

Новый способ синтеза пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов

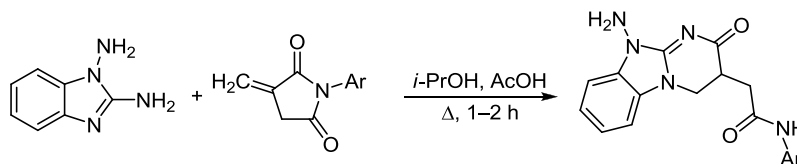
Дмитрий Ю. Вандышев^{1*}, Хидмет С. Шихалиев¹, Анна В. Коконова¹,
Андрей Ю. Потапов¹, Мария Г. Колпакова¹, Артем Л. Сабынин¹, Федор И. Зубков²

¹ Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394006, Россия; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

² Российский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: fzubkov@sci.pfu.edu.ru

Поступило 5.04.2016

Принято 29.06.2016



Изучена конденсация 1,2-диаминобензимидазола с *N*-арилитаконимидами. Установлено, что в ходе этого взаимодействия при непродолжительном кипячении смеси реагентов в 2-пропанол в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты образуются 2-(10-амино-2,3,4,10-тетрагидро-2-оксо-*N*-арилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамиды.

Ключевые слова: *N*-арилитаконимиды, 1,2-диаминобензимидазол, метиленипирролидин-2,5-дион, пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол, полинуклеофилы.

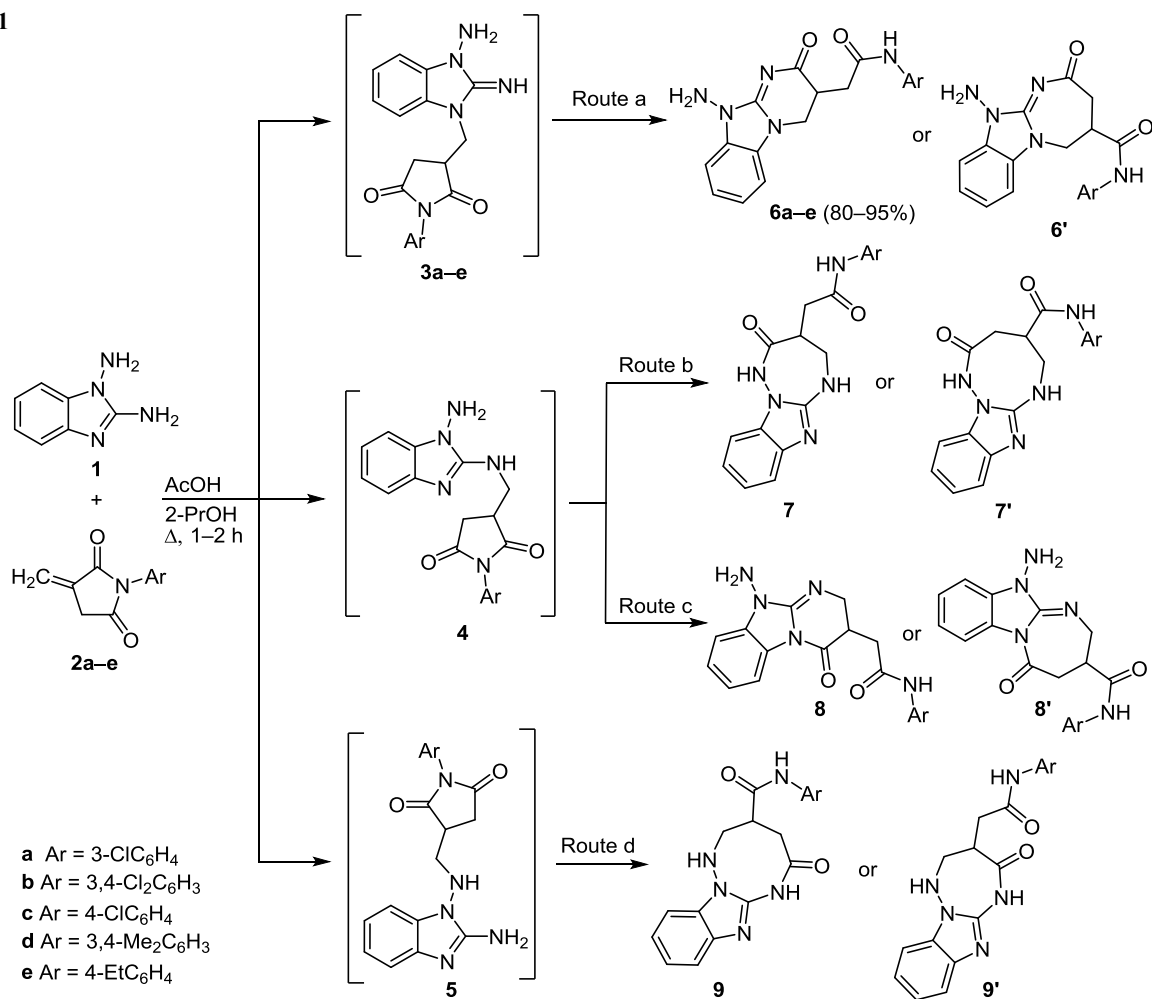
В настоящее время имидазопиримидины привлекают внимание исследователей своей разнообразной фармакологической активностью. Интерес к синтезу пиримидобензимидазолов прежде всего обусловлен их структурным сходством с природными биологически активными соединениями, в частности с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Среди бензимидазопиримидинов обнаружены ингибиторы фосфодиэстеразы, топоизомеразы, р38 MAP-киназы, антагонисты эстрогенположительных рецепторов.^{1a-d} В связи с этим они используются в качестве противовоспалительных, успокоительных, сосудорасширяющих, антибактериальных, противогрибковых, противовирусных, противоопухолевых лекарственных средств.^{1e-f} Из возможных вариантов сочленения бензимидазольного и пиримидинового циклов наиболее распространенными являются пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолы, которые можно синтезировать различными методами.^{1e}

