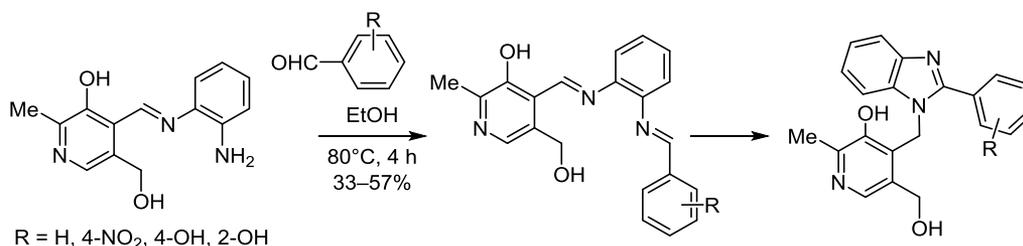


## Реакции пиридоксаля с ароматическими диаминами

Роза Х. Багаутдинова<sup>1\*</sup>, Людмила К. Кибардина<sup>1</sup>, Александр Р. Бурилов<sup>1</sup>,  
Анна Г. Стрельник<sup>1</sup>, Михаил А. Пудовик<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова,  
Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН",  
ул. Академика Арбузова, 8, Казань 420088, Россия; e-mail: bagrosa@iopc.ru

Поступило 1.11.2019  
Принято после доработки 29.01.2020



Взаимодействием пиридоксаля с ароматическими диаминами получены моноимины пиридоксаля. Изменение соотношения реагентов либо введение в реакцию другого ароматического альдегида приводит к получению дииминов симметричного и несимметричного строения. В ряде случаев первоначально образующиеся диимины трансформируются в соответствующие бензимидазолы. Продукты реакции пиридоксаля с 1,3-диаминобензолом имеют фуropyридиновую структуру.

**Ключевые слова:** ароматические альдегиды, ароматические диамины, бензимидазолы, диимины, имины, пиридоксаль, фуropyридины.

Интерес к синтезу функционализированных производных пиридоксаля (витамина В<sub>6</sub>) и изучению их биологической активности наблюдается с момента синтеза первых представителей этого класса соединений и до настоящего времени. Центральное место среди производных пиридоксаля занимают иминопроизводные (основания Шиффа)<sup>1–3</sup> благодаря широкому применению их в качестве лигандов в координационной химии.<sup>4,5</sup> Они также успешно используются в качестве биологически активных соединений,<sup>6–8</sup> аналитических реагентов,<sup>9</sup> катализаторов.<sup>10</sup>

Пиридоксаль легко взаимодействует с первичными алифатическими и ароматическими аминами с образованием соответствующих азометинов.<sup>11–13</sup> В то же время в реакции с пиридоксалем были вовлечены разнообразные диамины. Образующиеся при этом бисазометины являются перспективными лигандами для получения металлокомплексов, используемых, например, для определения нитрат- и нитрит-анионов, в качестве катализаторов в различных химических превращениях.<sup>14–21</sup> Отмечается, что при использовании алкилендиаминов, независимо от соотношения и природы исходных альдегидов, образуются только соответствующие бисазометины.<sup>11,22</sup> Данные о реакции

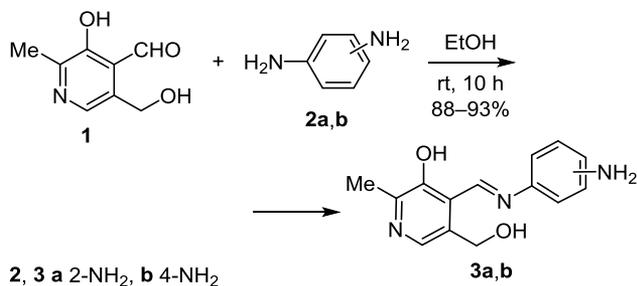
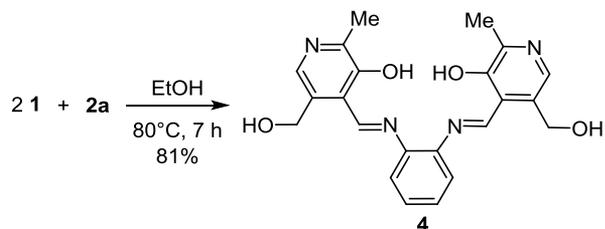
ароматических диаминов с пиридоксалем немногочисленны и противоречивы.

