

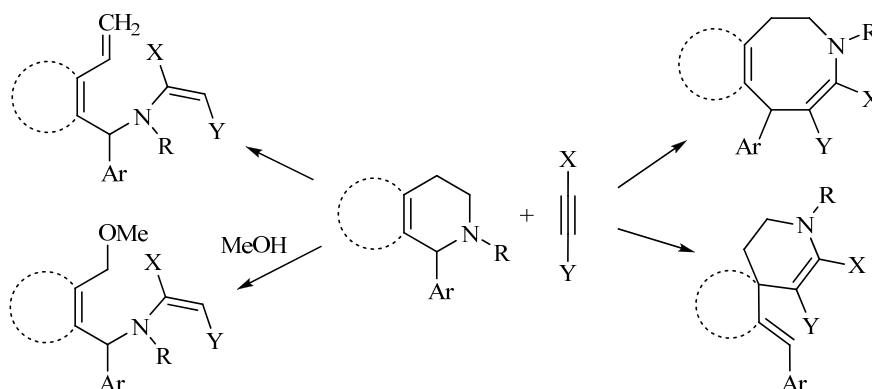
А. В. Варламов<sup>1</sup>, Н. И. Гуранова<sup>1</sup>, А. В. Листратова<sup>1</sup>, Т. Н. Борисова<sup>1</sup>,  
В. Н. Хрусталёв<sup>2</sup>, А. А. Титов<sup>1</sup>, Л. Г. Воскресенский<sup>1\*</sup>

ТРАНСФОРМАЦИИ 10-ЗАМЕЩЁННЫХ  
ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[*b*][1,6]НАФТИРИДИНОВ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЕГИДРОБЕНЗОЛА

Показано, что направление реакции дегидробензола с 10-замещёнными бензо[*b*]-[1,6]нафтиридинами определяется электронными эффектами заместителя при атоме С-10. 10-Цианозамещённые нафтиридины в результате перегруппировки Стивенса превращаются в 1-алкил-2-фенилтетрагидробензонафтиридины. 10-Карбамоилзамещённые нафтиридины претерпевают расщепление тетрагидропиридинового кольца по Гофману, что приводит к образованию 2-винил-3-фенилаллиламинометилхинолинов.

**Ключевые слова:** 2-винилхинолины, дегидробензол, тетрагидробензо[*b*][1,6]-нафтиридины, перегруппировка Стивенса, домино-реакция.

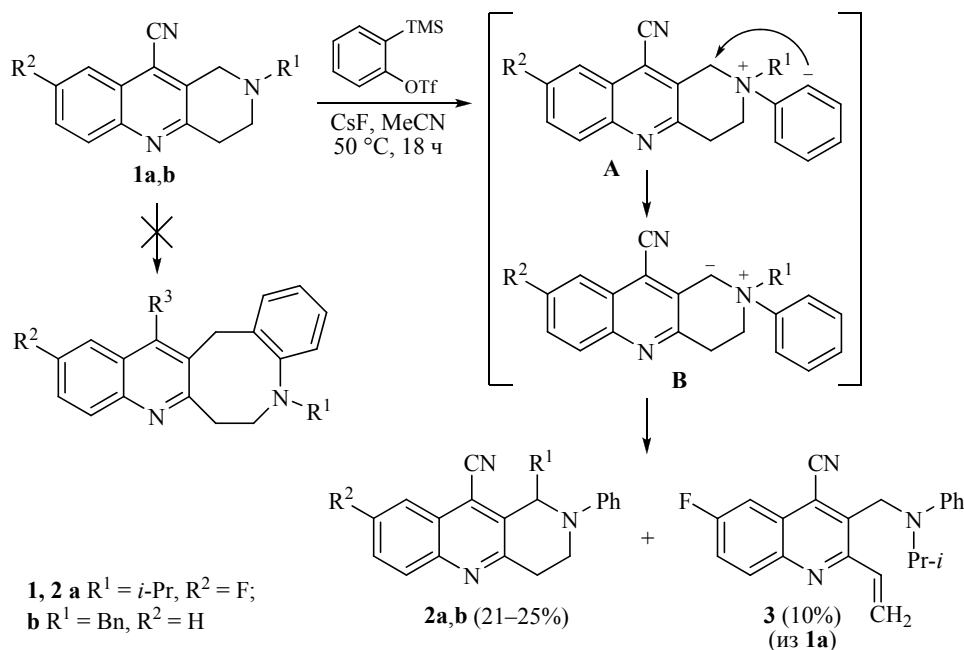
Домино-реакция [*c*]-конденсированных тетрагидропиридинов с активированными алкинами, такими как метилпропионат, ацетилацетилен и эфиры ацетилендикарбоновой кислоты, в зависимости от условий проведения, может служить методом получения конденсированных азоцинов [1], винил- и метокси-метилзамещённых гетероциклов [2, 3] и спирогетарилтетрагидропиридинов [4, 5]. Ацетилен и арилацетилены в этой домино-реакции не активны.



