

Посвящается академику РАН Ю. Н. Бубнову
в связи с его 80-летним юбилеем

Р. С. Алексеев^{1*}, С. Р. Амирова², Е. В. Кабанова¹, В. И. Теренин¹

РЕАКЦИЯ ФИШЕРА В СИНТЕЗЕ 2,3-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 7-АЗАИНДОЛОВ

Представлены результаты исследования, посвящённого изучению синтеза 2,3-дизамещённых 7-азаиндолов циклизацией 2-пиридилгидразонов алифатических и жирноароматических кетонов в условиях реакции Фишера, катализируемой полифосфорной кислотой.

Ключевые слова: 7-азаиндол, энгидразин, 2-пиридилгидразин, 1*H*-пирроло-[2,3-*b*]пиридин, полифосфорная кислота, реакция Фишера.

Производные 7-азаиндолов привлекают внимание благодаря своим физико-химическим и потенциальным фармакологическим свойствам [1–3]. В молекуле 7-азаиндола один атом азота находится в π-электроноизбыточном пятичленном пиррольном цикле, а другой атом азота – в электронодефицитном шестичленном пиридиновом цикле. Также 7-азаиндольный фрагмент может выступать в качестве биоизостерного аналога индольного и пуринового фрагментов и, в отличие от индольного, относительно редко встречается в природе [2]. Тем не менее он входит в состав таких природных соединений, как, например, алкалоиды семейства вариолинов, выделенные из антарктической губки *Kirkpatrickia varialosa* и обладающие цитотоксической активностью в отношении культуры клеток лейкемии мышей P388 [4, 5]. Было обнаружено, что некоторые производные 7-азаиндолов обладают различным действием на растения: 7-азаиндолил-3-уксусная кислота стимулирует вакуолизацию протоплазмы в корнях растения *Allium cepa* [6], а 7-азатриптофан ингибирует рост клеток *Nicotiana tabacum* и *Daucus carota* [7]. Некоторые производные 3- и 6-замещённых 7-азаиндолов были протестированы на предмет использования в агрохимии в качестве фунгицидов [8]. Также производные 7-азаиндолов проявляют биологическую активность по отношению к ферментам и бактериям: например 7-азаиндол связывается с Ecm-энзимом из семейства метилтрансфераз, обеспечивающим резистентность к антибиотикам [9], 7-азатриптофан замедляет рост *Tetrahymena pyriformis* [3]. Подробнее различные физиологически активные производные 7-азаиндола рассмотрены в обзоре [3].

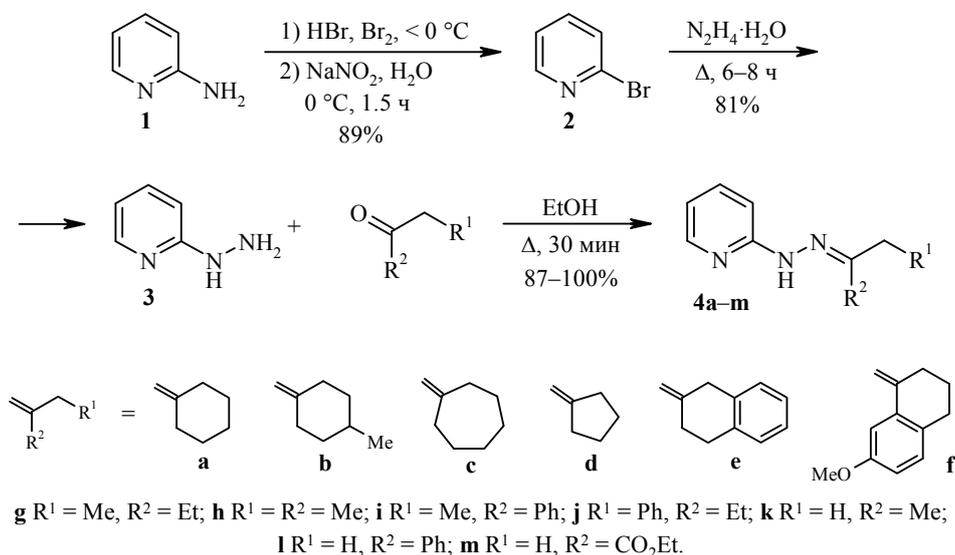
Для получения 7-азаиндолов и их производных в настоящее время широко применяются, с одной стороны, различные модификации синтезов Маделунга и Рейсера [2], а также палладий-катализируемые процессы на основе 2-аминопиридина [10], а с другой – аннелирование пиридинового цикла к пиррольному [2, 11].

Открытая в 1883 г. [12] реакция Фишера – циклизация арилгидразонов карбонильных соединений, содержащих атом водорода в α-положении, является одним из наиболее популярных методов синтеза индолов, которому

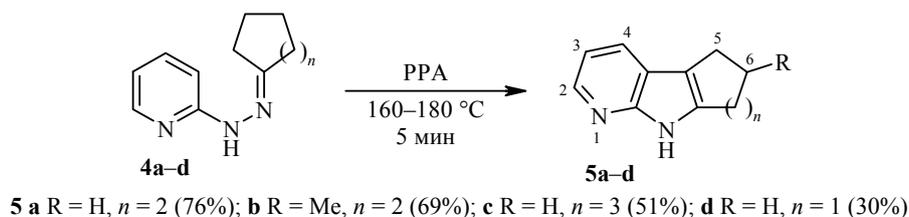
посвящено большое количество обзоров [13–17]. Однако примеры успешного использования в реакции Фишера различных 2-пиридилгидразонов, обладающих π -электронодефицитным характером и приводящих к образованию 1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридинов, или 7-азаиндолов, весьма немногочисленны [3], что связано с дезактивацией пиридинового цикла в результате индуктивного эффекта атома азота и протонирования этого атома в кислой среде.

В поиске универсальных и удобных в экспериментальном плане методов синтеза азаиндолов мы исследовали возможность применения реакции Фишера, проводимой в условиях кислотного катализа, для получения 7-азаиндолов (1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридинов) из соответствующих 2-пиридилгидразонов, а именно влияние структуры 2-пиридилгидраза на получение данным способом ряда 7-азаиндолов с различными заместителями в положениях 2 и 3.

Исходный 2-пиридилгидразин (**3**) был получен нами на основе 2-аминопиридина (**1**) по схеме [18], предполагающей получение 2-бромпиридина (**2**) и нуклеофильное замещение атома галогена на гидразиновый фрагмент. Гидразоны **4a–m** с выходами 87–100% были получены кипячением в этаноле гидразина **3** с 1 экв. соответствующего карбонильного соединения.