В качестве объектов исследования мы использовали 1,2-, 1,3- и 1,4-диаминобензолы **2a–c** (схемы 1, 2). В литературе имеются сведения, что реакция гидрохлорида пиридоксаля (**1**) и 1,2-диаминобензола (**2a**) в растворе MeOH в присутствии KOH приводит к образованию моноимина **3a**.<sup>14</sup> Причем такой результат получен при использовании как эквимольных количеств реагентов, так и двойного избытка пиридоксаля. Образование диимина в данной реакции зафиксировано не было. При этом в другой работе в результате реакции 1,2-диаминобензола (**2a**) с гидрохлоридом пиридоксаля (**1**) в аналогичных условиях при использовании Et<sub>3</sub>N в качестве основания был получен диимин.<sup>23</sup>

Мы повторили эту реакцию с использованием пиридоксаля (**1**) и 1,2-диаминобензола (**2a**) или 1,4-диаминобензола (**2b**) и получили соответствующие моноимины **3a,b** (схема 1).

В то же время использование двойного количества пиридоксаля в реакции с 1,2-диаминобензолом (**2a**) при кипячении в растворе EtOH позволило получить соответствующий симметричный диимин **4**. В случае же диамина **2b** реакция останавливалась на стадии

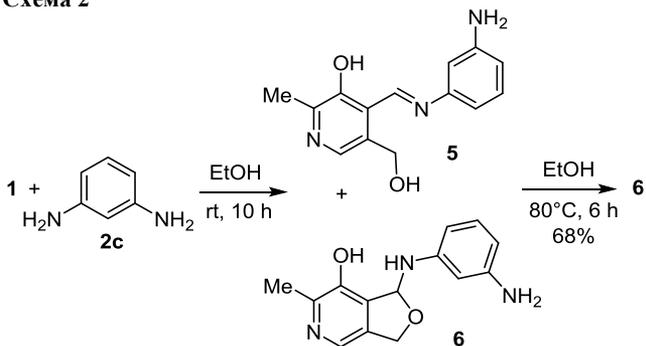
## Схема 1

2, 3 a 2-NH<sub>2</sub>, b 4-NH<sub>2</sub>

образования моноимина **3b** и при использовании двукратного количества пиридоксала (**1**) (схема 1).

Следует отметить, что в реакции пиридоксала (**1**) с 1,3-диаминобензолом (**2c**) в аналогичных условиях при использовании альдегида и диамин в соотношении 1:1 образуется, согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, смесь двух таутомерных форм: азометиновой (соединение **5**) и аминокетальной (соединение **6**). Кипячение реакционной смеси в растворе EtOH в течение 6 ч позволило выделить термодинамически более стабильный таутомер **6** (схема 2).

## Схема 2

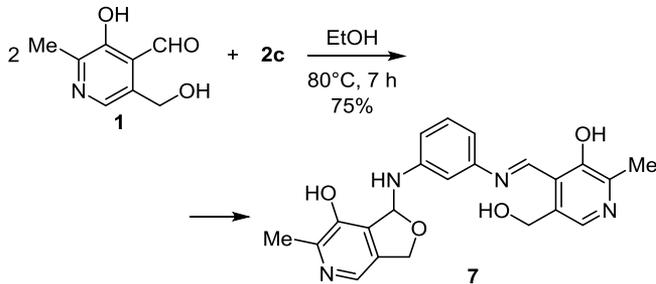


В ИК спектре соединения **6** отсутствует полоса поглощения, характерная для связи C=N, но имеется полоса поглощения валентных колебаний группы NH при 3343 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **6** протоны метиленовой группы проявляются в виде двух дублетов с химическими сдвигами 5.08 и 5.23 м. д. и одинаковой константой 12 Гц. Синглетный сигнал метинового протона фуранового цикла наблюдается при 6.13 м. д. Следует отметить, что в литературе имеются единичные примеры стабилизации азометинов пиридоксала в виде изомерной аминокетальной формы, образование которой определяется особенностями строения используемого ароматического амина. Например, если взаимодействие пиридоксала с