Одним из способов синтеза пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов является гетероциклизация пиримидинов с аминспиртами^{1a} или 2-аминопиримидинов с бромкетонами.^{1d-f} Однако это направление, как правило, включает большое количество стадий, в том числе с использованием труднодоступных реагентов. Поэтому синтетически более привлекательным представляется построение бензимидазопиримидиновой системы из производных бензимидазола, в частности из 2-аминобензимидазола² и 1,2-диаминобензимидазола.

Полинуклеофильность 1,2-диаминобензимидазола обуславливает различные варианты взаимодействия с диэлектрофильными реагентами. Для создания пиримидинового цикла 1,2-диаминобензимидазол (**1**) должен взаимодействовать с 1,3-диэлектрофилами как 1,3-NCN-динуклеофил. Известна двухкомпонентная реакция диаминобензимидазола **1** с этоксиметиленовыми производными диэтилмалоната и циануксусного эфира,^{3a} а также с *N*-арилмалеимидами.^{3b} При взаимодействии с хлорангидридами карбоновых кислот,^{3c} карбоновыми кислотами, их сложными эфирами^{3d} и 1,3-дикарбонильными соединениями^{3e} 1,2-диаминобензимидазол (**1**) реагирует как 1,4-NNCN-динуклеофил, что приводит к образованию пяти- и шести-членных систем.^{3c-e}

В продолжение наших исследований по синтезу азагетероциклических соединений, содержащих имидазольный фрагмент, в настоящей работе с целью расширения синтетического потенциала диаминоимидазола **1** и поиска новых способов синтеза производных пиримидо[1,2-*a*]бензимидазола изучено взаимодействие 1,2-диаминобензимидазола (**1**) с *N*-арилитаконимидными имидами **2a-e**. Последние широко применяются в различных реакциях гетероциклизации как синтетические аналоги арилмалеимидов,⁴ однако их взаимодействие с гетероциклическими N,N-динуклеофилами ранее не были изучены. Гетероциклизацию 1,2-диаминобензимидазола (**1**) с итаконимидами **2a-e**

Схема 1



проводили при кипячении смеси реагентов в 2-пропанол в присутствии каталитического количества уксусной кислоты в течение 1–2 ч. Принимая во внимание полинуклеофильность исходного диаминобензимидазола (1), в ходе этой реакции через образование альтернативных интермедиатов 3–5 возможно получение шести- (соединения 6, 8), семи- (соединения 6', 7, 8', 9') и восьмичленных (соединения 7', 9) гетероциклических систем (пути a, b, c и d, схема 1).