В последнее время в связи с разработкой простых методов генерации дегидробензола его химия интенсивно развивается. Дегидробензол легко взаимодействует с атомом азота в различных соединениях с образованием цвиттер-иона [6]. В связи с этим представлялось интересным изучить его в качестве алкина в домино-реакциях с [*c*]-конденсированными тетрагидропиридинами. В качестве таких соединений были выбраны 10-замещённые тетрагидробензо[*b*][1,6]нафтиридины, синтезированные по известной методике [7]. Дегидробензол генерировали из трифлата *орто*-триметилсилилфенола действием фторида цезия в ацетонитриле. Мы ожидали, что в этих превращениях образуются бензохинолиноазоцины, однако выделить их не удалось.

При взаимодействии 10-цианозамещённых нафтиридинов **1a,b** с дегидробензолом при 50 °С с невысокими выходами (21–25%) были получены 2-фенилзамещённые бензонафтиридины **2a,b**. Из реакции с нафтиридином **1a**

с выходом 10% был также выделен продукт раскрытия тетрагидропиридинового кольца – 2-винилхинолин **3**. Стоит отметить, что, в отличие от реакций с активированными алкинами, где происходит образование 1-акрилоилзамещённых нафтиридинов [8], при взаимодействии соединений **1a,b** с дегидробензолом наблюдается миграция не входящего фенильного, а ранее имевшегося при атоме азота заместителя.