фениламином приводит к получению азометина, то при использовании в этой реакции 2-аминопиридина образуется фуропиридин.<sup>24</sup>

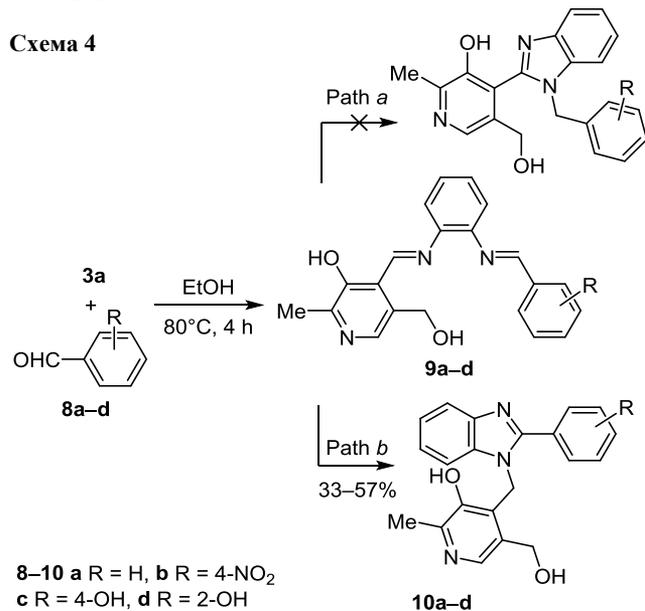
В результате реакции 1,3-диаминобензола (**2c**) с пиридоксалаем (**1**) в соотношении 1:2 получено соединение **7**, содержащее в составе одновременно фуропиридиновый и азометиновый фрагменты. По-видимому, образующийся первоначально диимин претерпевает внутримолекулярное превращение с участием одной азометиновой группы и формированием фуранового фрагмента (схема 3).

## Схема 3

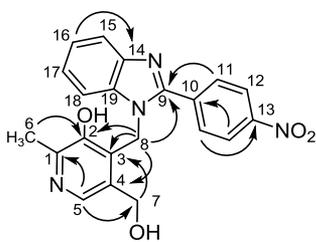


Поскольку реакции пиридоксала (**1**) с ароматическими диаминами первоначально приводят к получению устойчивых моноименов, последние могут быть вовлечены в реакции с другими ароматическими альдегидами с целью получения новых несимметричных диименов. Однако оказалось, что реакции азометина **3a** с рядом ароматических альдегидов (бензальдегидом (**8a**), 4-нитробензальдегидом (**8b**), 4-гидроксibenзальдегидом (**8c**), 2-гидроксibenзальдегидом (**8d**)), дают иной синтетический результат (схема 4). Первоначально образующиеся в этом случае бисазометины **9a–d** претерпевают внутримолекулярную циклизацию, сопровождающуюся 1,3-миграцией протона от атома углерода арильного фрагмента к атому углерода в составе пиридоксала, до соответствующих бензимидазолов **10a–d**.

