41.  $C_{17}H_{13}N_3O_2$ . Вычислено, %: С 70.09; H 4.50; N 14.42.

**2-Амино-3-(4-хлорбензоил)индолизин-1-карбонитрил (4е)**. Выход 0.041 г (7%), желтый порошок, *R*<sub>f</sub> 0.4, т. пл. 199–200 °С (ЕtOH) (т. пл. 199–201 °С)<sup>6</sup>.

Соединения **4с**–е получены с хорошим выходом встречным синтезом из солей 2-хлор(бром)пиридиния **1с**–е и малонодинитрила по методике.<sup>6</sup> В частности, неописанное ранее соединение **4d** получено по методике<sup>6</sup> из 0.69 г (2.0 ммоль) соли **1d** и 0.13 г (2.0 ммоль) малонодинитрила с выходом 0.48 г (82%). Физикохимические характеристики соединений **4с**–е, полученных в реакциях с цианотиоацетамидом (**5**), соответствуют характеристикам соединений **4с**–е, полученным встречным синтезом с использованием малонодинитрила.

Метил-2-(2-тиоксопиридин-1(2*H*)-ил)ацетат (7а). Выход 0.102 г (28%), желтые иглы, т. пл. 70–71 °С (MeOH),  $R_f$  0.30. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1742. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.67 (3H, с, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.26 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.85 (1H, т, *J* = 6.6, H-5); 7.39–7.42 (1H, м, H-4); 7.47 (1H, д, *J* = 8.6, H-3); 8.12 (1H, д, *J* = 6.6, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 52.7; 57.4; 113.7; 134.8; 136.0; 143.4; 167.7; 179.9. Масс-спектр, *m*/*z* (*I*<sub>0тн</sub>, %): 183 [M]<sup>+</sup> (15), 101 (18), 86 (100). Найдено, %: С 52.39; H 5.01; N 7.71; S 17.55. С<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 52.44; H 4.95; N 7.64; S 17.50.

Этил-2-(2-тиоксопиридин-1(2*H*)-ил)ацетат (7b). Выход 0.118 г (30%), желтые иглы, т. пл. 65–66 °С (MeOH) (т. пл. 71 °С)<sup>8</sup>,  $R_{\rm f}$  0.34. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1743. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.19 (3H, т, *J* = 7.1, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>3</sub>); 4.14 (2H, к, *J* = 7.1, CO<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.25 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.84 (1H, т, *J* = 6.5, H-5); 7.38–7.42 (1H, м, H-4); 7.47 (1H, д, *J* = 8.5, H-3); 8.13 (1H, д, *J* = 6.6, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 14.5; 57.5; 61.6; 113.7; 134.7; 136.0; 143.4; 167.2; 179.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 197 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 54.74; H 5.67; N 7.18; S 16.21. С9H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 54.80; H 5.62; N 7.10; S 16.25.

**2-(2-Тиоксопиридин-1(2***H***)-ил)-1-фенилэтанон (7с).** Выход 0.339 г (74%), желтый порошок, т. пл. 184–185 °С (МеОН) (т. пл. 180 °С,<sup>9</sup> т. пл. 187–190 °С<sup>10</sup>),  $R_{\rm f}$  0.31. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1668. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.08 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.83 (1H, т, *J* = 6.6, H-5); 7.37–7.41 (1H, м, H-4); 7.49 (1H, д, *J* = 8.6, H-3); 7.58 (2H, т, *J* = 7.5, H Ph); 7.69 (1H, т, *J* = 7.3, H Ph); 8.07–8.09 (3H, м, H-6, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 61.9; 96.1; 113.2; 128.3; 129.1; 134.0; 134.6; 135.4; 143.4; 179.7; 191.6. Масс-спектр, m/z ( $I_{\rm отн}$ , %): 229 [M]<sup>+</sup> (61), 212 (44), 105 (100). Найдено, %: С 68.12; H 4.86; N 6.09; S 13.99. С<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS. Вычислено, %: С 68.10; H 4.84; N 6.11; S 13.98.

**1-(4-Метоксифенил)-2-(2-тиоксопиридин-1(2***H***)ил)этанон (7d). Выход 0.394 г (76%), желтый порошок,**  т. пл. 150–151 °С (МеОН),  $R_{\rm f}$  0.27. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1670. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.02 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.80 (1H, т, *J* = 6.7, H-5); 7.05 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.34–7.38 (1H, м, H-4); 7.48 (1H, д, *J* = 8.7, H-3); 8.02–8.04 (3H, м, H-6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 56.0; 61.5; 113.2; 114.4; 128.2; 130.1; 134.6; 135.4; 143.5; 164.0; 179.7; 190.0. Массспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 259 [M]<sup>+</sup> (49), 226 (35), 135 (100). Найдено, %: С 64.88; H 5.08; N 5.38; S 12.34. С<sub>14</sub>Н<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 64.84; H 5.05; N 5.40; S 12.36.