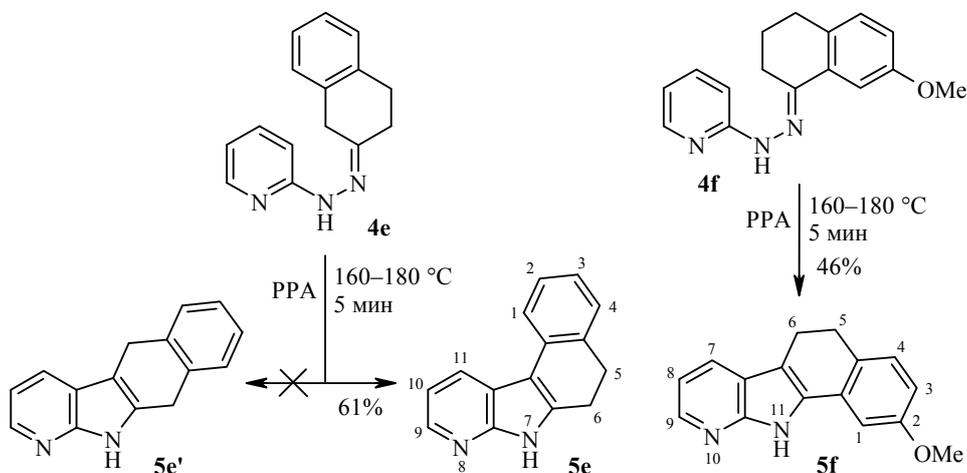
Синтез замещённых 7-азаиндольных производных **5a–m** мы проводили из 2-пиридилгидразонов **4a–m**, циклизация которых осуществлялась нагреванием в полифосфорной кислоте (ПФК, PPA) при 160–180 °C в течение 5 мин. Нами было установлено, что при циклизации 2-пиридилгидразонов циклических кетонов **4a–d** по Фишеру образуются соответствующие частично насыщенные трициклические 7-азаиндольные производные **5a–d**, при этом выходы целевых соединений существенно различаются в зависимости от размера алифатического цикла в исходном гидразоне.



Так как процесс индолизации по Фишеру проходит через образование энгидразинной формы исходного гидразона, логично предположить, что лёгкость образования этого энгидразина должна способствовать протеканию циклизации. Ранее в результате исследования индолизации по Фишеру (6-бромпиридин-2-ил)гидразонов различных циклических кетонов [19] было высказано предположение, что чем легче исходный кетон переходит в енольную форму (чем выше её содержание в растворе), тем легче полученный из него гидразон подвергается циклизации по Фишеру, причём данное правило распространяется как на циклические (циклопентанон, циклогексанон, циклогептанон, циклооктанон), так и на алифатические кетоны (ацетон, метилбензилкетон).

Известно, что циклогексанон является кетоном с большим процентным содержанием енольной формы (1.18%) в кислых растворах, в то время как циклопентанон отличается малой степенью енолизации (0.09%). Циклогептанон по способности к енолизации занимает промежуточное положение (0.56%) [19]. Полученные нами значения выходов соединений **5a–d** полностью соответствуют данной гипотезе: выход циклогексанового производного **5a** составляет 76%, циклогептанового (соединение **5c**) – 51%, циклопентанового (соединение **5d**) – 30%.

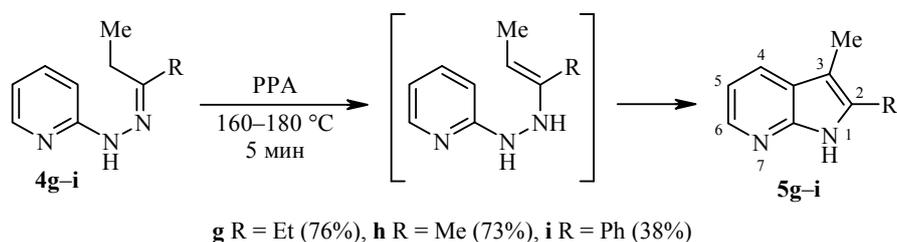
При использовании в реакции гидразонов β-тетралона и 7-метокси-α-тетралона (соединения **4e,f**) были получены 7-азаиндолы **5e,f** с выходами 61 и 46% соответственно, хотя в случае гидразонов тетралонов **4e,f** следовало ожидать более высоких выходов, по сравнению с гидразоном циклогексанона **4a**, из-за большей склонности к образованию энгидразинной таутомерной формы за счёт сопряжения с бензольным циклом.



Необходимо заметить, что в случае β-тетралона гидразон-енгидразинная таутомерия может протекать как по бензильному α-положению, так и по небензильному, что должно приводить к образованию продуктов циклизации **5e** и **5e'**. Однако соединения **5e'**, образования которого можно ожидать при формировании энгидразина по небензильному α-положению, нам обнаружить не удалось, что свидетельствует о преимущественном образовании энгидразина, в котором двойная связь сопряжена с бензольным циклом. Строение соединения **5e** было подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ¹H: сигнал протонов алифатических групп CH₂ представляет собой мультиплет при 3.12–3.16 м. д., что соответствует именно структуре **5e**, тогда

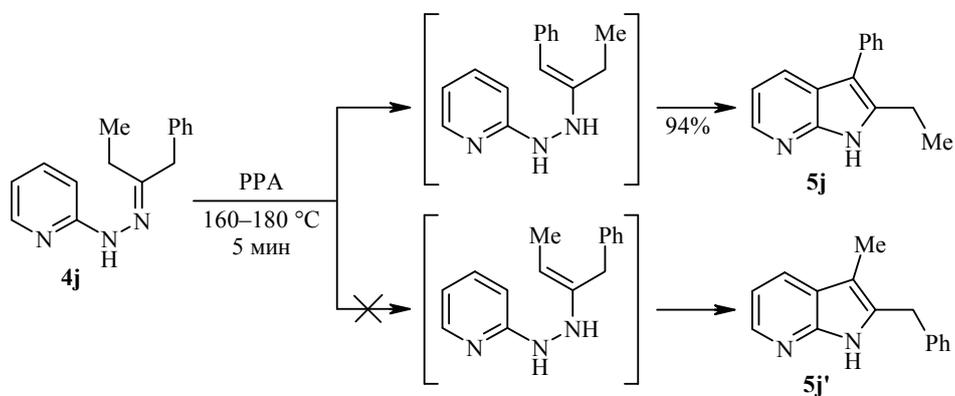
как в спектре соединения **5e'** следовало бы ожидать наличия двух синглетов двух изолированных групп CH_2 . В случае β - и α -тетралонов снижение выходов соединений **5e,f** можно объяснить значительным осмолением при проведении циклизации в указанных условиях.

В отличие от циклоалканонов нециклические кетоны обычно характеризуются значительно меньшей способностью к енолизации. В ацетоне, например, количество енола составляет лишь $1.5 \cdot 10^{-4}\%$, а один из наиболее способных к енолизации нециклических кетонов – метилбензилкетон – имеет содержание енольной формы всего 2.9% [19]. Мы изучили циклизацию в ПФК 2-пиридилгидразонов ряда этил- и метилкетонов **4g–m**: диэтилкетона, метилэтилкетона, фенилэтилкетона, бензилэтилкетона, диметилкетона (ацетона), метилфенилкетона (ацетофенона), и этилового эфира пировиноградной кислоты.

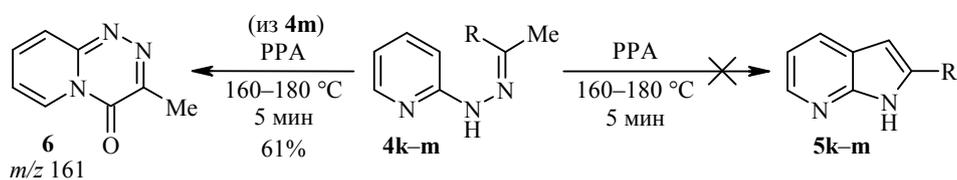


2-Пиридилгидразоны этилкетонов (диэтилкетона (**4g**), метилэтилкетона (**4h**) и фенилэтилкетона (**4i**)) образуют 7-азаиндолы **5g–i** с выходами 76, 73 и 38% соответственно. При циклизации гидразона фенилэтилкетона **4i** (R = Ph) следовало ожидать более высокого выхода 7-азаиндола **5i**, по сравнению с метилэтил- и диэтилкетонами, благодаря высокой концентрации энгидразина из-за сопряжения двойной связи с бензольным циклом, но наблюдаемое снижение выхода можно объяснить частичным осмолением реакционной смеси в указанных условиях.

