

В. С. Толкунов*, А. Б. Ересько, А. В. Мазепа^а, Г. В. Паламарчук^б,
О. В. Шишкин^{б,в}, С. В. Толкунов

**КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ДИАЗЕПИНЫ.
СИНТЕЗ 1-*R*-3,4-ДИГИДРО-5*H*-БЕНЗОТИЕНО-
[2,3-*d*][1,2]ДИАЗЕПИН-4-ОНОВ**

Новые производные 1-*R*-3,4-дигидро-5*H*-бензотиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-4-онов получены циклизацией 2-ацил(ароил)бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот или 1-*R*-бензотиено[2,3-*c*]пиранов-3 гидразингидратом.

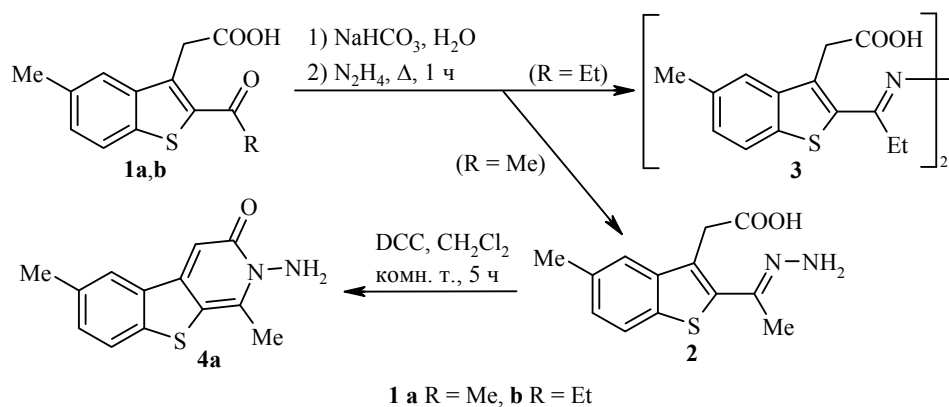
Ключевые слова: 1-арил-3,4-дигидро-5*H*-бензотиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-4-оны, 2-ацил(ароил)бензо[*b*]тиофен-3-уксусные кислоты, гидразингидрат, циклизация.

1-Арил-3,5-дигидро-4*H*-2,3-бензодиазепин-4-оны активно изучаются в связи с обнаруженной у них противосудорожной активностью [1–4]. Они также интересны как исходные соединения для синтеза конденсированных триазоло- и тетраоло-2,3-бензодиазепинов [5–9].

Известные пути получения 2,3-бензодиазепин-4-онов основаны на взаимодействии 2-ароил(ацетил)-4,5-диметоксифенилуксусных кислот или их эфиров с гидразином [10, 11]. Из гетероциклических аналогов 2,3-бензодиазепин-4-онов известны лишь 3*H*-[1,2]дiazепино[5,6-*b*]индолы и полученные нами 2,3-дигидро-2-оксо-1*H*-[1,2]дiazепино[4,5-*b*]индолы и 1-арил-3,4-дигидро-5*H*-бензофуоро[2,3-*d*][1,2]дiazепин-4-оны [12–14].

В продолжение наших исследований по синтезу гетероаналогов 2,3-бензодиазепин-4-онов нами исследованы циклизации гидразингидратом производных 2-ацил(ароил)бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот, их метиловых эфиров и амидов.

В одинаковых экспериментальных условиях взаимодействие 2-ацетил- (**1a**) и 2-пропионил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислот (**1b**) с гидразингидратом в спирте или натриевых солей этих кислот в воде с последующим подкислением уксусной кислотой проходит по-разному. Из кислоты **1a** образуется гидразон **2**, тогда как реакция кислоты **1b** с гидразином приводит к азину **3**. Причём нагревание гидразона **2** в уксусной кислоте не приводит