Предположительный механизм процесса основан на работах, посвященных изучению взаимодействия аминоксолов с арилмалеимидами.⁵ Известно, что *N*-арилмалеимида при взаимодействии с аминоксолом могут образовывать смеси региоизомерных соединений. В реакциях с 5-аминопиразолами образуются пиразолопиримидины и пиразолопиридины.⁵ Исходя из полинуклеофильности 1,2-диаминобензимидазола (1), взаимодействие с итаконовыми имидами 2a–e может включать следующую последовательность превращений: на первой стадии возможно присоединение диаминоимидазола 1 к метилиденовой группе арилитаконимиды по аминогруппам или эндоциклическому атому азота, которое может привести к линейно связанным альтернативным полупродуктам 3, 4 или 5, подвергающихся дальнейшей внутримолекулярной циклизации.

Однако изученная нами реакция приводила к образованию единственных продуктов, которым, на основании данных спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, NOESY и HMBC, была приписана структура 2-(10-амино-*N*-арил-2-оксо-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамидов 6a–e. Выходы продуктов высокие (80–95%) и не зависят от заместителей в ароматическом цикле арилитаконимидов 2a–e.

В спектрах ЯМР ¹H синтезированных соединений 6a–e, наряду с сигналами групп СН бензимидазольного фрагмента, присутствуют сигналы протонов экзоциклической аминогруппы имидазольного цикла при 5.63 м. д. Наряду с сигналами протонов арильных заместителей появляются протоны метиленовых групп в виде дублета дублетов при 2.44–2.50 м. д. (частично накладывающихся на сигнал протонов ДМСО) и при 2.93–2.95 м. д., а также триплета и дублета дублетов при 3.90 и 4.47–4.50 м. д. соответственно. Синглетные сигналы амидных протонов находятся в области 9.87–10.36 м. д. Основываясь на данных предшествующих экспериментальных работ,^{3b,5} подтверждающим шестичленную структуру соединений 6a–e является мультиплетный сигнал метинового протона группы 3-СН в области 3.05–3.16 м. д., который взаимодействует с протонами метиленовой группы пиримидинового

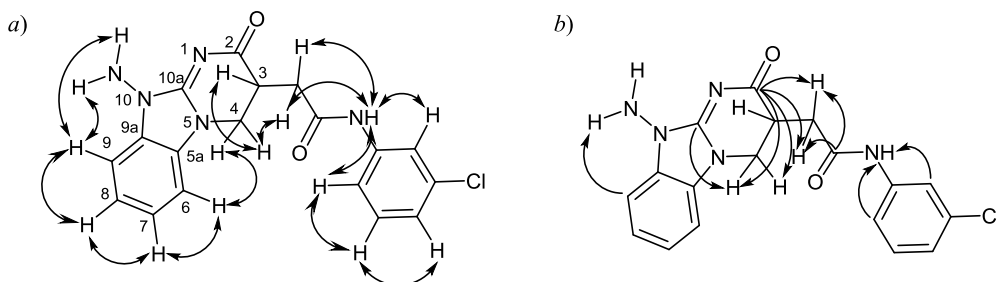


Рисунок 1. Основные взаимодействия в спектре (a) NOESY и (b) ^1H - ^{13}C HMBSC соединения **6a**.

цикла. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6a–e** присутствуют характерные сигналы узловых атомов C-5a, C-9a и C-10a при 132, 133 и 154 м. д. Сигналы атомов тетрагидропиримидинового цикла наблюдаются при 35, 42 (CH_2 и C-3) и 176 (C-2) м. д. Сохранившийся сигнал аминогруппы в спектрах ЯМР ^1H продуктов реакции позволяет исключить образование соединений **7**, **7'** и **9**, **9'** (пути b и d) и предположить образование промежуточных соединений **3** или **4**. Их дальнейшая внутримолекулярная циклизация может проходить по двум маршрутам: а или с, с образованием шести- (соединения **6a–e**, **8**) или семичленных (соединения **6'**, **8'**) циклов.