Индолизация гидразона бензилэтилкетона **4j** протекает с очень высоким выходом (94%) с образованием только одного из двух возможных регио-изомеров – 3-фенил-2-этил-7-азаиндола (**5j**), то есть реакция идёт исключительно через образование энгидразина по бензильной группе (сопряжение двойной связи с бензольным циклом), тогда как продукта циклизации с участием энгидразинового производного по этильной группе – соединения **5j'** – зафиксировано не было.



В случае 2-пиридилгидразонов метилкетонов (ацетона (**4k**), метилфенилкетона (**4l**) и метил(этоксикарбонил)кетона (**4m**)) гидразон-енгидразинная таутомерия возможна только по метильной группе, и соответствующие 7-азаиндолы **5k–m** при нагревании в ПФК не образуются: гидразоны ацетона и ацетофенона **4k,l** были выделены в исходном виде, а гидразон эфира пировиноградной кислоты **4m**, вместо ожидаемого производного 7-азаиндол-2-карбоновой кислоты **5m**, с выходом 61% конденсировался по альтернативному пути в 3-метилпиридо[2,1-*c*][1,2,4]триазин-4-он (**6**), строение которого было подтверждено совокупностью спектральных данных, в частности данными масс-спектра, в котором наблюдался сигнал молекулярного иона с m/z 161. Из литературы [20] известен единственный пример получения с выходом 51% соединения **6** из гидразона **4m** в термических условиях (кипячение в дихлорбензоле в течение 20 ч). Из полученных нами данных следует, что в условиях кислотного катализа с применением ПФК реакция протекает по аналогичному пути, но существенно быстрее.



k R = Me, l R = Ph, m R = CO₂Et

Отсутствие реакции индолизации в случае гидразонов метилкетонов **4k–m** можно объяснить их крайне низкой способностью к образованию соответствующих энгидразинов (низкое содержание энгидразинной формы с участием метильной группы), необходимых для протекания [3,3]-сигматропной перегруппировки, в ходе реакции в используемых условиях, тогда как в случае гидразонов этилкетонов **4g–i** содержание энгидразинной формы выше, что приводит к образованию соответствующих 7-азаиндольных производных.

Стоит заметить, что только тетрагидро- α -карболин **5a** ранее был получен подобным способом в ПФК с выходом 53% [21]. Реакция циклизации гидразона циклогексанона **4a** ранее уже была подробно изучена как в присутствии различных кислотных агентов [22], так и в термических условиях без катализатора [23, 24].

Таким образом, в данной работе предложен удобный препаративный метод получения ряда 2,3-дизамещённых 7-азаиндолов в условиях реакции Фишера, катализируемой кислотой (в данном случае – полифосфорной кислотой).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl₃, стандарт – сигналы растворителя (7.27 м. д. для ядер ¹H, 77.1 м. д. для ядер ¹³C). Масс-спектры записаны на приборе ITD-700 (Finnigan MAT), ионизация ЭУ (70 эВ), диапазон масс m/z 45–400. Элементный анализ проведён на CHNS-анализаторе Elemental Analyzer EURO EA. Температуры плавления определены в открытых капиллярах и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент EtOAc. Препаративная колоночная хроматография выполнена с использованием силикагеля 60 (230–400 меш, Acros).

В работе использованы коммерчески доступные реагенты производства Реахим, Acros, Sigma-Aldrich-Fluka, Merck, Alfa Aesar, Lancaster и Fisher Scientific. Все реагенты и растворители очищены и высушены по стандартным методикам.

2-Бромпиридин (2). К 79 мл (0.70 моль) 48% HBr, охлажденной до 10 °С, в течение 10 мин добавляют 15.0 г (0.16 моль) 2-аминопиридина (1). Затем, поддерживая температуру ниже 0 °С, прикапывают 24 мл (0.47 моль) Br₂. После этого в течение 1 ч при 0 °С добавляют раствор 27.5 г (0.40 моль) NaNO₂ в 40 мл H₂O. По окончании добавления NaNO₂ содержимое колбы перемешивают еще в течение 30 мин, затем добавляют к нему раствор 60.0 г (1.50 моль) NaOH в 60 мл H₂O с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20–25 °С. Почти бесцветную реакционную смесь экстрагируют Et₂O (3 × 30 мл). Вытяжку сушат в течение 1 ч над безв. Na₂SO₄, эфир упаривают, продукт реакции перегоняют в вакууме с использованием ёлочного дефлегматора. Выход 22.4 г (89%), бесцветная жидкость с резким запахом, т. кип. 99–100 °С (45 мм рт. ст.) (т. кип. 84–85 °С (25 мм рт. ст.) [25]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.17 (1H, д, д, J = 7.2, J = 4.8, H-5); 7.39 (1H, д, д, J = 8.1, J = 1.2, H-3); 7.47 (1H, д, д, д, J = 8.1, J = 7.2, J = 2.1, H-4); 8.28 (1H, д, д, J = 4.8, J = 2.1, H-6).

2-Пиридилгидразин (3). Смесь 14.9 г (94.3 ммоль) 2-бромпиридина (2) и 43 мл N₂H₄·H₂O кипятят в течение 6–8 ч, избыток гидразингидрата упаривают в вакууме, затем остаток упаривают с PhMe (3 × 50 мл) досуха. Остаток растворяют в 20 мл H₂O, подщелачивают K₂CO₃ и экстрагируют CH₂Cl₂ (5 × 60 мл). Экстракт сушат над безв. Na₂SO₄ и упаривают досуха. Выход 8.3 г (81%), твёрдое вещество светло-серого цвета, т. пл. 45–46 °С (т. пл. 44–45 °С [26]). Полученное соединение 3 хранят в холодильнике и используют без дальнейшей очистки. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.48 (2H, уш. с, NH₂); 5.90 (1H, уш. с, NH); 6.67–6.72 (2H, м, H-3,5); 7.48 (1H, д, д, д, J = 8.4, J = 6.8, J = 1.7, H-4); 8.13 (1H, д, J = 4.3, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 106.9 (C-3); 113.8 (C-5); 137.2 (C-4); 147.1 (C-6); 161.1 (C-2).

Синтез 2-пиридилгидразонов кетонов 4a–m (общая методика). К раствору 0.54 г (5.0 ммоль) 2-пиридилгидразина (3) в 10 мл EtOH добавляют 5.0 ммоль соответствующего карбонильного соединения и кипятят в течение 30 мин. Затем реакционную смесь упаривают досуха, а остаток перекристаллизовывают или промывают гексаном и высушивают в вакууме до постоянной массы.

2-Пиридилгидразон циклогексанола (4a) получают из гидразина 3 и циклогексанола. Выход 0.92 г (98%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 88–89 °С (гексан) (т. пл. 92–92.5 °С (H₂O) [21]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.62–1.75 (6H, м, 3,4,5-CH₂); 2.31–2.38 (4H, м, 2,6-CH₂); 6.69 (1H, д, д, J = 7.2, J = 4.9, H-5 Py); 7.20 (1H, д, д, J = 8.4, J = 0.9, H-3 Py); 7.64 (1H, д, д, д, J = 8.4, J = 7.2, J = 1.8, H-4 Py); 7.89 (1H, уш. с, NH); 8.07 (1H, д, д, J = 4.9, J = 1.8, H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 25.7 (4-CH₂); 27.1 (3,5-CH₂); 35.4 (2,6-CH₂); 107.2 (C-3 Py); 115.1 (C-5 Py); 138.0 (C-4 Py); 147.5 (C-6 Py); 152.0 (C=N); 157.7 (C-2 Py).