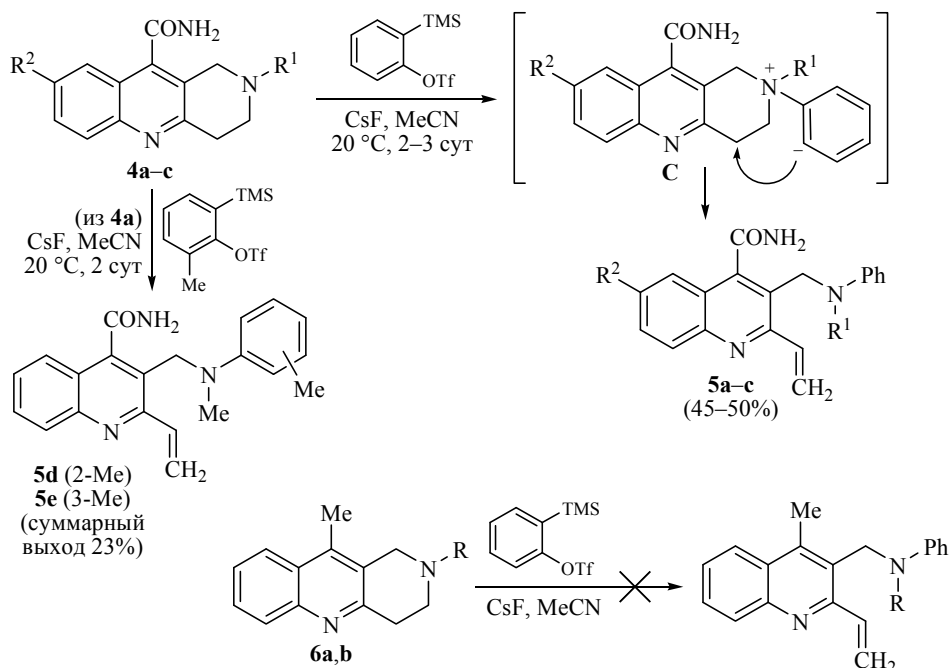


Можно полагать, что дегидробензол, по аналогии с активированными алкинами, образует с нафтиридинами цвиттер-ион **A**, анионный центр которого элиминирует протон метиленовой группы в положении 1, давая ирид **B**, в котором миграция алкильной группы в результате перегруппировки Стивенса приводит к целевым продуктам **2a,b**.

10-Карбамоилзамещённые нафтиридины **4a–c**, у которых электроноакцепторный эффект заместителя существенно ниже, чем у нитрильной группы [9], реагируют с дегидробензолом в ином направлении, давая 2-винилхинолины **5a–e**, продукты расщепления тетрагидропиридинового кольца по Гофману, с выходами 23–50%. Стоит отметить, что в случае активированных алкинов подобные трансформации не наблюдаются [8].

Очевидно, кислотность протонов метиленовой группы  $1\text{-CH}_2$  в первоначальном аммонийном цвиттер-ионе **C**, вследствие меньшего электроноакцепторного эффекта карбамоильной группы, сильно понижена, и его анионному центру выгоднее атаковать метиленовую группу в положении 4, что и обуславливает процесс расщепления. При использовании метилзамещённого дегидробензола, как и следовало ожидать, образуется смесь винилизохинолинов **5d,e** с *орто*- и *мета*-толильными заместителями при атоме азота в соотношении 1.0:1.3 (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ).

10-Метилзамещённые бензонафтиридины **6a,b** оказались менее активными в условиях этой реакции. Взаимодействие протекало медленно, по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей можно говорить об образовании продуктов расщепления – винилхинолинов. Однако выделить их в чистом виде не удалось: соединения разлагаются в ходе колоночной хроматографии.



4, 5 a R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H; b R<sup>1</sup> = *i*-Pr, R<sup>2</sup> = H; c R<sup>1</sup> = *i*-Pr, R<sup>2</sup> = F; 6 a R = Me; b R = *i*-Pr

Строение замещённых нафтиридинов **2a,b** и 2-винилхинолинов **3, 5a-e** установлено с помощью комплекса физико-химических методов анализа, а в случае соединения **2b** подтверждено данными РСА. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H винилзамещённых хинолинов характеризуются наличием трёх дублет-дублетных сигналов винильной группы при 5.56–5.69, 6.48–6.59 и 7.21–7.37 м. д., КССВ <sup>2</sup>J = 1.4–2.1, <sup>3</sup>J<sub>транс</sub> = 16.5–17.2 и <sup>3</sup>J<sub>цис</sub> = 10.6–11.0 Гц.

По данным РСА (рис. 1), молекула соединения **2b** содержит сочленённую трициклическую бензо[*b*][1,6]нафтиридиновую систему, включающую терминальный 1,2,3,4-тетрагидропиридиновый цикл в конформации несимметричного "полукресло" (атомы азота N(2) и углерода C(3) выходят из плоскости, проведённой через остальные атомы цикла, на –0.319(2) и 0.360(2) Å соответственно). Атом азота N(2) имеет слегка пирамидализованную конфигурацию (сумма валентных углов при атоме азота N(2) равна 354.9(3)°). Как бензильный, так и фенильный заместители в тетрагидропиридиновом цикле занимают аксиальную позицию с углом между плоскостями фенильных циклов 67.09(4)°.

В кристалле молекулы соединения **2b** образуют цепочки вдоль направления (1 1 0) посредством межмолекулярных водородных связей C(8)–H(8)⋯π(C(20)–C(21)) (–1 + x, 1 + y, z) (расстояния H(8)⋯C(20) и H(8)⋯C(21) равны 2.86 и 2.90 Å соответственно) (рис. 2). Цепочки упакованы в стопки вдоль кристаллографической оси *b* и расположены на вандерваальсовых расстояниях.