Т а б л и ц а 1

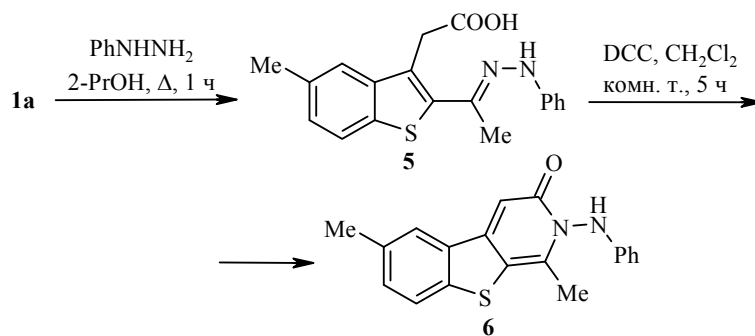
Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, % (метод)
		С	Н	N	S		
1	2	3	4	5	6	7	8
1a	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ S	<u>62.76</u>	<u>4.75</u>	–	<u>13.01</u>	173–174	94
		62.88	4.84		12.91		
1b	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S	<u>64.24</u>	<u>5.44</u>	–	<u>12.34</u>		95
		64.10	5.38		12.22		
2	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	<u>59.41</u>	<u>5.45</u>	<u>10.59</u>	<u>12.31</u>	150–151	83
		59.52	5.38	10.68	12.22		
3	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂	<u>64.69</u>	<u>5.50</u>	<u>5.47</u>	<u>12.39</u>	179–180	90
		64.59	5.42	5.38	12.32		
4a	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OS	<u>64.03</u>	<u>5.02</u>	<u>11.35</u>	<u>13.21</u>	260–261	67 (А) 74 (Б) 72 (В) 62 (Г)
		63.91	4.95	11.47	13.12		
4b	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ OS	<u>62.72</u>	<u>4.31</u>	<u>12.22</u>	<u>13.83</u>	252–253	63 (А) 74 (Б) 72 (В)
		62.59	4.38	12.16	13.92		
5	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	<u>67.52</u>	<u>5.28</u>	<u>8.15</u>	<u>9.39</u>	186–187	75
		67.43	5.36	8.28	9.47		
6	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ OS	<u>71.10</u>	<u>5.10</u>	<u>8.82</u>	<u>9.93</u>	234–235	63
		71.22	5.03	8.74	10.01		
7a	C ₁₂ H ₈ O ₂ S	<u>66.53</u>	<u>3.65</u>	–	<u>14.43</u>	206–207	92
		66.65	3.73		14.83		
7c	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S	<u>68.70</u>	<u>4.90</u>	–	<u>13.19</u>	118–120	93
		68.83	4.95		13.12		
8	C ₁₄ H ₁₂ BF ₄ NO ₂ S	<u>48.65</u>	<u>3.43</u>	<u>4.11</u>	<u>9.21</u>	200–201	48
		48.72	3.50	4.06	9.29		
9a	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ S	<u>62.73</u>	<u>4.81</u>	–	<u>12.84</u>	118–120	78
		62.88	4.87		12.91		
9b	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S	<u>63.97</u>	<u>5.43</u>	–	<u>12.29</u>	105–106	85
		64.10	5.38		12.22		
10	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OS	<u>65.21</u>	<u>5.40</u>	<u>10.92</u>	<u>12.33</u>	189–190	64
		65.09	5.46	10.84	12.41		
11a	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ OS	<u>62.39</u>	<u>6.70</u>	<u>14.43</u>	<u>11.14</u>	131–132	73
		62.25	6.62	14.52	11.08		
11b	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	<u>61.49</u>	<u>6.48</u>	<u>12.54</u>	<u>9.58</u>	124–125	75
		61.61	6.39	12.68	9.67		
12a	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ OS	<u>68.45</u>	<u>5.94</u>	<u>11.83</u>	<u>9.18</u>	216–217	84
		68.35	6.02	11.96	9.12		
12b	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	<u>65.48</u>	<u>5.82</u>	<u>11.32</u>	<u>8.83</u>	190–192	82
		65.37	5.76	11.43	8.73		
13a	C ₁₇ H ₁₀ O ₂ S	<u>73.45</u>	<u>3.54</u>	–	<u>11.64</u>	216–217	65
		73.36	3.62		11.52		
13b	C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S	<u>73.82</u>	<u>4.19</u>	–	<u>11.08</u>	205–207	70
		73.95	4.14		10.97		
13c	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ S	<u>70.01</u>	<u>3.99</u>	–	<u>10.31</u>	204–205	72
		70.11	3.92		10.40		
13d	C ₁₉ H ₁₄ O ₄ S	<u>67.31</u>	<u>4.25</u>	–	<u>9.60</u>	203–204	85
		67.44	4.17		9.48		
13e	C ₁₅ H ₈ O ₂ S ₂	<u>63.22</u>	<u>2.79</u>	–	<u>22.66</u>	170–172	54
		63.36	2.84		22.55		

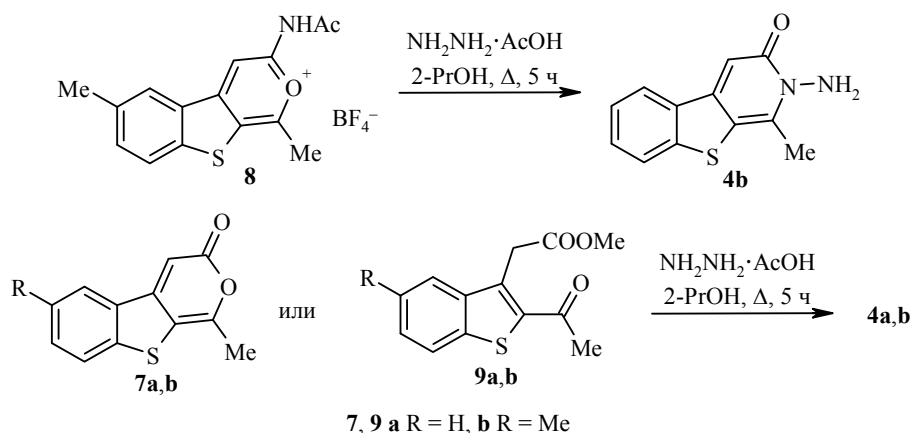
1	2	3	4	5	6	7	8
14a	C ₁₇ H ₁₂ O ₃ S	<u>69.02</u> 68.90	<u>4.13</u> 4.08	–	<u>10.94</u> 10.82	149–150	55
14b	C ₁₈ H ₁₄ O ₃ S	<u>69.80</u> 69.66	<u>4.60</u> 4.55	–	<u>10.25</u> 10.33	158–159	77
14c	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ S	<u>66.13</u> 66.24	<u>4.39</u> 4.32	–	<u>9.93</u> 9.82	151–152	82
14d	C ₁₉ H ₁₆ O ₅ S	<u>64.15</u> 64.03	<u>4.59</u> 4.53	–	<u>9.11</u> 9.00	174–175	88
14e	C ₁₅ H ₁₀ O ₃ S ₂	<u>59.46</u> 59.58	<u>3.39</u> 3.33	–	<u>21.32</u> 21.21	184–185	85
14f	C ₁₉ H ₁₆ O ₃ S	<u>70.47</u> 70.35	<u>4.92</u> 4.97	–	<u>9.98</u> 9.88	194–195	94
14g	C ₁₉ H ₁₆ O ₄ S	<u>66.92</u> 67.04	<u>4.79</u> 4.74	–	<u>9.54</u> 9.42	164–165	82
15a	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ OS	<u>69.72</u> 69.84	<u>4.20</u> 4.14	<u>9.48</u> 9.58	<u>11.08</u> 10.97	236–237	52 (A) 47 (B)
15b	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS	<u>70.69</u> 70.56	<u>4.56</u> 4.61	<u>9.22</u> 9.14	<u>10.56</u> 10.47	222–224	40 (A) 84 (B) 48 (B)
15c	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	<u>67.18</u> 67.06	<u>4.45</u> 4.38	<u>8.60</u> 8.69	<u>10.02</u> 9.95	198–200	46 (A) 84 (B)
15d	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	<u>64.68</u> 64.76	<u>4.51</u> 4.58	<u>8.02</u> 7.95	<u>9.18</u> 9.10	203–205	44 (A) 45 (B)
15e	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS ₂	<u>60.26</u> 60.38	<u>3.42</u> 3.38	<u>9.48</u> 9.39	<u>21.60</u> 21.49	182–183	56 (A) 48 (B)
15f	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ OS	<u>71.33</u> 71.22	<u>5.10</u> 5.03	<u>8.66</u> 8.74	<u>10.09</u> 10.01	269–270	51 (B) 32 (B)
15g	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	<u>67.72</u> 67.84	<u>4.84</u> 4.79	<u>8.41</u> 8.33	<u>9.65</u> 9.53	218–220	33 (B) 37 (B)
16a	C ₁₉ H ₁₆ O ₃ S	<u>70.47</u> 70.35	<u>5.04</u> 4.97	–	<u>9.98</u> 9.88	121–122	68
16b	C ₂₀ H ₁₈ O ₃ S	<u>70.87</u> 70.98	<u>5.42</u> 5.36	–	<u>9.59</u> 9.47	136–137	72
16c	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ S	<u>67.65</u> 67.78	<u>5.07</u> 5.12	–	<u>9.13</u> 9.05	116–117	69