2-Пиридилгидразон 4-метилциклогексанола (4b) получают из гидразина 3 и 4-метилциклогексанола. Выход 0.95 г (96%), оранжевое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.88–0.90 (3H, м, CH₃); 1.02–1.21 (2H, м, 3,5-CH₂); 1.55–1.64 (1H, м, 3(5)-CH_A); 1.75–1.87 (3H, м, 2(6)-CH_B, 5(3)-CH_A, 4-CH); 2.13–2.22 (1H, м, 6(2)-CH_B); 2.42–2.49 (1H, м) и 2.68–2.74 (1H, м, 2,6-CH_A); 6.60–6.65 (1H, м, H-5 Py); 7.16 (1H, д, д, J = 8.4, J = 3.6, H-3 Py); 7.44–7.50 (1H, м, H-4 Py); 7.99–8.02 (1H, м, H-6 Py); 8.07 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.4 (CH₃); 24.7 и 33.5 (2,6-CH₂); 31.7 (4-CH); 34.5 и 34.9 (3,5-CH₂); 107.0 (C-3 Py); 114.7 (C-5 Py); 137.8 (C-4 Py); 147.2 (C-6 Py); 151.7 (C=N); 157.6 (C-2 Py). Найдено, %: C 70.77; H 8.50; N 20.75. C₁₂H₁₇N₃. Вычислено, %: C 70.90; H 8.43; N 20.67.

2-Пиридилгидразон циклогептанола (4c) получают из гидразина 3 и циклогептанола. Выход 0.97 г (99%), вязкое красно-оранжевое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.56–1.68 (6H, м, 3,6-CH_B, 4,5-CH₂); 1.73–1.79 (2H, м, 3,6-CH_A); 2.36–2.40 (2H, м) и 2.48–2.53 (2H, м, 2,7-CH₂); 6.67–6.71 (1H, м, H-5 Py); 7.21 (1H, д, J = 8.6, H-3 Py); 7.51–7.56 (1H, м, H-4 Py); 7.70 (1H, уш. с, NH); 8.07 (1H, д, J = 4.9, H-6 Py). Спектр

ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.6 и 28.0 (3,6- CH_2); 30.0 и 30.4 (4,5- CH_2); 30.5 и 37.1 (2,7- CH_2); 107.7 (C-3 Py); 115.0 (C-5 Py); 138.4 (C-4 Py); 146.5 (C-6 Py); 155.4 (C=N); 157.1 (C-2 Py). Найдено, %: C 70.99; H 8.31; N 20.64. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 70.90; H 8.43; N 20.67.

2-Пиридилгидразон циклопентанона (4d) получают из гидразина **3** и циклопентанона. Выход 0.86 г (98%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 90–91 °С (гексан) (т. пл. 91–92 °С [24]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.72–1.79 (2H, м) и 1.84–1.91 (2H, м, 3,4- CH_2); 2.25–2.29 (2H, м) и 2.44–2.48 (2H, м, 2,5- CH_2); 6.69 (1H, д. д., $J = 7.1$, $J = 4.8$, H-5 Py); 7.46 (1H, д., $J = 8.4$, H-3 Py); 7.51–7.58 (2H, м, H-4 Py, NH); 8.07 (1H, д., $J = 4.8$, H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.0 (3,4- CH_2); 27.5 и 33.3 (2,5- CH_2); 108.1 (C-3 Py); 114.7 (C-5 Py); 139.3 (C-4 Py); 144.8 (C-6 Py); 156.4 (C-2 Py); 160.8 (C=N).

2-Пиридилгидразон 3,4-дигидронафталин-2(1H)-она (β -тетралона) (4e) получают из гидразина **3** и 3,4-дигидронафталин-2(1H)-она (β -тетралона). Выход 1.18 г (96%), густое масло вишнёво-красного цвета, кристаллизующееся при длительном хранении в виде оранжево-красных кристаллов, т. пл. 91–92 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (смесь диастереомеров в соотношении 3:2): 2.40 (1H, т., $J = 6.6$) и 2.60 (1H, т., $J = 6.6$, 4- CH_2); 2.79–2.84 (2H, м, 3- CH_2); 3.53 (1H, с) и 3.55 (1H, с, 1- CH_2); 6.61–6.67 (1H, м, H-5 Py); 7.02–7.13 (4H, м, H-5,6,7,8 Ar); 7.17 (0.6H, д., $J = 8.4$) и 7.21 (0.4H, д., $J = 8.4$, H-3 Py); 7.45–7.51 (1H, м, H-4 Py); 7.75 (1H, уш. с, NH); 8.01 (0.6H, д., $J = 5.0$) и 8.05 (0.4H, д., $J = 5.0$, H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.1 и 29.4 (4- CH_2); 27.7 и 30.0 (1- CH_2); 32.1 и 38.2 (3- CH_2); 107.3 (C-3 Py); 115.3 и 115.4 (C-5 Py); 126.4 и 126.46 (C-6 Ar); 126.51 и 126.7 (C-8 Ar); 127.0 и 127.3 (C-7 Ar); 128.2 и 128.8 (C-5 Ar); 132.4 и 135.8 (C-8a Ar); 137.6 и 137.8 (C-4a Ar); 138.06 и 138.10 (C-4 Py); 147.4 и 147.5 (C-6 Py); 148.8 и 149.3 (C=N); 157.3 и 157.4 (C-2 Py). Найдено, %: C 75.99; H 6.21; N 17.63. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 75.92; H 6.37; N 17.71.

2-Пиридилгидразон 7-метокси-3,4-дигидронафталин-1(2H)-она (7-метокси- α -тетралона) (4f). Получают из гидразина **3** и 7-метокси-3,4-дигидронафталин-1(2H)-она (7-метокси- α -тетралона). Выход 1.28 г (96%), красно-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.90–1.96 (2H, м, 3- CH_2); 2.56 (2H, т., $J = 6.5$, 2- CH_2); 2.69 (2H, т., $J = 5.9$, 4- CH_2); 3.85 (3H, с, OCH_3); 6.76 (1H, д. д., $J = 7.2$, $J = 4.9$, $J = 0.9$, H-5 Py); 6.80 (1H, д. д., $J = 8.4$, $J = 2.7$, H-6 Ar); 7.03 (1H, д., $J = 8.4$, H-5 Ar); 7.43 (1H, д., $J = 8.4$, H-3 Py); 7.61 (1H, д. д., $J = 8.4$, $J = 7.2$, $J = 1.8$, H-4 Py); 7.69 (1H, д., $J = 2.6$, H-8 Ar); 8.12 (1H, д. д., $J = 4.9$, $J = 1.8$, H-6 Py); 8.32 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.9 (3- CH_2); 24.5 (2- CH_2); 28.8 (4- CH_2); 55.4 (OCH_3); 107.7 (C-8 Ar); 108.1 (C-3 Py); 115.2 (C-6 Ar); 115.9 (C-5 Py); 129.4 (C-5 Ar); 131.6 (C-4a); 138.0 (C-8a); 138.3 (C-4 Py); 143.4 (C=N); 147.5 (C-6 Py); 157.1 (C-7 Ar); 158.2 (C-2 Py). Найдено, %: C 72.01; H 6.30; N 15.67. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 71.89; H 6.41; N 15.72.