Соединение **2b** содержит асимметрический атом углерода C(1). Кристалл соединения **2b** представляет собой рацемат.

Таким образом, дегидробензолы в реакциях с замещёнными нафтиридинами ведут себя как активированные алкины: образуют цвиттер-ионы аммонийного типа, направление атаки анионного центра которых зависит от электронной плотности на группе 1-CH<sub>2</sub>.

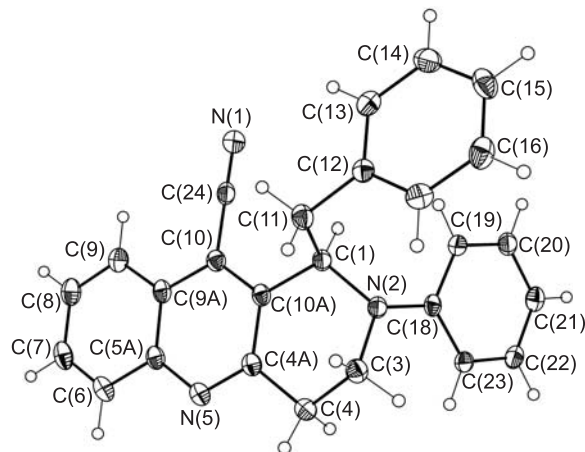


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

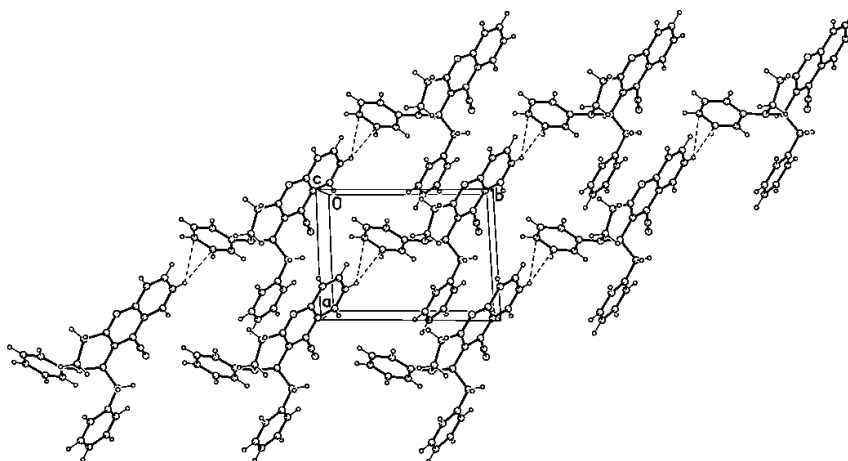


Рис. 2. Цепочки молекул **2b** вдоль направления (1 1 0). Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи C(8)–H(8)···π(C(20)–C(21))

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометрах Nicolet-670 и Инфралюм ФТ-801 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборах Bruker WP-400 (400 МГц, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2b**, **3**; 100 МГц, спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **2a,b**, **5c**) и JEOL-600 (600 и 150 МГц соответственно, спектры остальных соединений). Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.25 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.2 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры зарегистрированы на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100, масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (ионизация электрораспылением), детектор Sedex 75 ELSD. Масс-спектр соединения **5c** зарегистрирован на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL (ИЭ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на приборе SMP 10 в открытых капиллярах. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Alugram® Xtra SIL G/UV254 (соединение **5c**) и Sorbfil (остальные соединения), элюент  $\text{EtOAc}$ –гексан, 1:1, проявление в УФ свете. Для колоночной хроматографии использовали силикагель фирмы Macherey-Nagel GmbH&Co (0.04–0.06 мм / 230–400 меш), 60 Å.

В работе использованы только сухие растворители, осушенные по стандартным методикам [10].