## Схема 4



**8–10 a** R = H, **b** R = 4-NO<sub>2</sub>  
**c** R = 4-OH, **d** R = 2-OH



**Рисунок 1.** Ключевые корреляции в спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС соединения **10b**.

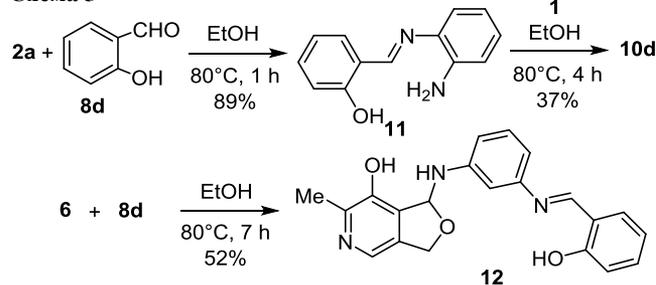
В рассматриваемых случаях замыкание цикла в соединениях **9a–d** может происходить с участием одного из двух неэквивалентных атомов азота азометиновых фрагментов и приводить к бензимидазолам различного строения (схема 4, направления *a*, *b*). Исходя из того, что химические сдвиги протонов метиленовой группы в соединениях **10a–d** имеют близкие значения, можно предположить, что реализуется направление *b*, и метиленовая группа становится связующим звеном между пиридоксальным и бензимидазольным фрагментами.

Для подтверждения высказанного предположения был проведен комплекс корреляционных экспериментов ЯМР (DEPT, COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС) для соединений **10a–d**. Например, для соединения **10b** цепь последовательных корреляций между атомами Н-5/С-1, Н-5/С-7, Н-6/С-2 и Н-7/С-3 (рис. 1) позволяет отделить в спектре сигнал, соответствующий группе  $\text{CH}_2\text{OH}$  (7- $\text{CH}_2$ ), от сигнала другой метиленовой группы (8- $\text{CH}_2$ ). Далее корреляции между атомами Н-8/С-3, Н-8/С-4 и Н-8/С-2 однозначно указывают расположение метиленовой группы в структуре. Корреляция между атомами Н-11/С-9 является дополнительным аргументом в пользу того, что в соединении **10b** нитрофенильный фрагмент связан с имидазольным непосредственно, а не через метиленовую группу. Аналогичным образом были установлены структуры соединений **10a,c,d**.

Известны примеры образования бензимидазолов в реакциях 1,2-диаминобензола (**2a**) с ароматическими альдегидами, причем для протекания этого процесса необходимо присутствие минеральных или органических кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AcOH}$ ), высококипящего растворителя, ультразвуковое облучение.<sup>25–27</sup> В случае иминов на основе пиридоксала (**1**) для протекания данной реакции достаточно лишь непродолжительного кипячения в растворе  $\text{EtOH}$ . Соединение **10d** было получено также встречным синтезом: реакцией 1,2-диаминобензола (**2a**) с салициловым альдегидом **8d** был получен моноимин **11**,<sup>28</sup> взаимодействие которого с пиридоксальем (**1**) приводит к образованию соединения **10d** (схема 5). Реакция фуropyридина **6** с салициловым альдегидом **8d** приводит к получению соединения **12**, содержащего в составе одновременно азометиновый и фуropyридиновый фрагменты.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что реакции пиридоксала с ароматическими диаминами протекают в две стадии,

**Схема 5**



причем образующиеся первоначально моноимины могут быть использованы в дальнейшем для синтеза симметричных и несимметричных диминов. Для некоторых из них наблюдалась необычная трансформация, приводящая к получению соединения, содержащего в своем составе одновременно азометиновый и фуropyридиновый фрагменты. Впервые получены бензимидазолы с пиридоксальным фрагментом.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Tensor-27 в интервале  $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  в таблетках  $\text{KBr}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker Avance-400 (400 и 101 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-}d_6$ , внутренний стандарт – сигналы атомов растворителя (2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$  и 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры MALDI-TOF записаны на приборе Ultraflex III TOF/TOF Bruker (матрица – *n*-нитроанилин). Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector-3000 (С, Н, N).