к соответствующему азину, как это наблюдалось в случае гидразонов бензо-*[b]*фурана и индола, имеющих аналогичную структуру [13, 15]. В присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦК, DCC) гидразон **2** циклизуется в 2-амино-1,6-диметилбензотиено[2,3-*c*]пиридин-3-он (**4a**).

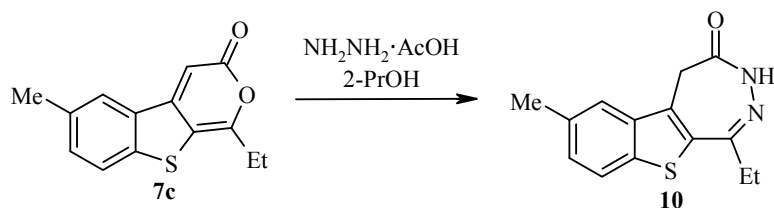
Аналогично проходит циклизация фенолгидразона 2-ацетил-5-метилбензо-*[b]*тиофен-3-уксусной кислоты (**5**), в этом случае образуется 1,6-диметил-2-фениламинобензотиено[2,3-*c*]пиридин-3-он (**6**).



6-R-1-метил-бензотиено[2,3-*c*]пироны-3 **7a,b**, тетрафторборат 3-ацетил-амино-1,6-диметилбензотиено[2,3-*c*]пирилия (**8**) и эфиры 5-R-2-ацетил-бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **9a,b** реагируют с ацетатом гидразина в 2-пропанол с образованием 2-аминопроизводных **4a,b**.

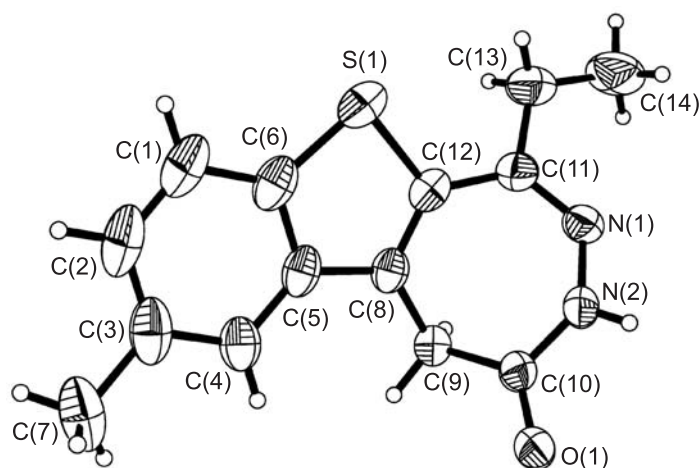


Взаимодействие 6-метил-1-этилбензотиено[2,3-*c*]пирона-3 (**7c**) с ацетатом гидразина в 2-пропанол неожиданно привело к 7-метил-1-этилбензотиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-4-ону (**10**).



Строение diaзепинона **10** доказано рентгеноструктурным анализом (рисунок).

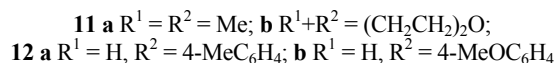
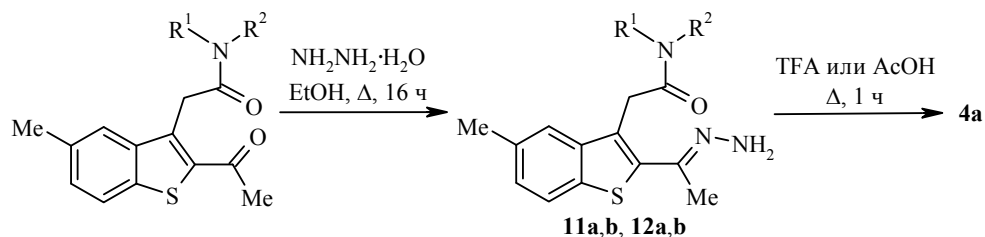
Diazепиновый цикл имеет конформацию "ванна". Атомы C(10), N(1) и N(2) отклонены от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла на 0.68, 1.45 и 1.18 Å соответственно. Этильная группа копланарна связи



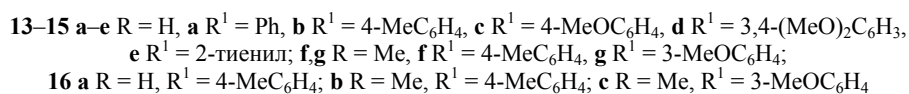
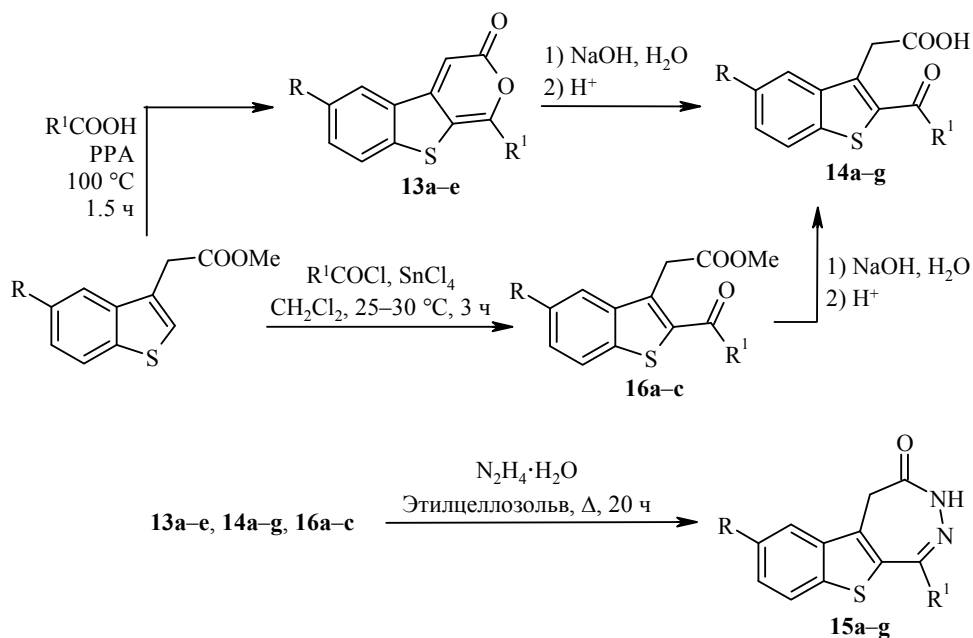
Молекулярная структура соединения **10** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