**1-Изопропил-2-фенил-8-фтор-1,2,3,4-тетрагидробензо[*b*][1,6]нафтиридин-10-карбонитрил (2а) и 2-винил-3-{{изопропил(фенил)амино}метил}-6-фторхинолин-4-карбонитрил (3).** Суспензию 319 мг (2.1 ммоль) CsF и 239 мг (0.8 ммоль) 2-(триметилсилил)фенилтрифторметансульфоната в 3 мл абс. MeCN перемешивают при 20 °С в течение 10 мин, затем добавляют 189 мг (0.7 ммоль) нафтиридина **1а**. Реакцию проводят при 50 °С в течение 18 ч. Растворитель упаривают в вакууме. Полученное масло хроматографируют на колонке с силикагелем (2.0 × 15 см), элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–гексан, 1:10. Последовательно элюируют соединения **3** и **2а**.

**Соединение 2а.** Выход 60 мг (25%). Оранжевое масло. *R<sub>f</sub>* 0.65 (EtOAc–гексан, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2251 (CN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.01 (3H, д, *J* = 6.8) и 1.13 (3H, д, *J* = 6.8, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.19–2.25 (1H, м, CHMe<sub>2</sub>); 3.31–3.50 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 3.65–3.76 (1H, м) и 3.85–4.02 (1H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 5.02 (1H, д, *J* = 10.3, 1-CH); 6.72 (1H, т, *J* = 7.2, H Ph); 6.90 (2H, д, *J* = 8.2, H Ph); 7.17–7.25 (2H, м, H Ph); 7.51 (1H, т, д, *J* = 8.5, *J* = 2.8, H-7); 7.73 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 2.8, H-9); 8.04 (1H, д, д, *J* = 7.9, *J* = 6.6, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 20.2; 20.6; 30.5; 34.6; 41.8; 63.1; 109.0 (д, *J* = 24); 113.7 (2C); 114.9; 118.2 (2C); 121.0 (д, *J* = 26); 129.6 (2C); 132.0 (д, *J* = 10); 137.2; 143.7; 149.1; 156.6; 160.5; 163.0. Масс-спектр, *m/z*: 346 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 76.45; H 5.82; N 12.24. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>FN<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 76.50; H 5.84; N 12.16.

**Соединение 3.** Выход 24 мг (10%). Оранжевое масло. *R<sub>f</sub>* 0.83 (EtOAc–гексан, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2253 (CN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.20 (6H, д, *J* = 6.8, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.67–3.80 (1H, м, CHMe<sub>2</sub>); 4.71 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 5.69 (1H, д, д, *J* = 10.6, *J* = 1.9) и 6.59 (1H, д, д, *J* = 16.8, *J* = 1.9, –CH=CH<sub>2</sub>); 6.95 (1H, т, *J* = 7.2, H Ph); 7.00 (2H, д, *J* = 8.1, H Ph); 7.22 (2H, т, *J* = 7.8, H Ph); 7.43 (1H, д, д, *J* = 16.8, *J* = 10.6, –CH=CH<sub>2</sub>); 7.47 (1H, д, д, д, *J* = 9.3, *J* = 7.9, *J* = 2.8, H-7); 7.70 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 2.8, H-5); 8.07 (1H, д, д, *J* = 7.9, *J* = 6.5, H-8). Масс-спектр, *m/z*: 346 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 76.55; H 5.86; N 12.14. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>FN<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 76.50; H 5.84; N 12.16.

**1-Бензил-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидробензо[*b*][1,6]нафтиридин-10-карбонитрил (2b)** получают по описанной выше методике из 319 мг (2.1 ммоль) CsF, 239 мг (0.8 ммоль) 2-(триметилсилил)фенилтрифторметансульфоната и 180 мг (0.6 ммоль) нафтиридина **1b**. Выход 55 мг (21%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 135–137 °С (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2254 (CN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.05–3.10 (1H, м, 4-CH<sub>A</sub>); 3.14–3.23 (1H, м, CH<sub>A</sub>Ph); 3.24–3.38 (2H, м, CH<sub>B</sub>Ph, 4-CH<sub>B</sub>); 3.71–3.83 (1H, м) и 3.95–4.01 (1H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 5.35–5.47 (1H, м, 1-CH); 6.69 (1H, т, *J* = 7.5, H Ph); 6.74 (2H, д, *J* = 8.1, H Ph); 7.01–7.23 (7H, м, H Ph); 7.60 (1H, т, *J* = 7.8, H-8); 7.72 (1H, т, *J* = 7.8, H-7); 8.02 (2H, д, д, *J* = 7.8, *J* = 2.0, H-6,9). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 30.8; 41.4; 41.7; 60.8; 109.1; 114.3; 114.4 (2C); 116.2; 118.8; 124.9; 127.1; 128.6 (2C); 128.7; 129.4; 129.5 (2C); 129.9; 130.9 (2C); 135.7; 137.4; 146.7; 148.6; 156.9. Масс-спектр, *m/z*: 376 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 83.25; H 5.76; N 11.24. C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 83.17; H 5.64; N 11.19.