**4-[[2-Аминофенил]имино]метил]-5-(гидрокси-метил)-2-метилпиридин-3-ол (3a).** К суспензии 1.00 г (6 ммоль) 3-гидрокси-5-(гидрокси-метил)-2-метилпиридин-4-карбальдегида (**1**) в 20 мл  $\text{EtOH}$  при перемешивании добавляют 0.65 г (6 ммоль) 1,2-диаминобензола (**2a**), через 10 ч осадок отфильтровывают, промывают 50 мл  $\text{EtOH}$  и сушат. Выход 1.28 г (88%), желтый порошок, т. пл.  $197\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  (т. пл.  $182\text{--}184\text{ }^\circ\text{C}^{14}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3332 ( $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.45 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.77 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.16 (1H, с, OH); 5.42 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ); 6.67–7.21 (4H, м, H Ar); 7.99 (1H, с, H пиридин); 9.09 (1H, с, CH); 13.77 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.2; 59.0; 116.3; 117.4; 119.4; 121.0; 129.3; 133.8; 134.0; 138.7; 143.5; 148.5; 153.3; 159.0. Масс-спектр, *m/z*: 258 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 65.00; Н 6.21; N 16.31.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 65.34; Н 5.89; N 16.33.

**4-[[4-Аминофенил]имино]метил]-5-(гидрокси-метил)-2-метилпиридин-3-ол (3b)** получают аналогично методике получения соединения **3a** из 1.32 г (8 ммоль) 3-гидрокси-5-(гидрокси-метил)-2-метилпиридин-4-карбальдегида (**1**) и 0.86 г (8 ммоль) 1,4-диаминобензола (**2b**). Выход 1.89 г (93%), желтый порошок, т. пл.  $226\text{--}228\text{ }^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1635 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3351 ( $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.74 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.36 (1H, с, OH); 5.57 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ); 6.66 (2H, д, *J* = 7.4, H Ar); 7.30 (2H, д, *J* = 7.4, H Ar); 7.93 (1H, с, H пиридин); 9.07 (1H, с, CH); 14.49 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.2; 59.0; 114.6;

121.0; 123.5; 133.3; 135.5; 136.5; 148.1; 150.2; 153.5; 154.0. Масс-спектр,  $m/z$ : 258  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 65.10; Н 6.08; N 16.72.  $C_{14}H_{15}N_3O_2$ . Вычислено, %: С 65.34; Н 5.89; N 16.33.

**4,4'-{[1,4-Фениленбис(азанилиден)]бис(метан-илиден)}бис[5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-3-ол] (4)**. Смесь 0.25 г (1.5 ммоль) 3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-4-карбальдегида (**1**), 0.08 г (0.75 ммоль) 1,2-диаминобензола (**2a**) и 10 мл EtOH кипятят в течение 7 ч, выпавший осадок отделяют, промывают 40 мл EtOH и сушат. Выход 0.26 г (81%), оранжевый порошок, т. пл. 193–195 °С (т. пл. 199 °С<sup>23</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1611 (C=N), 3332 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.77 (2H, с, OH); 5.17 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 5.40 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 6.66 (1H, т,  $J = 7.5$ , H Ar); 6.83 (1H, д,  $J = 7.9$ , H Ar); 7.07 (1H, т,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.20 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.99 (1H, с, H пиридин); 8.02 (1H, с, H пиридин); 9.09 (1H, с, CH); 9.18 (1H, с, CH); 13.59 (2H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.2; 58.9; 59.0; 116.3; 117.3; 119.4; 120.4; 120.9; 129.8; 133.8; 134.0; 138.6; 138.7; 142.3; 143.5; 148.5; 148.8; 153.3; 153.6; 159.0; 163.5. Масс-спектр,  $m/z$ : 407  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 64.70; Н 5.34; N 13.42.  $C_{22}H_{22}N_4O_4$ . Вычислено, %: С 65.00; Н 5.47; N 13.79.