C(11)–C(12) (торсионный угол C(14)–C(13)–C(11)–C(12) $-178.3(3)^\circ$). В кристалле соединения **10** молекулы образуют цепочки вдоль кристаллографического направления (0 0 1) за счёт межмолекулярных водородных связей N(2)–H(2B)...O(1') ($0.5 + x, -0.5 + y, -0.5 + z$): H...O 2.06 Å, N–H...O 172°).

Диметиламид и морфолид 2-ацетилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты [16], а также ариламида 2-ацетилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты [15] при длительном кипячении с гидразингидратом в спирте дают лишь соответствующие гидразоны **11a,b** и **12a,b**. Гидразиногенолиз амидных групп в спирте не протекает. Последующее нагревание гидразонов **11a,b** и **12a,b** в уксусной или трифторуксусной кислоте приводит к 2-аминопроизводному **4a**.



1-Арилбензотиено[2,3-*c*]пироны-3 **13a–e**, полученные ацилированием эфиров бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот бензойными кислотами в ПФК (PPA), являются внутренними эфирами 2-ароилбензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **14a–e** и тоже могут быть использованы в синтезе diaзепинов аналогично бензофурановым производным [14].



Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)
1	2
1a	2.51 (3H, c, 5-CH ₃); 2.60 (3H, c, COCH ₃); 4.18 (2H, c, CH ₂ COOH); 7.34 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.70 (1H, c, H-4); 7.78 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 12.28 (1H, c, COOH)
1b	1.18 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 2.50 (3H, c, 5-CH ₃); 2.95 (2H, к, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 4.17 (2H, c, CH ₂ COOH); 7.32 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.68 (1H, c, H-4); 7.76 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 12.25 (1H, c, COOH)
2	2.21 (3H, c, CH ₃ C=N); 2.49 (3H, c, 5-CH ₃); 3.89 (2H, c, CH ₂ COOH); 6.65 (2H, c, NH ₂); 7.13 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.50 (1H, c, H-4); 7.64 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 12.85 (1H, c, COOH)
3	1.22 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 2.51 (3H, c, 5-CH ₃); 3.00 (2H, к, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 4.22 (2H, c, CH ₂ COOH); 7.23 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.59 (1H, c, H-4); 7.73 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 12.25 (1H, c, COOH)
4a	2.46 (3H, c, 6-CH ₃); 2.63 (3H, c, 1-CH ₃); 6.45 (2H, c, NH ₂); 7.09 (1H, c, H-4); 7.37 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.71 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.98 (1H, c, H-5)
4b	2.62 (3H, c, 1-CH ₃); 6.43 (2H, c, NH ₂); 7.21 (1H, c, H-4); 7.44 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.56 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.90 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.21 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)
5	2.40 (3H, c, CH ₃ C=N); 2.50 (3H, c, 5-CH ₃); 4.11 (2H, c, CH ₂ COOH); 6.76 (1H, т, $J = 8.0$, H-4); 7.14 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.19–7.25 (4H, м, H-2',3',5',6'); 7.48 (1H, c, H-4); 7.65 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 9.27 (1H, c, NH); 12.24 (1H, c, COOH)
6	2.58 (3H, c, 6-CH ₃); 2.65 (3H, c, 1-CH ₃); 6.62 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 6.84 (1H, т, $J = 8.0$, H-4); 7.17 (2H, т, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.24 (1H, c, H-4); 7.47 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.96 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.09 (1H, c, H-5); 9.04 (1H, c, NH)
7a	2.40 (3H, c, 1-CH ₃); 6.86 (1H, c, H-4); 7.39 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.59 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.77 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.16 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)
7c	1.38 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 2.47 (3H, c, 5-CH ₃); 2.71 (2H, к, $J = 7.2$, CH ₂ CH ₃); 6.71 (1H, c, H-4); 7.39 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.58 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.88 (1H, c, H-5)
8*	2.51 (3H, c, NHCOCH ₃); 3.13 (3H, c, 1-CH ₃); 7.78 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 8.01 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 8.06 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.57 (1H, д, $J = 8.0$, H-5); 9.02 (1H, c, H-4); 10.55 (1H, c, NHCO)
9a	2.62 (3H, c, CH ₃ C=O); 3.67 (3H, c, OCH ₃); 4.29 (2H, c, CH ₂); 7.46 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.52 (1H, т, $J = 8.0$, H-5); 7.91 (2H, д, $J = 8.0$, H-4,7)
9b	2.51 (3H, c, 5-CH ₃); 2.60 (3H, c, CH ₃ C=O); 3.65 (3H, c, OCH ₃); 4.18 (2H, c, CH ₂); 7.34 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.70 (1H, c, H-4); 7.78 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)
10	1.26 (3H, т, $J = 7.2$, CH ₃ CH ₂); 2.53 (3H, c, 7-CH ₃); 2.78 (2H, к, $J = 7.2$, CH ₃ CH ₂); 3.56 (2H, c, CH ₂); 7.26 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.72 (1H, c, H-6); 7.73 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 10.71 (1H, c, NH)
11a	2.13 (3H, c, CH ₃ C=N); 2.45 (3H, c, 5-CH ₃); 2.85 (3H, c) и 3.02 (3H, c, N(CH ₃) ₂); 4.02 (2H, c, CH ₂); 6.36 (2H, c, NH ₂); 6.95 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.17 (1H, c, H-4); 7.40 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)
11b	2.06 (3H, c, CH ₃ C=N); 2.40 (3H, c, 5-CH ₃); 3.36–3.52 (8H, м, N(CH ₂ CH ₂) ₂ O); 4.01 (2H, c, CH ₂); 6.77 (2H, c, NH ₂); 7.02 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.31 (1H, c, H-4); 7.41 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)
12a	2.23 (3H, c, CH ₃ C=N); 2.24 (3H, c, 4'-CH ₃); 2.49 (3H, c, 5-CH ₃); 3.92 (2H, c, CH ₂); 6.79 (2H, c, NH ₂); 6.98 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.13 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.40 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.63 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.73 (1H, c, H-4); 10.52 (1H, c, NH)
12b	2.25 (3H, c, CH ₃ C=N); 2.50 (3H, c, 5-CH ₃); 3.71 (3H, c, 4'-OCH ₃); 3.91 (2H, c, CH ₂); 6.74 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 6.79 (2H, c, NH ₂); 7.13 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.45 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.62 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.75 (1H, c, H-4); 10.45 (1H, c, NH)
13a	7.06 (1H, c, H-4); 7.44 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.54 (1H, т, $J = 8.0$, H-4'); 7.60 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.62 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.73 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.96 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 8.22 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)
13b	2.45 (3H, c, 4'-CH ₃); 7.05 (1H, c, H-4); 7.41 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.44 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.62 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.77 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.83 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 8.23 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)