2-Пиридилгидразон пентанона-3 (диэтилкетона) (4g) получают из гидразина **3** и пентанона-3 (диэтилкетона). Выход 0.81 г (92%), оранжевое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.10 (3H, т., $J = 7.4$, CH_2CH_3); 1.13 (3H, т., $J = 7.4$, CH_2CH_3); 2.23–2.33 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 6.66–6.69 (1H, м, H-5 Py); 7.23 (1H, д., $J = 8.4$, H-3 Py); 7.52 (1H, д. д., $J = 8.4$, $J = 7.2$, $J = 1.8$, H-4 Py); 7.96 (1H, уш. с, NH); 8.05 (1H, д. д., $J = 4.9$, $J = 0.9$, H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.6 (CH_2CH_3); 10.8 (CH_2CH_3); 21.8 (CH_2CH_3); 29.6 (CH_2CH_3); 107.3 (C-3 Py); 115.0 (C-5 Py); 138.0 (C-4 Py); 147.3 (C-6 Py); 153.9 (C=N); 157.7 (C-2). Найдено, %: C 67.71; H 8.34; N 23.75. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 67.76; H 8.53; N 23.71.

2-Пиридилгидразон бутанона-2 (метилэтилкетона) (4h) получают из гидразина **3** и бутанона-2 (метилэтилкетона). Выход 0.71 г (87%), красно-коричневое масло (светло-жёлтое масло, т. кип. 104–106 °С (0.1 мм рт. ст.) [27]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.11 (3H, т., $J = 7.5$, CH_2CH_3); 1.84 (3H, с, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 2.31 (2H, к., $J = 7.5$, CH_2CH_3); 6.68 (1H, д. д., $J = 7.2$, $J = 4.9$, H-5 Py); 7.21 (1H, д., $J = 8.4$, H-3 Py); 7.52 (1H, д. д., $J = 8.4$, $J = 7.2$, $J = 1.7$, H-4 Py); 7.76 (1H, уш. с, NH); 8.06 (1H, д., $J = 4.9$, H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.9 (CH_2CH_3); 14.6 ($\text{N}=\text{CCH}_3$); 32.1 (CH_2CH_3); 107.4 (C-3 Py); 115.2 (C-5 Py); 138.2 (C-4 Py); 147.3 (C-6 Py); 153.0 (C=N); 157.6 (C-2 Py). Найдено, %: C 66.12; H 8.20; N 25.67. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 66.23; H 8.03; N 25.74.

2-Пиридилгидразон 1-фенилпропано-1 (фенилэтилкетона) (4i) получают из гидразина **3** и 1-фенилпропано-1 (фенилэтилкетона). Выход 1.05 (94%), красно-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, $J = 7.7$, CH_2CH_3); 2.75 (1H, к, $J = 7.7$) и 3.01 (1H, к, $J = 7.7$, CH_2CH_3); 6.77–6.80 (1H, м, Н-5 Py); 7.27–7.48 (4H, м, Н-3 Py, Н-3,4,5 Ph); 7.63 (1H, д. д. д, $J = 8.5$, $J = 7.0$, $J = 1.7$, Н-4 Py); 7.82 (1H, д, $J = 7.2$) и 7.98 (1H, д, $J = 7.2$, Н-2,6 Ph); 8.16 (1H, д, $J = 5.0$, Н-6 Py); 8.35 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.2 и 19.1 (CH_2CH_3); 25.3 и 31.8 (CH_2CH_3); 107.3 и 107.7 (C-3 Py); 115.3 и 115.8 (C-5 Py); 125.7 и 127.3 (C-3,5 Ph); 128.3 и 129.0 (C-4 Ph); 128.4 и 129.5 (C-2,6 Ph); 132.9 и 137.1 (C-1 Ph); 138.1 и 138.2 (C-4 Py); 142.8 и 143.9 (C=N); 147.5 и 147.6 (C-6 Py); 157.2 и 157.3 (C-2 Py). Найдено, %: С 74.70; Н 6.53; N 18.69. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Вычислено, %: С 74.64; Н 6.71; N 18.65.

2-Пиридилгидразон 1-фенилбутано-2 (бензилэтилкетона) (4j) получают из гидразина **3** и 1-фенилбутано-2 (бензилэтилкетона). Выход 1.15 г (100%), красно-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (смесь диастереомеров в соотношении 1:1): 1.03 (1.5H, т, $J = 7.3$) и 1.09 (1.5H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 2.24 (1H, к, $J = 7.3$) и 2.39 (1H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 3.65 (1H, с) и 3.67 (1H, с, CH_2Ph); 6.70–6.75 (1H, м, Н-5 Py); 7.19–7.34 (6H, м, Н-3 Py, Н Ph); 7.57 (1H, д. д. д, $J = 8.4$, $J = 7.1$, $J = 1.7$, Н-4 Py); 8.01 (0.5H, уш. с) и 8.05 (0.5H, уш. с, NH); 8.07 (0.5H, д, $J = 4.9$) и 8.11 (0.5H, д, $J = 4.9$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.6 и 10.8 (CH_2CH_3); 21.2 и 30.9 (CH_2CH_3); 35.1 и 43.4 (PhCH_2); 107.4 (C-3 Py); 115.4 (C-5 Py); 126.6 и 126.9 (C-4 Ph); 128.4 и 128.5 (C-3,5 Ph); 129.0 и 129.1 (C-2,6 Ph); 134.5 и 135.2 (C-1 Ph); 138.0 и 138.1 (C-4 Py); 147.49 и 147.53 (C-6 Py); 150.2 и 151.4 (C=N); 157.5 и 157.6 (C-2 Py). Найдено, %: С 75.35; Н 7.01; N 17.49. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Вычислено, %: С 75.28; Н 7.16; N 17.56.

2-Пиридилгидразон пропано-2 (ацетона) (4k) получают из гидразина **3** и ацетона. Выход 0.72 г (97%), желтоватые кристаллы, т. пл. 67–68 °С (гексан) (т. пл. 69–70 °С [27]; т. пл. 73 °С (петролейный эфир) [28]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.88 (3H, с, CH_3); 2.04 (3H, с, CH_3); 6.70 (1H, д. д, $J = 7.2$, $J = 4.9$, Н-5 Py); 7.20 (1H, д, $J = 8.4$, Н-3 Py); 7.54 (1H, д. д. д, $J = 8.4$, $J = 7.2$, $J = 1.7$, Н-4 Py); 7.70 (1H, уш. с, NH); 8.08 (1H, д. д, $J = 4.9$, $J = 0.9$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.9 (CH_3); 25.3 (CH_3); 107.3 (C-3 Py); 115.2 (C-5 Py); 138.2 (C-4 Py); 145.9 (C=N); 147.3 (C-6 Py); 157.4 (C-2).