**1-[(3-Аминофенил)амино]-6-метил-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]пиридин-7-ол (6)**. Смесь 0.25 г (1.5 ммоль) 3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-4-карбальдегида (**1**) и 0.16 г (1.5 ммоль) 1,3-диаминобензола (**2c**) в 20 мл EtOH кипятят при перемешивании в течение 6 ч, после охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают 50 мл EtOH и сушат. Выход 0.26 г (68%), оранжевый порошок, т. пл. 137–140 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3343 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.29 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.08 (1H, д,  $J = 12.0$ , CH<sub>2</sub>O); 5.23 (1H, д,  $J = 12.0$ , CH<sub>2</sub>O); 5.31 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 5.78–6.74 (4H, м, H Ar); 6.13 (1H, с, CH); 7.85 (1H, с, H пиридин); 13.99 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.4; 71.3; 80.1; 103.6; 104.2; 107.3; 126.9; 132.3; 134.5; 135.5; 142.9; 145.2; 146.4; 149.4. Масс-спектр,  $m/z$ : 258  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 65.12; Н 6.06; N 16.31.  $C_{14}H_{15}N_3O_2$ . Вычислено, %: С 65.34; Н 5.89; N 16.33.

**1-[(3-{[2-Гидрокси-6-(гидроксиметил)-3-метилбензилиден]амино}фенил)амино]-6-метил-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]пиридин-7-ол (7)** получают аналогично методике получения соединения **4** из 0.73 г (4.37 ммоль) 3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-4-карбальдегида (**1**) и 0.24 г (2.22 ммоль) 1,3-диаминобензола (**2c**). Выход 0.67 г (75%), коричневый порошок, т. пл. 222–224 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1611 (C=N), 3332 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.34 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.74 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 5.13 (1H, д,  $J = 12.1$ , CH<sub>2</sub>O); 5.25 (1H, д,  $J = 12.1$ , CH<sub>2</sub>O); 5.43 (1H, с, CH); 6.50 (1H, д,  $J = 2.1$ , H Ar); 6.81 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 6.94 (1H, д,  $J = 2.1$ , H Ar); 7.03 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.94 (1H, с, H пиридин); 7.98 (1H, с, H пиридин); 9.12 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.2; 19.4; 58.9; 71.3; 79.8; 110.5; 112.5; 120.3; 126.9; 128.0; 132.8; 134.0; 135.0; 138.6; 145.3; 145.6; 146.3; 147.9; 148.7; 153.7; 161.2. Масс-спектр,  $m/z$ : 407  $[M+H]^+$ . Найдено, %:

С 64.70; Н 5.34; N 13.42.  $C_{22}H_{22}N_4O_4$ . Вычислено, %: С 65.00; Н 5.47; N 13.79.

**5-(Гидроксиметил)-2-метил-4-{(2-фенил-1H-бензимидазол-1-ил)метил}пиридин-3-ол (10a)**. Смесь 0.4 г (1.6 ммоль) имида **3a** и 0.16 г (1.6 ммоль) бензальдегида (**8a**) в 10 мл EtOH перемешивают при температуре кипения растворителя в течение 4 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают 40 мл EtOH, 20 мл Et<sub>2</sub>O и сушат. Выход 0.18 г (33%), белый порошок, т. пл. 224–226 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1619 (C=N), 3183 (OH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.30 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.26 (2H, д,  $J = 4.1$ , CH<sub>2</sub>); 5.18 (1H, с, OH); 5.58 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 7.08 (1H, т,  $J = 7.2$ , Ph); 7.17 (2H, д, д,  $J = 14.0$ ,  $J = 7.8$ , H Ph); 7.55 (3H, д, д,  $J = 5.1$ ,  $J = 1.8$ , H Ph); 7.65 (1H, д,  $J = 7.9$ , H Ph); 7.82 (2H, д, д,  $J = 6.5$ ,  $J = 3.0$ , H Ph); 7.92 (1H, с, H пиридин); 8.91 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.3; 41.6; 59.2; 111.6; 119.6; 122.1; 122.5; 128.5; 128.9; 129.9; 130.1; 131.4; 134.5; 135.8; 139.9; 143.1; 146.3; 149.9; 154.7. Масс-спектр,  $m/z$ : 346  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 73.45; Н 5.66; N 11.81.  $C_{21}H_{19}N_3O_2$ . Вычислено, %: С 73.01; Н 5.56; N 12.17.