1	2
13c	3.90 (3H, c, 4'-OCH ₃); 7.00 (1H, c, H-4); 7.14 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.45 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.63 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.79 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.90 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 8.24 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)
13d	3.87 (3H, c, 3'-OCH ₃); 3.89 (3H, c, 4'-OCH ₃); 7.09 (1H, c, H-4); 7.19 (1H, д, $J = 8.0$, H-5'); 7.35 (1H, c, H-6'); 7.39 (1H, c, H-2'); 7.51 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.65 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.87 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.29 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)
13e	6.96 (1H, c, H-4); 7.30 (1H, т, $J = 4.0$, H-4'); 7.44 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.62 (1H, т, $J = 8.0$, H-6); 7.73 (1H, д, $J = 4.0$, H-5'); 7.77 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.84 (1H, д, $J = 4.0$, H-3'); 8.19 (1H, д, $J = 8.0$, H-5)
14a	4.06 (2H, c, CH ₂); 7.48–7.66 (5H, м, H-5,6,3',4',5'); 7.84–7.97 (4H, м, H-4,7,2',6'); 12.25 (1H, c, COOH)
14b	2.44 (3H, c, 4'-CH ₃); 4.03 (2H, c, CH ₂); 7.29 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.43–7.50 (2H, м, H-5,6); 7.76 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.87–7.91 (2H, м, H-4,7); 12.21 (1H, c, COOH)
14c	3.87 (3H, c, 4'-OCH ₃); 3.98 (2H, c, CH ₂); 6.98 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.42–7.49 (2H, м, H-5,6); 7.86 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.87–7.90 (2H, м, H-4,7); 12.21 (1H, c, COOH)
14d	3.83 (3H, c, 3'-OCH ₃); 3.87 (3H, c, 4'-OCH ₃); 4.00 (2H, c, CH ₂); 7.01 (1H, д, $J = 8.0$, H-5'); 7.34 (1H, д, $J = 8.0$, H-6'); 7.39 (1H, c, H-2'); 7.45–7.55 (2H, м, H-5,6); 7.87–7.99 (2H, м, H-4,7); 12.33 (1H, c, COOH)
14e	3.00 (COOH в обмене с H ₂ O); 4.12 (2H, c, CH ₂); 7.21 (1H, т, $J = 4.0$, H-4'); 7.45–7.52 (2H, м, H-5,6); 7.86 (1H, д, $J = 4.0$, H-5'); 7.91 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.94 (1H, д, $J = 8.0$, H-4); 8.00 (1H, д, $J = 4.0$, H-3')
14f	2.45 (3H, c, 4'-CH ₃); 2.51 (3H, c, 5-CH ₃); 3.00 (COOH в обмене с H ₂ O); 4.00 (2H, c, CH ₂); 7.28 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.31 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.67 (1H, c, H-4); 7.75 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.75 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)
14g	2.52 (3H, c, 5-CH ₃); 3.85 (3H, c, 3'-OCH ₃); 4.02 (2H, c, CH ₂); 7.15 (1H, д, $J = 8.0$, H-4'); 7.32 (2H, м, H-2',6); 7.41 (2H, м, H-5',6'); 7.70 (1H, c, H-4); 7.78 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 12.22 (1H, c, COOH)
15a	3.75 (2H, c, CH ₂); 7.42–7.47 (4H, м, H-8,3',4',5'); 7.49 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.78 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.85 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 8.02 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 11.22 (1H, c, NH)
15b	2.41 (3H, c, 4'-CH ₃); 3.73 (2H, c, CH ₂); 7.21 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.45 (1H, т, $J = 8.0$, H-8); 7.49 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.66 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.85 (1H, т, $J = 8.0$, H-9); 8.01 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 11.12 (1H, c, NH)
15c	3.72 (2H, c, CH ₂); 3.84 (3H, c, 4'-OCH ₃); 6.92 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.45 (1H, т, $J = 8.0$, H-8); 7.48 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.71 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.85 (1H, т, $J = 8.0$, H-9); 8.00 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 11.04 (1H, c, NH)
15d	3.74 (2H, c, CH ₂); 3.84 (3H, c, 3'-OCH ₃); 3.87 (3H, c, 4'-OCH ₃); 6.91 (1H, д, $J = 8.0$, H-5'); 7.31 (1H, д, $J = 8.0$, H-6'); 7.37 (1H, c, H-2'); 7.47 (1H, т, $J = 8.0$, H-8); 7.50 (1H, т, $J = 8.0$, H-7); 7.88 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 8.03 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 11.06 (1H, c, NH)
15e	3.74 (2H, c, CH ₂); 7.09 (1H, т, $J = 4.0$, H-4'); 7.49–7.54 (3H, м, H-7,8,5'); 7.62 (1H, д, $J = 4.0$, H-3'); 7.92 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 8.03 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 11.16 (1H, c, NH)
15f	2.42 (3H, c, 4'-CH ₃); 2.54 (3H, c, 7-CH ₃); 3.73 (2H, c, CH ₂); 7.24 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.31 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 7.66 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.77 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 7.83 (1H, c, H-6); 11.18 (1H, c, NH)
15g	2.55 (3H, c, 7-CH ₃); 3.72 (2H, c, CH ₂); 3.84 (3H, c, 3'-OCH ₃); 6.97 (1H, д, $J = 8.0$, H-4'); 7.27–7.34 (4H, м, H-8,2',5',6'); 7.72 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 7.80 (1H, c, H-6); 11.13 (1H, c, NH)
16a	2.47 (3H, c, 4'-CH ₃); 3.63 (3H, c, OCH ₃); 4.13 (2H, c, CH ₂); 7.32 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.46–7.53 (2H, м, H-5,6); 7.78 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.89–7.93 (2H, м, H-4,7)
16b	2.46 (3H, c, 4'-CH ₃); 2.52 (3H, c, 5-CH ₃); 3.63 (3H, c, OCH ₃); 4.10 (2H, c, CH ₂); 7.28 (1H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 7.32 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.64 (1H, c, H-4); 7.74–7.78 (2H, м, H-7,2',6')
16c	2.56 (3H, c, 5-CH ₃); 3.68 (3H, c, OCH ₃); 3.90 (3H, c, 3'-OCH ₃); 4.16 (2H, c, CH ₂); 7.20 (1H, д, $J = 8.0$, H-4'); 7.36 (1H, c, H-2'); 7.39 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 7.45 (2H, м, H-5',6'); 7.73 (1H, c, H-4); 7.84 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)