Определяющим протекание реакции по пути а является кросс-пик между сигналами метиленового протона при атоме C-4 и протона бензольного цикла при атоме C-6 в спектре NOESY (рис. 1a). В случае образования продуктов **8** или **8'** (путь с) данная корреляция невозможна, что полностью исключает образование интермедиата **4**. Отсутствие кросс-пиков для сигнала при 175.9 м. д. в спектрах ^1H - ^{13}C HMBSC с сигналами протона группы NH и орто-протонами ароматического цикла позволяет соотнести этот сигнал с карбонильной группой (C-2) пиримидинового цикла. Наличие четырех кросс-пиков между сигналами двух протонов при атоме C-4 и экзоциклических метиленовых протонов с ядром углерода C-2 (175.9 м. д.) в спектре ^1H - ^{13}C HMBSC (рис. 1b), позволяет сделать вывод об образовании трициклического соединения **6** (путь а). Для семичленной структуры **6'** должны наблюдаться две корреляции.

Основной проблемой при исследовании каскадных процессов является определение последовательности реакций, которые приводят к целевым продуктам. Для этого необходима информация о структуре промежуточных соединений, однако их выделение из реакционной смеси наблюдается очень редко. В последние годы для решения данной проблемы применяется масс-спектрометрический мониторинг (ионизация электро-распылением), в том числе в комбинации с жидкостной хроматографией, позволяющий анализировать состав интермедиатов и продуктов реакций, протекающих в жидкой фазе.

Нами проведен ВЭЖХ/МС анализ в комбинации с УФ детектированием состава реакционной смеси на примере получения пиримидо[1,2-а]бензимидазола **6c** посредством определения молекулярных масс полупродуктов и продуктов. Пробы отбирались из реакционной смеси через определенные промежутки времени: 1, 60 и 120 мин.

На приведенной хроматограмме (рис. 2) можно увидеть, что в ходе процесса фиксируется пик возможного интермедиата **3c**, имеющего массу протонированного молекулярного иона 370. Исходя из реакционной способности нуклеофильных центров 1,2-диаминобензимидазола (**1**),³ а также на основе анализа данных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , NOESY и ^1H - ^{13}C HMBSC нами были сделаны следующие наблюдения при интерпретации результатов хроматографического анализа.

При смешивании реагентов и кипячения в течение 1 мин сразу начинают образовываться интермедиат **3c** (пик при 2.514 мин) и конечный продукт **6c** (пик при

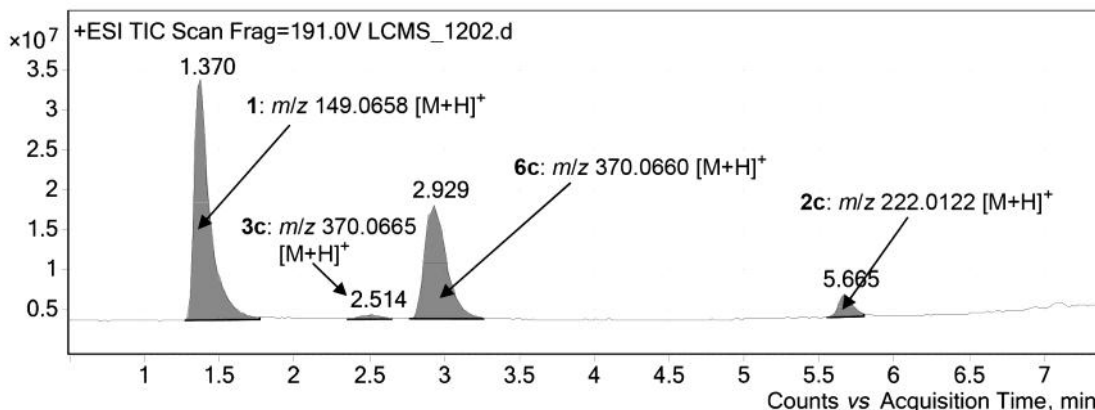


Рисунок 2. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока (ТИС) реакционной смеси. Время взаимодействия между бензимидазолом **1** и арилитаконимидом **2c** 1 мин.

2.929 мин) (рис. 2). Через 30 мин концентрация исходных веществ уменьшается, а конечный продукт **6с** начинает выпадать в осадок.

После 2 ч кипячения образовавшийся осадок был отфильтрован и проанализирован. Хроматограмма содержит сигнал конечного продукта реакции – соединения **6с** – при 2.907 мин (m/z 370.1295 $[M+H]^+$).

Таким образом, обнаруженная новая реакция гетероциклизации 1,2-диаминобензимидазола с *N*-арилитаконимидами протекает полностью региоселективно с образованием 2-(10-амино-*N*-арил-2-оксо-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамидов.