**5-(Гидроксиметил)-2-метил-4-{[2-(4-нитрофенил)-1H-бензимидазол-1-ил]метил}пиридин-3-ол (10b)** получают аналогично методике получения соединения **10a** из 0.28 г (1.1 ммоль) имида **3a** и 0.16 г (1.1 ммоль) 4-нитробензальдегида (**8b**). Выход 0.23 г (54%), белый порошок, т. пл. 243–244 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1347, 1523 (NO<sub>2</sub>), 1610 (C=N), 3098 (OH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.26 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.16 (1H, с, OH); 5.64 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 7.16 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.21 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.32 (1H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 7.71 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.90 (1H, с, H пиридин); 8.09 (2H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 8.37 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 8.88 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.2; 41.6; 59.2; 111.9; 120.0; 122.6; 123.3; 123.9; 128.5; 131.4; 134.3; 136.1; 137.7; 140.1; 143.1; 146.4; 148.3; 149.8; 152.6. Масс-спектр,  $m/z$ : 391  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 65.00; Н 4.92; N 13.96.  $C_{21}H_{18}N_4O_4$ . Вычислено, %: С 64.60; Н 4.66; N 14.35.

**5-(Гидроксиметил)-4-{[2-(4-гидроксифенил)-1H-бензимидазол-1-ил]метил}-2-метилпиридин-3-ол (10c)** получают аналогично методике получения соединения **10a** из 0.31 г (1.2 ммоль) имида **3a** и 0.15 г (1.2 ммоль) 4-гидроксибензальдегида (**8c**). Выход 0.25 г (57%), белый порошок, т. пл. 198–201 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1611 (C=N), 3064 (OH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.19 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.06 (1H, с, OH); 5.54 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 6.92 (2H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.03 (1H, д,  $J = 7.3$ , H Ar); 7.11 (2H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.59 (1H, д,  $J = 7.6$ , H Ar); 7.64 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.92 (1H, с, H пиридин); 9.80 (1H, с, OH); 14.96 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.3; 41.6; 59.1; 111.4; 115.7; 119.2; 121.7; 121.9; 122.1; 122.2; 128.6 (2C); 131.6; 134.6; 135.6; 139.6; 143.0; 146.2; 149.9; 155.0; 159.1. Масс-спектр,  $m/z$ : 362  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 69.71; Н 5.71; N 11.43.  $C_{21}H_{19}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 69.78; Н 5.59; N 11.63.

**5-(Гидроксиметил)-4-{[2-(2-гидроксифенил)-1H-бензимидазол-1-ил]метил}-2-метилпиридин-3-ол (10d)**

получают аналогично методике получения соединения **10a** из 0.12 г (0.5 ммоль) имида **3a** и 0.06 г (0.5 ммоль) 2-гидроксibenзальдегида (**8d**). Выход 0.06 г (35%), белый порошок, т. пл. 247–248 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1613 (C=N), 3052 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.30 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.21 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.11 (1H, с, OH); 5.42 (2H, с, CH<sub>2</sub>O); 6.94 (1H, т, *J* = 7.5, H Ar); 6.98–7.09 (2H, м, H Ar); 7.14 (1H, т, *J* = 7.7, H Ar); 7.29–7.40 (2H, м, H Ar); 7.50 (1H, д, *J* = 7.6, *J* = 1.6, H Ar); 7.62 (1H, д, *J* = 7.9, H Ar); 7.88 (1H, с, H пиридин); 9.05 (1H, с, OH); 10.40 (1H, с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 20.3; 41.4; 59.1; 111.4; 116.5; 117.9; 119.3; 119.5; 121.9; 122.4; 128.6; 131.7; 131.9; 134.7; 135.3; 139.8; 142.9; 146.3; 150.0; 153.2; 156.5. Масс-спектр, *m/z*: 362 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 69.42; H 6.01; N 11.54. C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 69.78; H 5.59; N 11.63.