* Спектр зарегистрирован в CDCl₃–CF₃COOH.

Масс-спектры соединений **4b**, **10**, **15a–g**

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)*
4b	230 [M] ⁺ (100), 214 (13), 201 (69), 185 (38), 171 (19), 160 (38), 145 (20), 127 (15), 115 (52), 101 (34), 93 (19), 74 (22), 69 (37), 63 (20), 57 (10), 51 (19), 45 (37), 39 (20)
10	259 (12), 258 [M] ⁺ (100), 242 (11), 229 (27), 216 (18), 214 (5), 201 (7), 186 (6), 115 (5), 44 (5)
15a	292 [M] ⁺ (100), 263 (65), 250 (15), 234 (27), 189 (9), 132 (12), 117 (12), 89 (7), 77 (13), 63 (7), 51 (11), 39 (8)
15b	308 (6), 307 (22), 306 [M] ⁺ (100), 305 (27), 278 (14), 277 (63), 264 (12), 263 (8), 249 (6), 247 (5), 235 (10), 234 (20), 202 (5), 145 (5), 139 (8), 138 (9), 131 (9), 123 (5), 117 (10), 104 (5), 102 (5), 101 (5), 91 (8), 78 (6), 69 (5), 45 (5)
15c	324 (5), 323 (18), 322 [M] ⁺ (100), 321 (17), 320 (6), 294 (11), 293 (58), 292 (8), 280 (8), 279 (9), 265 (11), 264 (6), 250 (7), 235 (5), 234 (9), 222 (9), 221 (23), 189 (6), 161 (5), 147 (8), 146 (5), 111 (5), 110 (8), 45 (8)
15d	354 (7), 353 (22), 352 [M] ⁺ (100), 351 (9), 324 (7), 323 (38), 309 (7), 295 (6), 221 (9), 208 (7), 162 (9), 161 (6), 104 (8)
15e	300 (8), 299 (19), 298 [M] ⁺ (100), 297 (5), 283 (6), 271 (6), 270 (13), 269 (64), 268 (6), 256 (7), 255 (12), 254 (8), 241 (11), 240 (15), 208 (6), 135 (7), 120 (13), 45 (8), 44 (8)
15f	320 [M] ⁺ (100), 291 (54), 278 (13), 248 (9), 145 (10), 131 (8), 129 (8), 91 (7)
15g	338 (7), 337 (30), 336 [M] ⁺ (100), 335 (17), 308 (10), 307 (48), 294 (10), 293 (7), 264 (5), 235 (5), 154 (6), 45 (5)

* Приведены пики, интенсивность которых превышает 5% от интенсивности базового пика.

Превращения 1-арилбензотиено[2,3-*c*]пиронов **13a–e** в соответствующие 1-арил-3,4-дигидро-5*H*-бензотиено[2,3-*d*][1,2] diazepин-4-оны **15a–e** проходит при длительном кипячении с пятикратным избытком гидразингидрата в этилцеллозольве в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты (метод А). Бензотиено[2,3-*d*][1,2] diazepин-4-оны **15a–g** могут быть получены также в аналогичных условиях циклизацией 2-ароилбензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **14a–g** (метод Б) или их эфиров **16a–c** (метод В). Выходы diazepинов **15a–g** в разных методах сравнимы.

Таким образом, нами показано, что направление гетероциклизации производных 2-ацил(ароил)бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот гидразингидратом зависит от заместителей в ацильном фрагменте и требует кислотного катализа. Производные 2-ацетилбензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот при взаимодействии с гидразингидратом не дают циклических продуктов, а лишь соответствующие гидразоны, обработка которых органическими кислотами приводит к образованию шестичленных структур – производных 2-амино-1,6-диметилбензотиено[2,3-*c*]пиридин-3-она, тогда как арильные заместители способствуют образованию 5*H*-бензотиено[2,3-*d*][1,2] diazepин-4-онов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ) записаны на масс-спектрометре MX-1321 при ионизирующем напряжении 70 эВ, температуре камеры ионизации 220 °С, с использованием системы прямого ввода образца. Элементный анализ проводили на CHN-анализаторе vario MICRO cube, анализ содержания серы – титро-

ванием сульфат-аниона после сжигания в кислороде. Температуры плавления определены на приборе Voetius. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1–3.