Экспериментальная часть

Спектры 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies LCMS 6230B (ESI). Температуры плавления определены на аппарате Stuart SMP30. Контроль индивидуальности реагентов и полученных соединений, а также качественный анализ реакционных смесей осуществлен методом ТСХ на пластинках Merck TLC Silica gel 60 F₂₅₄; элюенты: метанол, хлороформ и их смеси в различных соотношениях. Проявление хроматограмм в УФ свете и парах иода. Контроль за механизмом протекания реакций осуществлен методом ВЭЖХ/МС на установке, включающей хроматограф жидкостный Agilent 1269 Infinity и времяпролетный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS. Метод ионизации — двойное электрораспыление, регистрация в положительной полярности, диапазон регистрируемых масс 50–2000 Да, напряжение на капилляре 4.0 кВ, фрагменторе 191 В, скиммере 66 В, OctRF 750 В. Колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6 × 50 мм, 2.7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил–вода (0.1% муравьиной кислоты), скорость потока 0.4 мл/мин. Программное обеспечение для сбора и обработки результатов исследования – MassHunter Workstation/Data Acquisition V.06.00.

Исходные 1,2-диаминобензимидазол (**1**) и арилитаконимиды **2а–е** получены по описанным ранее методикам.⁶

Синтез 2-(10-амино-*N*-арил-2-оксо-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамидов **6а–е** (общая методика). Смесь 0.74 г (5 ммоль) 1,2-диаминобензимидазола (**1**), 5 ммоль соответствующего *N*-арилитаконимида **2а–е**, 5 мл 2-пропанола и 1–2 капли АсОН кипятят в течение 1–2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси 2-PrOH–ДМФА, 2:1. Получают белые порошкообразные соединения **6а–е**.

2-(10-Амино-2-оксо-*N*-(3-хлорфенил)-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамид (6а**).** Выход 1.67 г (90%). Т. пл. 221–223 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.49 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 15.7) и 2.95 (1H, д, д, *J* = 5.4, *J* = 15.8, CH₂CO); 3.08–3.15 (1H, м, 3-CH); 3.90 (1H, т, *J* = 12.1) и 4.50 (1H, д, д, *J* = 7.5, *J* = 12.1, 4-CH₂); 5.63 (2H, с, NH₂); 7.09 (1H, д, д, *J* = 1.5, *J* = 7.3, H Ar); 7.18–7.24 (2H, м, H-7,8); 7.33

(1H, д, д, *J* = 8.1, *J* = 8.1, H-9); 7.34–7.39 (2H, м, H-6, H Ar); 7.44 (1H, д, д, *J* = 1.1, *J* = 8.2, H Ar); 7.86 (1H, т, *J* = 2.0, *o*-H Ar); 10.24 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.2 (C-4); 35.3 (CH₂); 42.7 (C-3); 108.7, 109.1 (C-7,8); 117.3, 118.4, 120.0 (C Ar); 122.2, 122.6 (C-6,9); 127.3, 130.3 (C Ar); 131.4, 132.9 (C-5a,9a); 140.6 (C Ar); 154.1 (C-10a); 169.9 (CO); 175.9 (C-2). Найдено, m/z : 370.0389 $[M+H]^+$. C₁₈H₁₆ClN₅O₂. Вычислено, m/z : 370.1066.

2-(10-Амино-2-оксо-*N*-(3,4-дихлорфенил)-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамид (6б**).** Выход 1.92 г (95%). Т. пл. 223–225 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.50 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 15.7) и 2.94 (1H, д, д, *J* = 5.4, *J* = 15.8, CH₂CO); 3.08–3.16 (1H, м, 3-CH); 3.90 (1H, т, *J* = 12.1) и 4.50 (1H, д, д, *J* = 7.5, *J* = 12.1, 4-CH₂); 5.63 (2H, с, NH₂); 7.18–7.24 (2H, м, H-7,8); 7.37 (2H, д, д, *J* = 6.6, *J* = 6.6, H-6,9); 7.48 (1H, д, д, *J* = 2.3, *J* = 8.8, H Ar); 7.56 (1H, д, *J* = 8.8, H Ar); 8.04 (1H, д, *J* = 2.3, *o*-H Ar); 10.36 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.3 (C-4); 35.5 (CH₂); 42.9 (C-3); 108.9, 109.2 (C-7,8); 119.1, 120.2 (C Ar); 122.3, 122.4 (C-6,9); 124.4, 127.5, 130.7 (C Ar); 131.0, 131.5 (C-5a,9a); 139.4 (C Ar); 154.2 (C-10a); 170.3 (CO); 176.1 (C-2). Найдено, m/z : 404.0067 $[M+H]^+$. C₁₈H₁₅Cl₂N₅O₂. Вычислено, m/z : 404.0676.