2-Пиридилгидразон 1-фенилэтано-1 (ацетофенона) (4l) получают из гидразина **3** и 1-фенилэтано-1 (ацетофенона). Выход 1.05 г (93%), светло-серые кристаллы, т. пл. 84–85 °С (гексан) (т. пл. 86–88 °С [27]; т. пл. 90 °С [28]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.26 (3H, с, CH_3); 6.79 (1H, д. д, $J = 7.0$, $J = 4.9$, Н-5 Py); 7.32–7.42 (3H, м, Н-3,4,5 Ph); 7.44 (1H, д, $J = 8.4$, Н-3 Py); 7.63 (1H, д. д. д, $J = 8.4$, $J = 7.0$, $J = 1.6$, Н-4 Py); 7.81 (2H, д, $J = 7.2$, Н-2,6 Ph); 8.16 (1H, д, $J = 4.9$, Н-6 Py); 8.26 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.3 (CH_3); 107.8 (C-3 Py); 115.9 (C-5 Py); 125.7 (C-3,5 Ph); 128.3 (C-4 Ph); 128.4 (C-2,6 Ph); 138.2 (C-4 Py); 138.8 (C-1 Ph); 143.0 (C=N); 147.6 (C-6 Py); 158.2 (C-2 Py).

2-Пиридилгидразон этилового эфира 2-оксипропановой кислоты (пировиноградной кислоты) (4m) получают из гидразина **3** и этилового эфира пировиноградной кислоты. Выход 1.06 г (95%), красно-оранжевое масло, кристаллизующееся при стоянии, т. пл. 71–72 °С (гексан) (т. пл. 72–74 °С (циклогексан) [20]; т. пл. 74 °С (петролейный эфир) [28]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.36 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 2.11 (3H, с, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 4.30 (2H, к, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 6.86–6.89 (1H, м, Н-5 Py); 7.44 (1H, д, $J = 8.4$, Н-3 Py); 7.62–7.66 (1H, м, Н-4 Py); 8.15 (1H, д, $J = 4.9$, Н-6 Py); 8.49 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.8 (CH_2CH_3); 14.3 ($\text{N}=\text{CCH}_3$); 61.4 (CH_2CH_3); 108.6 (C-3 Py); 117.6 (C-5 Py); 135.0 (C=N); 138.5 (C-4 Py); 147.5 (C-6 Py); 155.7 (C-2 Py); 164.9 (COOEt).

Циклизация гидразонов 4a–m (общая методика). К 5.0 ммоль гидразона **4a–m** добавляют 5.0 г ПФК, полученной по методике [29], и нагревают при перемешивании до 160 °С (начинается экзотермическая реакция) и выдерживают реакционную смесь при 160–180 °С в течение 5 мин. По охлаждению до 20–30 °С к реакционной смеси при перемешивании добавляют 25–30 мл H_2O . Полученный

раствор (или суспензию) промывают 15 мл Et₂O, после удаления органической фазы водный слой доводят до кипения (для удаления следов эфира), охлаждают до 0 °С и подщелачивают 25% водным раствором аммиака до щелочной реакции среды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой и высушивают на воздухе. Если выпадает масло, реакцию смесь экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл), экстракт сушат над безв. Na₂SO₄ и упаривают досуха. Полученный остаток перекристаллизовывают из MeOH или EtOAc, либо хроматографируют на силикагеле (элюент EtOAc).

6,7,8,9-Тетрагидро-5H-пиридо[2,3-*b*]индол (5a) получают циклизацией гидразона **4a**. Выход 0.72 г (76%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 147–148 °С (H₂O) (т. пл. 138–140 °С (EtOAc) [30]; т. пл. 155–156 °С (EtOH–H₂O) [21]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.88–1.97 (4H, м, 6,7-CH₂); 2.69–2.72 (2H, м, 5-CH₂); 2.83–2.85 (2H, м, 8-CH₂); 7.02 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 4.8, H-3); 7.75 (1H, д, *J* = 7.7, H-4); 8.19 (1H, д, *J* = 4.8, H-2); 10.73 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.8 (5-CH₂); 23.1 (6-CH₂); 23.2 (8-CH₂); 32.1 (7-CH₂); 108.2 (C-4b); 115.0 (C-3); 120.8 (C-4a); 125.6 (C-4); 135.4 (C-8a); 140.7 (C-2); 149.0 (C-9a). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 172 [M]⁺ (66), 171 (22), 144 [M–CH₂CH₂]⁺ (100), 103 (13), 89 (4), 77 (5), 76 (7), 63 (6), 51 (8). Найдено, %: C 76.97; H 6.80; N 16.01. C₁₁H₁₂N₂. Вычислено, %: C 76.71; H 7.02; N 16.26.

6-Метил-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо[2,3-*b*]индол (5b) получают из 2-пиридилгидразона метилциклогексанона (**4b**). Выход 0.64 г (69%), белые кристаллы, т. пл. 164–165 °С (H₂O) (т. пл. 142–144 °С (EtOAc) [30]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.15 (3H, д, *J* = 6.6, CH₃); 1.55–1.65 (1H, м, 7-CH_B); 1.95–2.03 (2H, м, 6-CH, 7-CH_A); 2.28 (1H, д, д, *J* = 15.3, *J* = 9.7, 5-CH_B); 2.80–2.89 (3H, м, 5-CH_A, 8-CH₂); 7.01 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 4.7, H-3); 7.74 (1H, д, *J* = 7.7, H-4); 8.19 (1H, д, *J* = 4.7, H-2); 10.47 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.8 (CH₃); 22.9 (8-CH₂); 29.2 (6-CH); 29.6 (7-CH₂); 31.2 (5-CH₂); 108.2 (C-4b); 115.0 (C-3); 120.7 (C-4a); 125.6 (C-4); 135.0 (C-8a); 140.8 (C-2); 149.2 (C-9a). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 186 [M]⁺ (34), 169 (5), 145 (9), 144 (100), 103 (16), 76 (5), 42 (12), 41 (10), 39 (13). Найдено, %: C 77.27; H 7.30; N 15.25. C₁₂H₁₄N₂. Вычислено, %: C 77.38; H 7.58; N 15.04.

5,6,7,8,9,10-Гексагидроциклопента[4,5]пирроло[2,3-*b*]пиридин (5c) получают из 2-пиридилгидразона циклогептанона (**4c**). Выход 0.47 г (51%), светло-бежевые кристаллы, т. пл. 166–167 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.77–1.88 (4H, м, 7,8-CH₂); 1.90–1.96 (2H, м, 6-CH₂); 2.81–2.83 (2H, м, 5-CH₂); 2.97–3.00 (2H, м, 9-CH₂); 7.04 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 4.8, H-3); 7.79 (1H, д, *J* = 7.7, H-4); 8.21 (1H, д, *J* = 4.8, H-2); 11.54 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 24.8 (8-CH₂); 27.5 (9-CH₂); 28.8 (5-CH₂); 29.7 (6-CH₂); 31.8 (7-CH₂); 111.7 (C-4b); 114.9 (C-3); 122.2 (C-4a); 125.6 (C-4); 138.8 (C-9a); 140.4 (C-2); 148.7 (C-10a). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 186 [M]⁺ (100), 185 (62), 158 (26), 157 (90), 144 (27), 131 (19), 103 (12), 89 (5), 77 (9), 76 (8), 63 (7), 51 (10), 42 (11), 41 (13). Найдено, %: C 77.45; H 7.43; N 14.95. C₁₂H₁₄N₂. Вычислено, %: C 77.38; H 7.58; N 15.04.