2-Ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусная кислота (1a) и 5-метил-2-пропионилбензо[*b*]тиофен-3-уксусная кислота (1b) (общая методика). К 30 мл водного раствора, содержащего 1.0 г (0.025 моль) NaOH, прибавляют 0.010 моль соединения **7b,c** и нагревают до полного растворения. Раствор охлаждают и подкисляют муравьиной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Гидразон 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (2). А. Растворяют 2.48 г (0.01 моль) соединения **1a** в 30 мл 5% водного раствора NaHCO₃ и добавляют 2.5 г (0.05 моль) гидразингидрата. Полученную смесь кипятят в течение 1 ч, охлаждают и подкисляют уксусной кислотой до pH < 7. Выпавший осадок отфильтровывают. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Б. Растворяют 2.48 г (0.01 моль) соединения **1a** в 30 мл EtOH и добавляют 2.5 г (0.05 моль) гидразингидрата. Полученную смесь кипятят в течение 1 ч, отгоняют 20 мл этанола, прибавляют 20 мл воды, подкисляют уксусной кислотой до pH < 7. Выпавший осадок отфильтровывают. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Азин 5-метил-2-пропионилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (3). Получают аналогично соединению **2** (метод А) из соединения **1b**. Перекристаллизовывают из водного ДМСО.

2-Амино-1,6-диметилбензотиено[2,3-*c*]пиридин-3(2*H*)-он (4a). А. К раствору 0.73 г (3.0 ммоль) гидразона **2** в 20 мл CH₂Cl₂ добавляют 0.72 г (3.5 ммоль) дициклогексилкарбодиимида. Смесь перемешивают в течение 5 ч, осадок дициклогексилмочевины отфильтровывают, промывают CH₂Cl₂. Фильтрат упаривают в вакууме. Перекристаллизовывают из MeOH.

Б. 1 г соответствующего гидразона амида 2-ацетилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты **11a,b**, **12a,b** [16] растворяют в 20 мл AcOH (в случае соединений **11a,b**) или в 20 мл трифторуксусной кислоты (в случае соединений **12a,b**) и кипятят в течение 1 ч. Смесь охлаждают, разбавляют 50 мл воды и нейтрализуют реакционную смесь добавлением водного раствора аммиака до pH > 7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из MeOH.

В. К раствору 2.30 г (0.01 моль) соединения **7b** в 30 мл 2-PrOH прибавляют 4.50 г (0.05 моль) ацетата гидразина и кипятят в течение 5 ч. В процессе реакции конечный продукт выпадает в осадок. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 2-PrOH и водой. Перекристаллизовывают из MeOH.

Г. Получают аналогично из метилового эфира 2-ацетил-5-метилбензотиофен-3-уксусной кислоты (**9b**).

2-Амино-1-метилбензотиено[2,3-*c*]пиридин-3(2*H*)-он (4b). А. К суспензии 3.45 г (0.01 моль) тетрафторбората пирилия **8** в 30 мл 2-PrOH прибавляют 4.50 г (0.05 моль) ацетата гидразина и кипятят в течение 5 ч. В процессе реакции конечный продукт выпадает в осадок. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 2-PrOH и водой. Перекристаллизовывают из MeOH.

Б. Получают аналогично из 1-метилбензотиено[2,3-*c*]пирона-3 (**7a**).

В. Получают аналогично из метилового эфира 2-ацетилбензотиофен-3-уксусной кислоты (**9a**).

Фенилгидразон 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (5). К раствору 2.48 г (0.01 моль) соединения **1a** в 2-PrOH добавляют 1.62 г (0.015 моль) фенилгидразина и кипятят в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным 2-PrOH. Перекристаллизовывают из MeOH.

1,6-Диметил-2-фениламинобензотиено[2,3-*c*]пиридин-3(2*H*)-он (6). Получают циклизацией фенилгидразона **5** по методике, аналогичной методу А для получения соединения **4а**. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

1-Метилбензотиено[2,3-*c*]пирон-3 (7а), 1,6-диметилбензотиено[2,3-*c*]пирон-3 (7б), 6-метил-1-этилбензотиено[2,3-*c*]пирон-3 (7с) получают ацилированием бензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты и 5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты уксусным и пропионовым ангидридами в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ по методике, приведённой в [17].

Тетрафторборат 3-ацетиламино-1,6-диметилбензотиено[2,3-*c*]пиридия (8) получают ацилированием бензотиофен-3-ацетонитрила уксусным ангидридом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ по методике, приведённой в [18].

Метилловые эфиры 2-ацетилбензотиофен-3-уксусной кислоты (9а) и 2-ацетил-5-метилбензотиофен-3-уксусной кислоты (9б) получают этерификацией соответствующих кислот по методике, приведённой в [19].

7-Метил-1-этилбензотиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-4-он (10). К раствору 2.44 г (0.01 моль) соединения **7с** в 30 мл 2-PrOH прибавляют 4.50 г (0.05 моль) ацетата гидразина и кипятят в течение 5 ч. Реакционную смесь упаривают до половины объёма, разбавляют 20 мл H_2O . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Гидразоны диметиламида 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (11а) и морфолида 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (11б) (общая методика). К раствору 0.01 моль соответствующих амидов 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты [16] в 50 мл 2-PrOH прибавляют 5 мл гидразингидрата и кипятят в течение 3 ч. Охлаждают и к реакционной смеси прибавляют 50 мл H_2O . Осадок отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Гидразоны 4-метилфениламида 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (12а) и 4-метоксифениламида 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (12б) (общая методика). Получают аналогично из соответствующих 4-метилфенил- и 4-метоксифениламидами 2-ацетил-5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты [15].

1-Арилбензотиено[2,3-*c*]пироны-3 13а–е (общая методика). К полифосфорной кислоте, приготовленной из 22 мл 85% H_3PO_4 и 44 г P_2O_5 , добавляют 6.1 г (0.03 моль) метилового эфира бензотиофен-3-уксусной кислоты и 0.05 моль соответствующей бензойной кислоты. Смесь перемешивают при 100 °С в течение 1.5 ч. Реакционную смесь выливают в 400 мл H_2O , добавляют K_2CO_3 пока среда не станет слабощелочной (рН 9). Осадок отфильтровывают. Перекристаллизовывают из MeOH.