2-(10-Амино-2-оксо-*N*-(4-хлорфенил)-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамид (6с**).** Выход 1.61 г (87%). Т. пл. 208–210 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.48 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 15.7) и 2.95 (1H, д, д, *J* = 5.3, *J* = 15.8, CH₂CO); 3.08–3.15 (1H, м, 3-CH); 3.90 (1H, т, *J* = 12.1) и 4.49 (1H, д, д, *J* = 7.5, *J* = 12.1, 4-CH₂); 5.63 (2H, с, NH₂); 7.18–7.24 (2H, м, H-7,8); 7.34–7.38 (4H, м, H-6,9, H Ar); 7.64 (2H, д, т, *J* = 8.9, *J* = 2.1, H Ar); 10.20 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.2 (C-4); 35.3 (CH₂); 42.8 (C-3); 108.7, 109.1 (C-7,8); 120.5 (C Ar); 122.1, 122.2 (C-6,9); 126.4, 127.3, 128.5 (C Ar); 131.4 (C-5a,9a); 138.2 (C Ar); 154.1 (C-10a); 169.7 (CO); 176.0 (C-2). Найдено, m/z : 370.0632 $[M+H]^+$. C₁₈H₁₆ClN₅O₂. Вычислено, m/z : 370.1066.

2-(10-Амино-*N*-(3,4-диметилфенил)-2-оксо-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамид (6д**).** Выход 1.55 г (85%). Т. пл. 226–228 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.16 (3H, с, CH₃); 2.18 (3H, с, CH₃); 2.44 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 15.7) и 2.93 (1H, д, д, *J* = 5.0, *J* = 15.7, CH₂CO); 3.05–3.12 (1H, м, 3-CH); 3.90 (1H, т, *J* = 12.0) и 4.47 (1H, д, д, *J* = 7.4, *J* = 12.1, 4-CH₂); 5.62 (2H, с, NH₂); 7.03 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.18–7.24 (2H, м, H-7,8); 7.30 (1H, д, д, *J* = 2.1, *J* = 8.2, H Ar); 7.35–7.38 (2H, м, H-6,9); 7.40 (1H, д, *J* = 2.1, *o*-H Ar); 9.87 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.2 (CH₃); 20.0 (CH₃); 35.7 (C-4); 35.8 (CH₂); 43.3 (C-3); 109.2, 109.5 (C-7,8); 117.0, 120.7 (C Ar); 122.6, 122.7 (C-6,9); 127.8, 129.8 (C Ar); 131.0, 131.9 (C-5a,9a); 136.5, 137.4 (C Ar); 154.6 (C-10a); 169.6 (CO); 176.6 (C-2). Найдено, m/z : 364.1176 $[M+H]^+$. C₂₀H₂₁N₅O₂. Вычислено, m/z : 364.1769.

2-(10-Амино-2-оксо-*N*-(4-этилфенил)-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)ацетамид (6е**).** Выход 1.55 г (85%). Т. пл. 222–224 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.15 (3H, т, *J* = 7.6, CH₂CH₃); 2.45 (1H, д,

д, $J = 7.6$, $J = 15.7$, CH_2CO); 2.55 (2H, кв, $J = 7.5$, CH_2CH_3); 2.94 (1H, д. д, $J = 5.1$, $J = 15.7$, CH_2CO); 3.06–3.13 (1H, м, 3-CH); 3.90 (1H, т, $J = 11.9$) и 4.48 (1H, д. д, $J = 7.5$, $J = 12.1$, 4- CH_2); 5.63 (2H, с, NH_2); 7.13 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.17–7.24 (2H, м, H-7,8); 7.37 (2H, д. д, $J = 7.1$, $J = 7.1$, H-6,9); 7.51 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 9.96 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.8 (CH_2CH_3); 27.6 (CH_2CH_3); 35.4 (C-4); 35.5 (CH_2); 42.9 (C-3); 108.8, 109.2 (C-7,8); 119.2 (C Ar); 122.4 (2C, C-6,9); 127.5, 127.8, 127.9 (C Ar); 131.4, 131.5 (C-5a,9a); 137.1, 138.4 (C Ar); 154.2 (C-10a); 169.4 (CO); 176.3 (C-2). Найдено, m/z : 364.2258 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 364.1769.