5,6,7,8-Тетрагидроциклопента[4,5]пирроло[2,3-*b*]пиридин (5d) получают из 2-пиридилгидразона циклопентанона (**4d**). Выход 0.23 г (30%), коричневые кристаллы, т. пл. 158–159 °С (гексан) (т. пл. 154–156 °С (EtOAc) [30]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.49–2.56 (2H, м, 6-CH₂); 2.84–2.87 (2H, м, 5-CH₂); 2.95–2.99 (2H, м, 7-CH₂); 7.03 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 4.8, H-3); 7.74 (1H, д, *J* = 7.7, H-4); 8.17 (1H, д, *J* = 4.8, H-2); 10.78 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 24.8 (6-CH₂); 26.3 (7-CH₂); 28.0 (5-CH₂); 115.4 (C-3); 117.0 (C-4b); 118.2 (C-4a); 126.1 (C-4); 138.2 (C-7a); 140.2 (C-2); 144.5 (C-8a). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 158 [M]⁺ (88), 157 (100), 131 (22), 103 (6), 78 (11), 77 (10), 76 (9), 63 (7), 51 (13), 41 (8). Найдено, %: C 76.07; H 6.20; N 17.75. C₁₀H₁₀N₂. Вычислено, %: C 75.92; H 6.37; N 17.71.

6,7-Дигидро-5H-бензо[*e*]пиридо[2,3-*b*]индол (5e) получают из 2-пиридилгидразона β-тетралона (**4e**). Выход 0.67 г (61%), коричневые кристаллы, т. пл. 186–187 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.12–3.16 (4H, м, 5,6-CH₂); 7.14 (1H, д, д, *J* = 7.3, *J* = 6.2, H-3); 7.20 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 4.9, H-10); 7.28 (1H, д, *J* = 6.2, H-4);

7.33–7.35 (1H, м, Н-2); 7.77 (1H, д, $J = 7.5$, Н-1); 8.30 (1H, д, $J = 4.9$, Н-9); 8.32 (1H, д, $J = 7.7$, Н-11); 11.63 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.5 (6- CH_2); 29.2 (5- CH_2); 109.0 (C-11b); 116.4 (C-10-CH); 118.5 (C-11a); 122.2 (C-1); 124.8 (C-3); 127.0 (C-11); 127.6 (C-2); 128.3 (C-4); 133.3 (C-4a); 138.3 (C-11c); 138.7 (C-6a); 141.0 (C-9); 146.0 (C-7a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220 $[\text{M}]^+$ (100), 219 (97), 218 (43), 190 (11), 109 (25), 96 (9), 82 (7), 75 (5), 63 (9), 51 (9), 43 (9), 39 (15). Найдено, %: С 81.87; Н 5.30; N 12.75. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 81.79; Н 5.49; N 12.72.

2-Метокси-6,11-дигидро-5H-бензо[*g*]пирrido[2,3-*b*]индол (5f) получают из 2-пиридилгидразона 7-метокси- α -тетралона (4f). Выход 0.56 г (46%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 177–178 °С (MeOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.95–3.06 (4H, м, 5,6- CH_2); 3.85 (3H, с, OCH_3); 6.78 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 2.2$, Н-3); 7.09 (1H, д, д, $J = 7.7$, $J = 4.9$, Н-8); 7.22 (1H, д, $J = 8.2$, Н-4); 7.26 (1H, д, $J = 2.2$, Н-1); 7.77 (1H, д, $J = 7.7$, Н-7); 8.41 (1H, д, $J = 4.9$, Н-9); 12.14 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.8 (6- CH_2); 28.6 (5- CH_2); 55.6 (OCH_3); 107.9 (C-1); 110.6 (C-6a); 112.1 (C-3); 115.7 (C-8); 120.8 (C-8b); 127.0 (C-7); 128.8 (C-11a); 129.2 (C-4); 129.7 (C-4a); 134.6 (C-11b); 141.9 (C-9); 150.0 (C-10a); 158.8 (C-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 250 $[\text{M}]^+$ (100), 249 (80), 234 (12), 206 (12), 205 (18), 103 (9), 76 (7), 75 (5), 63 (7), 51 (9), 39 (10). Найдено, %: С 76.91; Н 5.35; N 10.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 76.78; Н 5.64; N 11.19.

3-Метил-2-этил-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридин (3-метил-2-этил-7-азаиндол) (5g) получают из 2-пиридилгидразона диэтилкетона (4g). Выход 0.61 г (76%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 75–76 °С (гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.37 (3H, т, $J = 7.6$, CH_2CH_3); 2.25 (3H, с, 3- CH_3); 2.85 (2H, к, $J = 7.6$, CH_2CH_3); 7.03 (1H, д, д, $J = 7.7$, $J = 4.8$, Н-5); 7.78 (1H, д, д, $J = 7.7$, $J = 1.3$, Н-4); 8.21 (1H, д, д, $J = 4.8$, $J = 1.3$, Н-6); 11.04 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 7.7 (3- CH_3); 13.5 (CH_2CH_3); 19.1 (CH_2CH_3); 103.7 (C-3); 114.5 (C-5); 121.8 (C-3a); 125.4 (C-4); 137.4 (C-2); 140.5 (C-6); 147.9 (C-7a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160 $[\text{M}]^+$ (46), 159 (20), 145 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (100), 131 (17), 104 (16), 103 (10), 92 (8), 79 (19), 78 (34), 77 (20), 76 (13), 65 (19), 52 (24), 51 (52), 41 (23), 39 (61). Найдено, %: С 74.87; Н 7.30; N 17.45. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 74.97; Н 7.55; N 17.48.

2,3-Диметил-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридин (2,3-диметил-7-азаиндол) (5h) получают из 2-пиридилгидразона метилэтилкетона (4h). Выход 0.53 г (73%), светло-бежевые кристаллы, т. пл. 126–127 °С (гексан) (т. пл. 137.5–138.5 °С (петролейный эфир) [24]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.24 (3H, с, 3- CH_3); 2.47 (3H, с, 2- CH_3); 7.03 (1H, д, д, $J = 7.6$, $J = 4.9$, Н-5); 7.78 (1H, д, $J = 7.6$, Н-4); 8.21 (1H, д, $J = 4.9$, Н-6); 11.27 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 8.3 (3- CH_3); 11.7 (2- CH_3); 105.1 (C-3); 114.9 (C-5); 122.4 (C-3a); 125.8 (C-4); 132.2 (C-2); 140.5 (C-6); 148.6 (C-7a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 146 $[\text{M}]^+$ (70), 145 (100), 131 (48), 64 (4), 51 (19), 42 (12), 41 (6), 39 (17). Найдено, %: С 73.76; Н 6.99; N 19.04. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 73.94; Н 6.89; N 19.16.

3-Метил-2-фенил-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридин (3-метил-2-фенил-7-азаиндол) (5i) получают из 2-пиридилгидразона фенилэтилкетона (4i). Выход 0.40 г (38%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 191–192 °С (MeOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, с, CH_3); 7.08 (1H, д, д, $J = 7.5$, $J = 4.9$, Н-5); 7.42–7.46 (1H, м, Н-4 Ph); 7.57 (2H, т, $J = 7.6$, Н-3,5 Ph); 7.79 (2H, д, $J = 7.6$, Н-2,6 Ph); 7.93 (1H, д, $J = 7.5$, Н-4); 8.20 (1H, д, $J = 4.9$, Н-6); 12.22 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.7 (CH_3); 106.6 (C-3); 115.3 (C-5); 123.0 (C-3a); 127.2 (C-4); 127.7 (C-4 Ph); 128.3 (C-3,5 Ph); 128.9 (C-2,6 Ph); 133.2 (C-1 Ph); 135.2 (C-2); 142.3 (C-6); 149.0 (C-7a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 208 $[\text{M}]^+$ (100), 207 (83), 131 (10), 103 (10), 77 (9), 76 (6), 51 (12), 39 (8). Найдено, %: С 81.01; Н 5.69; N 13.35. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 80.74; Н 5.81; N 13.45.