2-Ароилбензо[*b*]тиофен-3-уксусные кислоты 14а–г (общая методика). К 30 мл водного раствора, содержащего 1.0 г (0.025 моль) NaOH, прибавляют 0.010 моль соединения **13а–е** и нагревают до полного растворения. Раствор охлаждают и подкисляют муравьиной кислотой. Выпавший осадок соединений **14а–е** отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Соединения **14b,f,g** получают аналогично из эфиров **16а–с**.

1-Арил-3,4-дигидро-5*H*-бензотиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-4-оны 15а–г (общая методика). А. Раствор 1 ммоль соответствующего 1-арилбензотиено[2,3-*c*]пирона **13а–е** в 10 мл этилцеллозольва кипятят в течение 20 ч с 5 ммоль гидразингидрата в присутствии каталитических количеств (3–4 капли) AcOH. Реакционную смесь разбавляют H_2O . Выпавший осадок соединений **15а–е** отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Б, Соединения **15а–г** получают аналогично из 2-ароилбензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **14а–г**.

В, Соединения **15b,f,g** получают аналогично из эфиров 2-ароилбензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **16а–с**.

Метилловые эфиры 2-ароилбензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот 16а–с (общая методика). К ацилирующей смеси, приготовленной из 1.70 г (6.5 ммоль) SnCl₄ и (6.0 ммоль) соответствующего ароилхлорида в 10 мл абс. CH₂Cl₂, прибавляют раствор 1.10 г (5.0 ммоль) метилового эфира бензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты в 5 мл CH₂Cl₂. Смесь перемешивают при 25–30 °С в течение 3 ч. Реакционную смесь выливают в смесь 40 г льда с 7 мл HCl, экстрагируют CH₂Cl₂. Экстракт промывают слабым раствором NaHCO₃, водой, высушивают над Na₂SO₄ и упаривают. Остаток перекристаллизовывают из 2-PrOH.

Рентгеноструктурные исследования соединения 10. Кристаллы соединения **10** (C₁₄H₁₄N₂OS, *M* 258.33) тетрагональные, при 293 К: *a* 19.1490(4), *b* 19.1490(4), *c* 7.3447(3) Å, *V* 2693.19(14) Å³, *Z* 8; пространственная группа *P*-42₁*c*, *d*_{выч} 1.274 г/см³; μ MoK α 0.230 мм⁻¹, *F*(000) 1088. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 12880 отражений (3882 независимых, *R*_{int} 0.026) измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, 2 θ _{max} 60°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [21]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Структура уточнена по *F*² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.102 по 3834 отражениям (*R*₁ 0.045 по 3069 отражениям с *F* > 4 σ (*F*), *S* 1.026). Окончательные координаты атомов, геометрические параметры молекулы и кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 851691).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. De Sarro, A. Chimirri, B. S. Meldrum, *Eur. J. Pharmacol.*, **451**, 55 (2002).
2. A. De Sarro, G. De Sarro, R. Gitto, S. Grasso, N. Micale, M. Zappalà, *Farmaco*, **54**, 178 (1999).
3. R. Gitto, M. Zappalà, G. De Sarro, A. Chimirri, *Farmaco*, **57**, 129 (2002).
4. S. Quartarone, R. Caruso, V. Orlando, E. Russo, G. De Sarro, A. Chimirri, *Farmaco*, **59**, 353 (2004).
5. A. Chimirri, R. Gitto, S. Quartarone, V. Orlando, A. De Sarro, G. B. De Sarro, *Farmaco*, **57**, 759 (2002).
6. A. Chimirri, G. De Sarro, A. De Sarro, R. Gitto, S. Quartarone, M. Zappalà, A. Constanti, V. Libri, *J. Med. Chem.*, **41**, 3409 (1998).
7. M. Zappalà, R. Gitto, F. Bevacqua, S. Quartarone, A. Chimirri, M. Rizzo, G. De Sarro, A. De Sarro, *J. Med. Chem.*, **43**, 4834 (2000).
8. A. Chimirri, F. Bevacqua, R. Gitto, S. Quartarone, M. Zappalà, A. De Sarro, L. Maciocco, G. Biggio, G. De Sarro, *Med. Chem. Res.*, **9**, 203 (1999).
9. A. Chimirri, M. Zappalà, R. Gitto, S. Quartarone, F. Bevacqua, *Heterocycles*, **51**, 1303 (1999).
10. F. Gatta, D. Piazza, M. R. Del Giudice, M. Massotti, *Farmaco*, **40**, 942 (1985).
11. F. Bevacqua, A. Basso, R. Gitto, M. Bradley, A. Chimirri, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7683 (2001).
12. A. Monge, J. A. Palop, T. Goñi, A. Martínez, E. Fernández-Alvarez, *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 1445 (1985).
13. В. С. Толкунов, А. Б. Ерьсько, А. И. Хижан, О. В. Шишкин, Г. В. Паламарчук, С. В. Толкунов, *XTC*, 907 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 726 (2009).]
14. А. Б. Ерьсько, В. С. Толкунов, С. В. Толкунов, *XTC*, 1397 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1127 (2010).]
15. V. S. Tolkunov, I. F. Perepichka, V. I. Dulenko, *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 811 (2005).

16. В. С. Толкунов, Ю. Б. Высоцкий, О. А. Горбань, С. В. Шишкина, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк, В. И. Дуленко, *XTC*, 601 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 515 (2005).]
17. 18. С. В. Толкунов, М. Н. Кальницкий, Е. А. Земская, *XTC*, 1552 (1991). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **27**, 1253 (1991).]
19. Г. Н. Дорофеенко, С. В. Кривун, Е. И. Садекова, *XTC*, 730 (1971). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **7**, 681 (1971).]
20. H. Plieninger, W. Müller, K. Weinert, *Chem. Ber.*, **97**, 667 (1964).
21. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Институт физико-органической химии и углеродимии
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,
ул Р. Люксембург, 70, Донецк 83114, Украина
e-mail: s_tolkunov@yahoo.com

Поступило 6.01.2012

^a *Физико-химический институт*
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина
e-mail: almazera@rambler.ru

^b *НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,*
пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

^b *Харьковский национальный университет*
им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com