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг." (соглашение № 14.577.21.0182, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57715X0182).

Список литературы

- (a) Gala, D.; DiBenedetto, D. J.; Kugelman, M.; Mitchell, M. B. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2721. (b) Abdel-Mohsen, H. T.; Regab, F. A. F.; Ramla, M. M.; El Diwani, H. I. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2336. (c) Chandra, Puttaraju, K. B.; Mahesh, S. S.; Shivashankar, K.; Lokanath, N. K.; Madegowda, M. *J. Biomed. Inform.* **2014**, 10, 288. (d) Rupert, K. C.; Henry, J. R.; Dodd, J. H.; Wadsworth, S. A.; Cavender, D. E.; Olini, G. C.; Fahmy, B.; Siekierka, J. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 347. (e) Clements-Jewery, S.; Dansawan, G.; Gardener, C. R.; Matharu, S. S.; Murdoch, R.; Tully, W. R.; Westwood, R. *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1220. (f) Meshram, H. M.; Kumar, A. S.; Kumar, G. S.; Swetha, A.; Reddy, B. Ch.; Ramesh, P. *Pharma Chem.* **2012**, 4, 956.
- (a) Rudenko, R. V.; Komykhov, S. A.; Musatov, V. I.; Konovalova, I. A.; Shishkin, O. V.; Desenko, S. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, 48, 888. (b) Shikhaliev, Kh. S.; Potapov, A. Yu.; Kryl'skii, D. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 367. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, 355.] (c) Шихалиев, Х. С.; Крыльский, Д. В.; Потапов, А. Ю.; Крысин, М. Ю.; Трефилова, И. Н. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2004**, 47(3), 149. (d) Ковыгин, Ю. А.; Шихалиев, Х. С.; Потапов, Ю. А.; Крыльский, Д. В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2005**, 48(1), 59.
- (a) Romano, C.; Cuesta, E.; Avendaño, C. *Heterocycles* **1990**, 31, 267. (b) Vandyshev, D. Yu.; Shikhaliyev, H. S.; Potapov, A. Yu. *Eur. Chem. Bull.* **2015**, 4, 424. (c) Morkovnik, A. S.; Kuz'menko, T. A.; Divaeva, L. N.; Borodkin, G. S. *Rus. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 895. [*Журн. орган. химии* **2013**, 909.] (d) Klyuev, N. A.; Povstyanoi, M. V.; Orlov, V. M.; Gnidets, V. P.; Kruglenko, V. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1992**, 28, 779. [*Химия гетероцикл. соединений* **1992**, 937.] (e) Kuz'menko, T. A.; Kuz'menko, V. V.; Pozharskii, A. F.; Simonov, A. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, 24, 880. [*Химия гетероцикл. соединений* **1988**, 1070.]
- Medway, A. M.; Sperry, J. *Green Chem.* **2014**, 16, 2084.
- (a) Filimonov, S. I.; Korsakov, M. K.; Chirkova, Zh. V.; Abramov, I. G.; Stashina, G. A.; Firgang, S. I.; Kovygin, Yu. A.; Shikhaliev, Kh. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 49, 993. [*Химия гетероцикл. соединений* **2013**, 1065.] (b) Rudenko, R. V.; Komykhov, S. A.; Desenko, S. M.; Musatov, V. I.; Shishkin, O. V.; Konovalova, I. A.; Vashchenko, E. V.; Chebanov, V. A. *Synthesis* **2011**, 783.
- (a) Пожарский, А. Ф.; Анисимова, В. А.; Цупак, Е. Б. *Практические работы по химии гетероциклов*; Изд-во Ростов. ун-та, 1985, с. 106. (b) Oishi, T. *Polym. J.* **1980**, 12, 719. (c) Hegazy, M.-E. F.; Shishido, K.; Hirata, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1859. (d) Leow, D.; Lin, S.; Chittimalla, S. K.; Fu, X.; Tan, C.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5641. (e) Zhang, X.; Li, Z.-C.; Li, K.-B.; Du, F.-S.; Li, F.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12200.