3-Фенил-2-этил-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридин (3-фенил-2-этил-7-азаиндол) (5j) получают из 2-пиридилгидразона бензилэтилкетона (4j). Выход 1.05 г (94%), тёмно-коричневые кристаллы, т. пл. 133–134 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (3H, т, $J = 7.6$, CH_3); 3.05 (2H, к, $J = 7.6$, CH_2CH_3); 7.11 (1H, д, д, $J = 7.8$, $J = 4.8$, Н-5); 7.33–7.36 (1H, м, Н-4 Ph); 7.47–7.53 (4H, м, Н-2,3,5,6 Ph); 7.99 (1H, д, д, $J = 7.8$, $J = 1.4$, Н-4); 8.31 (1H, д, д, $J = 4.8$, $J = 1.4$, Н-6); 11.87 (1H, уш. с, NH). Спектр

ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.5 (CH_2CH_3); 20.1 (CCH_3); 111.8 (C-3); 115.9 (C-5); 121.1 (C-3a); 126.1 (C-4); 127.2 (C-4 Ph); 128.7 (C-2,6 Ph); 129.5 (C-3,5 Ph); 135.0 (C-1 Ph); 139.0 (C-2); 141.2 (C-6); 148.7 (C-7a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 222 $[\text{M}]^+$ (96), 221 (7), 208 (17), 207 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (100), 206 (26), 205 (17), 103 (5), 51 (5), 39 (8). Найдено, %: C 81.07; H 6.23; N 12.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 81.05; H 6.35; N 12.60.

При циклизации в указанных условиях 2-пиридилгидразона ацетона (**4k**) вместо ожидаемого 2-метил-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридина (2-метил-7-азаиндола) (**5k**) было выделено светло-жёлтое кристаллическое вещество с т. пл. 66–67 °С (гексан). Его спектры ЯМР ^1H и ^{13}C идентичны спектрам исходного гидразона **4k**. Аналогично при циклизации 2-пиридилгидразона ацетофенона (**4l**) вместо 2-фенил-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридина (2-фенил-7-азаиндола) (**5l**) был выделен белый кристаллический осадок с т. пл. 88–89 °С (H_2O). Его спектры ЯМР ^1H и ^{13}C идентичны спектрам исходного гидразона **4l**.

3-Метилпиридо[2,1-*c*][1,2,4]триазин-4-он (6) получают из 2-пиридилгидразона этилового эфира пировиноградной кислоты (**4m**), выделяют экстракцией. Выход 0.50 г (61%), светло-кремовые кристаллы, т. пл. 174–175 °С (гексан) (т. пл. 184–186 °С (PhH) [20]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.69 (3H, с, CH_3); 7.12–7.16 (1H, м, H-7); 7.64–7.68 (1H, м, H-8); 7.77 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.75 (1H, д, $J = 7.2$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.2 (CH_3); 116.8 (C-7); 124.9 (C-9); 125.2 (C-6); 134.6 (C-8); 147.5 (C-3); 148.6 (C-9a); 149.9 (C-4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 161 $[\text{M}]^+$ (64), 133 $[\text{M}-\text{CO}]^+$ (85), 92 (100), 79 (29), 78 (49), 66 (25), 65 (74), 64 (27), 52 (41), 51 (77), 41 (28), 40 (33), 39 (46), 38 (59). Найдено, %: C 59.78; H 4.30; N 25.97. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 59.62; H 4.38; N 26.07.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-31289).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Н. Яхонтов, А. А. Прокопов, *Успехи химии*, **49**, 814 (1980).
2. F. Popowycz, S. Routier, B. Joseph, J.-Y. Mérour, *Tetrahedron*, **63**, 1031 (2007).
3. J.-Y. Mérour, B. Joseph, *Curr. Org. Chem.*, **5**, 471 (2001).
4. N. B. Perry, L. Ettouatti, M. Litaudon, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, S. Parkin, H. Hope, *Tetrahedron*, **50**, 3987 (1994).
5. G. Trimurtulu, D. J. Faulkner, N. B. Perry, L. Ettouatti, M. Litaudon, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, G. B. Jameson, *Tetrahedron*, **50**, 3993 (1994).
6. P. E. Pilet, *C. R. Acad. Sci., Ser. D.*, **273**, 2253 (1971).
7. J. M. Widholm, *Biochem. Biophys. Acta.*, **261**, 44 (1972).
8. S. Minakata, T. Hamada, M. Komatsu, H. Tsuboi, H. Kikuta, Y. Osshiro, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2345 (1997).
9. P. J. Hajduk, J. Dinges, J. M. Schkeryantz, D. Janowick, M. Kaminski, M. Tufano, D. J. Augeri, A. Petros, V. Nienaber, P. Zhong, R. Hammond, M. Coen, B. Beutel, L. Katz, S. W. Fesik, *J. Med. Chem.*, **42**, 3852 (1999).
10. T. C. Leboho, S. F. van Vuuren, J. P. Michael, C. B. de Koning, *Org. Biomol. Chem.*, **12**, 307 (2014).
11. J.-Y. Mérour, S. Routier, F. Suzenet, B. Joseph, *Tetrahedron*, **69**, 4767 (2013).
12. E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **16**, 2241 (1883).
13. B. Robinson, *Chem. Rev.*, **63**, 373 (1963).
14. B. Robinson, *Chem. Rev.*, **69**, 227 (1969).
15. N. M. Przheval'skii, L. Yu. Kostromina, I. I. Grandberg, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **24**, 709 (1988). [*Химия гетероцикл. соединений*, 867 (1988).]
16. D. L. Hughes, *Org. Prep. Proc. Int.*, **25**, 607 (1993).
17. G. W. Gribble, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1045 (2000).

18. A. R. Todeschini, A. L. P. de Miranda, K. C. M. da Silva, S. C. Parrini, E. J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.*, **33**, 189 (1998).
19. Л. Н. Яхонтов, Е. В. Пронина, *Журн. орган. химии*, **4**, 1675 (1968).
20. H. Reimlinger, W. R. F. Lingier, R. Merényi, *Chem. Ber.*, **104**, 2793 (1971).
21. S. Okuda, M. M. Robison, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 740 (1959).
22. L. N. Yakhontov, E. V. Pronina, M. V. Rubtsov, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **6**, 170 (1970). [*Химия гетероцикл. соединений*, 186 (1970).]
23. A. H. Kelly, D. H. McLeod, J. Parrick, *Can. J. Chem.*, **43**, 296 (1965).
24. A. H. Kelly, J. Parrick, *Can. J. Chem.*, **44**, 2455 (1966).
25. S. Kondo, M. Nakanishi, K. Tsuda, *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 1243 (1984).
26. H. Brederick, F. Effenberger, M. Hajek, *Chem. Ber.*, **101**, 3062 (1968).
27. K. T. Potts, S. W. Schneller, *J. Heterocycl. Chem.*, **5**, 485 (1968).
28. R. G. Fargher, R. Furness, *J. Chem. Soc.*, **107**, 688 (1915).
29. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
30. K. C. Majumdar, S. Ganai, B. Chattopadhyay, K. Ray, *Synlett*, 2369 (2011).

¹ *Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия
e-mail: alros@hotmail.ru*

Поступило 10.07.2014

² *Филиал Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова в г. Баку,
ул. Университетская, 1, пос. Ходжасан,
Бинагадинский район, Баку AZ 1144, Азербайджан
e-mail: amirova.sabina@gmail.com*