**2-Винил-3-{{метил(фенил)амино}метил}хинолин-4-карбоксамид (5а).** Суспензию 182 мг (1.2 ммоль) CsF и 119 мг (0.4 ммоль) 2-(триметилсилил)фенилтрифторметансульфоната в 3 мл абс. MeCN перемешивают при 20 °С в течение 10 мин. Добавляют 97 мг (0.4 ммоль) нафтиридина **4а**. Перемешивают при комнатной температуре в течение 2 сут. Растворитель упаривают. Полученное масло хроматографируют на колонке с силикагелем (2 × 10 см), элюент EtOAc–гексан, 1:7. Выход 61 мг (48%). Жёлтый порошок. Т. пл. 186–187 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1676 (CO), 3152 (CONH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.81 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.64 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 5.63 (1H, д, д, *J* = 10.6, *J* = 2.1) и 6.55 (1H, д, д, *J* = 16.8, *J* = 2.1, –CH=CH<sub>2</sub>); 5.78 (1H, уш. с) и 5.89 (1H, уш. с, CONH<sub>2</sub>); 6.76–6.91 (3H, м, H Ph); 7.21 (1H, д, д, *J* = 16.8, *J* = 10.6, –CH=CH<sub>2</sub>); 7.27 (2H, д, *J* = 6.8, H Ph); 7.56 (1H, т, *J* = 8.2, H-6); 7.74 (1H, т, *J* = 8.2, H-7); 7.93 (1H, д, *J* = 8.2, H-5); 8.12 (1H, д, *J* = 8.2, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 38.1; 51.8; 114.4 (2C); 118.7; 122.6; 123.8; 124.8; 125.2; 127.4; 129.4 (2C); 129.8; 130.0; 133.2; 142.1; 147.3; 150.0; 155.4; 169.2. Масс-спектр, *m/z*: 318 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 75.77; H 6.12; N 13.30. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 75.69; H 6.03; N 13.24.

**2-Винил-3-{{изопропил(фенил)амино}метил}хинолин-4-карбоксамид (5b).**

Суспензию 182 мг (1.2 ммоль) CsF и 119 мг (0.4 ммоль) 2-(триметилсилил)фенилтрифторметансульфоната в 3 мл абс. MeCN перемешивают при 20 °С в течение 10 мин. Добавляют 108 мг (0.4 ммоль) нафтиридина **4b** и перемешивают при 20 °С в течение 3 сут. Растворитель упаривают. Остаток экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (3 × 50 мл). Экстракт сушат над MgSO<sub>4</sub>, хлороформ отгоняют. Выход 120 мг (50%). Жёлтый порошок. Т. пл. 128–130 °С (CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1677 (CO), 3282, 3428 (CONH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (6H, д, *J* = 6.2, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.49–3.62 (1H, м, СНMe<sub>2</sub>); 4.41 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 5.61 (1H, д, д, *J* = 10.6, *J* = 1.4) и 6.48 (1H, д, д, *J* = 16.8, *J* = 1.4, –CH=CH<sub>2</sub>); 5.97 (1H, уш. с) и 6.24 (1H, уш. с, CONH<sub>2</sub>); 6.90–7.03 (3H, м, H Ph); 7.19 (2H, т, *J* = 7.6, H Ph); 7.35 (1H, д, д, *J* = 16.8, *J* = 10.6, –CH=CH<sub>2</sub>); 7.48 (1H, т, *J* = 8.2, H-6); 7.67 (1H, т, *J* = 8.2, H-7); 7.82 (1H, д, *J* = 8.2, H-5); 8.04 (1H, д, *J* = 8.2, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 20.1 (2C); 48.7; 52.6; 121.4; 122.8; 123.6; 124.2 (2C); 124.9; 126.0; 127.1; 128.6 (2C); 129.6; 129.7; 134.4; 141.9; 146.9; 148.7; 155.9; 169.7. Масс-спектр, *m/z*: 346 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 76.55; H 6.78; N 12.20. C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 76.49; H 6.71; N 12.16.