**2-(2-Тиоксопиридин-1(2***H***)-ил)-1-(4-хлорфенил)этанон (7е). Выход 0.406 г (77%), желтый порошок, т. пл. 148–149 °С (МеОН), R\_{\rm f} 0.35. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1670. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (***J***, Гц): 6.03 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.82 (1H, т,** *J* **= 6.7, H-5); 7.36–7.40 (1H, м, H-4); 7.48 (1H, д,** *J* **= 8.6, H-3); 7.59 (2H, д,** *J* **= 8.5, H Ar); 8.07–8.09 (3H, м, H-6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 61.8; 113.2; 129.3; 130.0; 134.0; 134.6; 135.3; 135.4; 143.4; 179.7; 190.7. Масс-спектр,** *m/z* **(I\_{0тн}, %): 263 [M(<sup>35</sup>C1)]<sup>+</sup> (47), 139 (91), 78 (100). Найдено, %: С 59.19; H 3.84; N 5.30; S 12.13. С<sub>13</sub>Н<sub>10</sub>СINOS. Вычислено, %: С 59.20; H 3.82; N 5.31; S 12.16.** 

Метил-2-амино-1-карбамоилиндолизин-3-карбоксилат (9а). Выход 0.112 г (24%), белый порошок, т. пл. 228–230 °С (ЕtOH),  $R_f$  0.36. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3372, 3191, 1675. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.83 (3H, c, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.60 (2H, c, 2-NH<sub>2</sub>); 6.90 (1H, т, *J* = 6.8, H-6); 6.99 (2H, уш. с, CONH<sub>2</sub>); 7.27–7.33 (1H, м, H-7); 7.79 (1H, д, *J* = 8.9, H-8); 9.29 (1H, д, *J* = 6.8, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 51.0; 93.7; 99.3; 112.5; 116.5; 126.6; 128.0; 136.6; 149.0; 161.9; 167.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>0TH</sub>, %): 233 [M]<sup>+</sup> (74), 216 (52), 185 (18), 158 (100). Найдено, %: С 56.63; H 4.80; N 18.00. С<sub>11</sub>Н<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 56.65; H 4.75; N 18.02.

**Этил-2-амино-1-карбамоилиндолизин-3-карб**оксилат (9b). Выход 0.144 г (29%), белый порошок, т. пл. 203–205 °C (ЕtOH), *R*<sub>f</sub> 0.46. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3370, 3191, 1673. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, т, *J* = 7.0, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>3</sub>); 4.35 (2H, к, *J* = 7.0,

СО<sub>2</sub>С<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.51 (2H, c, 2-NH<sub>2</sub>); 6.74–6.87 (3H, м, H-6, CONH<sub>2</sub>); 7.21–7.25 (1H, м, H-7); 7.79 (1H, д, J = 9.0, H-8); 9.31 (1H, c, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 15.0; 59.6; 93.8; 99.4; 112.5; 116.5; 126.5; 128.0; 136.6; 149.0; 161.6; 167.7. Масс-спектр, m/z ( $I_{OTH}$ , %): 247 [M]<sup>+</sup> (50), 230 (21), 185 (11), 158 (100). Найдено, %: С 58.27; H 5.33; N 16.97. С<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 58.29; H 5.30; N 16.99.

**2,4-Диоксо-2,3,4,5-тетрагидропиридо[1,2-d][1,4]диазепин-1-карбонитрил (11)**. Выход 0.030 г (8%, из смеси соединений 9а и 11), 0.024 г (6%, из смеси соединений 9b и 11), желтый порошок, т. пл. >300 °С (с разл.),  $R_f$  0.10. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3502, 2188, 1673. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 4.89 (2H, с, 5-CH<sub>2</sub>); 7.16 (1H, т, J = 6.8, H-8); 7.51 (1H, д, J = 8.7, H-10); 7.90–7.94 (1H, м, H-9); 8.36 (1H, д, J = 6.8, H-7); 10.61 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 60.8; 71.5; 117.5; 121.1; 122.9; 140.9; 141.4; 152.8; 163.9; 165.1. Масс-спектр, m/z ( $I_{отн}$ , %): 201 [M]<sup>+</sup> (4), 158 (100). Найдено, %: С 59.69; Н 3.55; N 20.86. С<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 59.70; Н 3.51; N 20.89.

### Список литературы

- 1. Kröhnke, F.; Heffe W. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1937, 70, 864.
- 2. Pauls, H.; Kröhnke, F. Chem. Ber. 1977, 110, 1294.
- Хорошилов, Г. Е.; Демчак, И. В. Вісн. Харків. нац. ун-ту, Хімія. 2007, 770, вип. 15(38), 210.
- Khoroshilov, G. E.; Tverdokhleb, N. M.; Brovarets, V. S.; Babaev, E. V. *Tetrahedron* 2013, 69, 4353.
- 5. Jagodziński, T. S. Chem. Rev. 2003, 103, 197.
- 6. Khoroshilov, G. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 1141. [Химия гетероцикл. соединений **2001**, 1245.]
- Tverdokhleb, N. M.; Khoroshilov, G. E.; Zubatyuk, R. I.; Shishkin, O. V. Chem. Heterocycl. Compd. 2013, 49, 720. [Химия гетероцикл. соединений 2013, 772.]
- Babaev, E. V.; Smirnov, G. A.; Rybakov, V. B. Chem. Heterocycl. Compd. 2005, 41, 1071. [Химия гетероцикл. соединений 2005, 1250.]
- 9. Pauls, H.; Kröhnke, F. Chem. Ber. 1976, 109, 3653.
- 10. Blank, B.; DiTullio, N. W.; Krog, A. J.; Saunders, H. J. J. Med. Chem. 1978, 21, 489.