**2-Винил-3-{{изопропил(фенил)амино}метил}-6-фторхинолин-4-карбоксамид (5c).**

Суспензию 349 мг (2.3 ммоль) CsF и 130 мг (0.43 ммоль) 2-(триметилсилил)фенилтрифторметансульфоната перемешивают при 20 °С в течение 10 мин, после чего добавляют 86 мг (0.3 ммоль) нафтиридина **4c**. Реакцию проводят при 20 °С в течение 3 сут. Растворитель частично удаляют в вакууме. Выпавшие кристаллы продукта отфильтровывают, остаток хроматографируют на силикагеле, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–гексан, 1:7. Суммарный выход 48 мг (45%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 179–181 °С (CHCl<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.14 (6H, д, *J* = 6.8, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.58–3.66 (1H, м, СНMe<sub>2</sub>); 4.49 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 5.64 (1H, д, д, *J* = 10.6, *J* = 2.1) и 6.49 (1H, д, д, *J* = 17.2, *J* = 2.1, –CH=CH<sub>2</sub>); 5.72 (1H, уш. с) и 5.93 (1H, уш. с, CONH<sub>2</sub>); 6.97 (3H, м, H Ph); 7.19 (2H, т, *J* = 7.9, H Ph); 7.37–7.53 (3H, м, H-5,7, –CH=CH<sub>2</sub>), 8.05 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 5.5, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 20.2 (2C); 48.6; 52.8; 108.5 (д, *J* = 23); 120.0 (д, *J* = 27); 121.6; 123.1; 124.2 (2C); 124.5; 127.0; 128.7 (2C); 132.2 (д, *J* = 9); 134.1; 141.5; 144.2; 148.6; 155.2; 160.8 (д, *J* = 250); 169.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 363 [M]<sup>+</sup> (3), 321 (5), 320 (26), 303 (100), 274 (10), 212 (10), 184 (42), 158 (8), 120 (15), 104 (18), 77 (47), 43 (31). Найдено, %: C 72.78; H 6.25; N 11.63. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>FN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 72.71; H 6.10; N 11.56.

**2-Винил-3-{{метил(2-метилфенил)амино}метил}хинолин-4-карбоксамид (5d) и 2-винил-3-{{метил(3-метилфенил)амино}метил}хинолин-4-карбоксамид (5e).**

Суспензию 319 мг (2.1 ммоль) CsF и 250 мг (0.8 ммоль) 2-метил-6-(триметилсилил)-фенилтрифторметансульфоната в 3 мл абс. MeCN перемешивают в течение 10 мин, после чего добавляют 169 мг (0.7 ммоль) нафтиридина **4a**. Реакцию проводят при 20 °С в течение 2 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход смеси соединений **5d** и **5e** 60 мг (23%). Жёлтый порошок. Т. пл. 193–196 °С (CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1674 (CO), 3162, 3307 (CONH<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z*: 332 [M+H]<sup>+</sup>. По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H (COSY, HSQC) соотношение **5d**:**5e** составляет 1.0:1.3.

**Соединение 5d.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.14 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.57 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 4.33 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 5.56 (1H, д, д, *J* = 11.0, *J* = 2.1) и 6.57 (1H, д, д, *J* = 16.5, *J* = 2.1, –CH=CH<sub>2</sub>); 6.03 (2H, уш. с, CONH<sub>2</sub>); 7.05 (1H, т, *J* = 7.2, H Ar); 7.21–7.26 (4H, м, H Ar, –CH=CH<sub>2</sub>); 7.52–7.56 (1H, м, H-7); 7.71–7.75 (1H, м, H-6); 7.92 (1H, д, *J* = 8.2, H-8); 8.00–8.12 (1H, м, H-5).

**Соединение 5e.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.32 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.77 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 4.58 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 5.62 (1H, д, д, *J* = 11.0, *J* = 2.1) и 6.53 (1H, д, д, *J* = 16.5, *J* = 2.1, –CH=CH<sub>2</sub>); 5.96 (2H, уш. с, CONH<sub>2</sub>); 6.67 (1H, с, H Ar); 6.66–6.68 (2H, м, H Ar); 7.12–7.17 (1H, м, H Ar); 7.17–7.20 (1H, м, –CH=CH<sub>2</sub>); 7.52–7.56 (1H, м, H-7); 7.71–7.75 (1H, м, H-6); 7.92 (1H, д, *J* = 8.2, H-8); 8.00–8.12 (1H, м, H-5).

**Рентгеноструктурное исследование соединения 2b.** Жёлтые кристаллы соединения **2b** (C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>, *M* 375.46) призматического габитуса размером 0.20 × 0.20 × 0.15 мм<sup>3</sup> триклинные, пространственная группа *P*1, при 120(2) К: *a* 7.8258(5), *b* 10.4825(7),

$c$  11.9830(8) Å;  $a$  87.362(1),  $b$  77.702(1),  $\gamma$  86.480(1)°;  $V$  958.10(11) Å<sup>3</sup>;  $Z$  2;  $F(000)$  396;  $d_{\text{выч}}$  1.301 г·см<sup>-3</sup>;  $\mu$  0.077 мм<sup>-1</sup>. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 12389 отражений (5563 независимых отражения,  $R_{\text{int}}$  0.030) измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре Bruker SMART 1K CCD ( $\lambda$  MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}}$  30°). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель "наездник") и параметрами изотропного смещения ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ). Окончательные факторы расходимости  $R_1$  0.052 для 3877 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR_2$  0.125 для всех независимых отражений,  $GOOF$  1.031. Все расчёты проведены с использованием комплекса программ *SHELXTL* [11]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединения **2b** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 966773).

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-90431 Укрфа, 12-03-31134) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-2367.2013.03).*

*Авторы выражают благодарность ЦКП РУДН за регистрацию спектров ЯМР <sup>1</sup>H.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Varlamov, T. N. Borisova, L. G. Voskressensky, B. Nsabimana, A. I. Chernyshev, *Heterocycl. Commun.*, **7**, 461 (2001).
2. A. V. Varlamov, T. N. Borisova, L. G. Voskressensky, T. A. Soklakova, L. N. Kulikova, A. I. Chernyshev, G. G. Alexandrov, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6767 (2002).
3. T. N. Borisova, L. G. Voskressensky, T. A. Soklakova, L. N. Kulikova, A. V. Varlamov, *Mol. Diversity*, **6**, 207 (2003).
4. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, С. А. Ковалёва, А. В. Листратова, Л. Н. Куликова, В. Н. Хрусталёв, М. В. Овчаров, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 368 (2012). [*Russ. Chem. Bull.*, **61**, 370 (2012).]
5. Л. Г. Воскресенский, С. А. Ковалёва, Т. Н. Борисова, А. В. Листратова, В. С. Толкунов, А. Б. Ересько, С. В. Толкунов, А. В. Варламов, *ХТС*, 449 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 356 (2010).]
6. A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3140 (2012).
7. F. Gatto, M. R. Del Guidice, C. Mustazza, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 1807 (1996).
8. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, И. В. Воробьёв, Н. М. Постика, Е. А. Сорокина, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1516 (2008). [*Russ. Chem. Bull.*, **57**, 1547 (2008).]
9. A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, Wiley-Interscience Publication J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1973.
10. *Purification of Laboratory Chemicals*, L. F. Wilfred Armarego, L. L. Christina Chai (Eds.), Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2003, p. 85.
11. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия  
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru

Поступило 18.01.2014

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия  
e-mail: vkh@xray.icos.ac.ru