**1-[(3-((2-Гидроксибензил)метилден)амино)фенил]-амино]-6-метил-1,3-дигидрофуро[3,4-с]пиридин-7-ол (**12**)** получают аналогично методике получения соединения **4** из 0.3 г (1.165 ммоль) фуropyридина **6** и 0.14 г (1.165 ммоль) 2-гидроксibenзальдегида (**8d**). Выход 0.22 г (52%), оранжевый порошок, т. пл. 285–286 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1613 (C=N), 3042 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.13 (1H, д, *J* = 12.1, CH<sub>2</sub>O); 5.25 (1H, д, *J* = 12.1, CH<sub>2</sub>O); 6.62 (1H, с, CH=N); 7.00–7.05 (3H, м, H Ar); 7.27 (1H, с, H Ar); 7.43 (2H, с, H Ar); 7.67 (1H, с, H Ar); 7.75 (1H, с, H Ar); 8.00 (1H, с, H пиридин); 8.99 (1H, с, OCHN); 12.50 (1H, с, OH); 12.95 (1H, с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 19.5; 71.1; 79.7; 112.4; 117.2; 119.8; 120.2; 128.7; 132.3; 133.1; 134.0; 134.2; 135.1; 135.7; 145.7; 146.3; 148.9; 149.6; 160.6; 164.4. Масс-спектр, *m/z*: 362 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 69.71; H 5.71; N 11.43. C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 69.78; H 5.59; N 11.63.

Авторы благодарят Коллективный спектроскопический центр физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН" за техническую поддержку проведенных исследований.

#### Список литературы

- Korytnyk, W.; Ahrens, H.; Angelino, N. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5415.
- Greb, M.; Hartung, J.; Koehler, F.; Špehar, K.; Kluge, R.; Csuk, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *18*, 3799.
- Metzler, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 485.
- Yu, D.; Xiaoxia, H.; Xiaoli, S.; Zhiling, Z. *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* **2010**, *15*, 165.
- Kumar, D.; Gupta, P. K.; Syamal, A. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 247.
- Böttcher, A.; Takeuchi, T.; Hardcastle, K. I.; Meade, T. J.; Gray, H. B.; Cwikel, D.; Kapon, M.; Dori, Z. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2498.
- Hodnett, E. M.; Mooney, P. D. *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 786.
- Lamour, E.; Routier, S.; Bernier, J. L.; Catteau, J. P.; Bailly, C.; Vezin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1862.
- Sadeghi, S.; Gafarzadeh, A.; Naeimi, H. *J. Anal. Chem.* **2006**, *61*, 677.
- Cupta, K. C.; Sutar, A. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 64.
- Naskar, S.; Naskar, S.; Butcher, R. J.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 404.
- Matsushima, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, *16*, 2143.
- Iwanami, M.; Numata, T.; Murakami, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 161.
- Back, D. F.; Manzoni de Oliveira, G.; Schulz Lang, E.; Vargas, J. P. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2551.
- Pisk, J.; Prugovečki, B.; Jednačak, T.; Novak, P.; Vrdoljak, V. *Polyhedron* **2017**, *127*, 337.
- Mandal, S.; Sikdar, Y.; Sanyal, R.; Gowami, S. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1128*, 471.
- Strianese, M.; Milione, S.; Bertolasi, V.; Pellicchia, C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11778.
- Maurya, M. R.; Saini, P.; Kumar, A.; Costa Pessoa, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4846.
- Naskar, S.; Naskar, S.; Figgie, H. M.; Sheldrick, W. S.; Chattopadhyay, S. K. *Polyhedron* **2010**, *29*, 493.
- Beyramabadi, S. A.; Morsali, A.; Vahidi, S. H.; Khoskholgh, M. J.; Esmaili, A. A. *J. Struct. Chem.* **2012**, *53*, 460.
- Maurya, M. R.; Singh, B.; Adão, P.; Avecilla, F.; Costa Pessoa, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *36*, 5720.
- Peruzzo, V.; Tamburini, S.; Vigato, P. A. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 151.
- Beyramabadi, S. A.; Morsali, A.; Khoskholgh, M. J.; Esmaili, A. A. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *83*, 467.
- Kibardina, L. K.; Trifonov, A. V.; Pudovik, E. M.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 514 [*Журн. общ. химии* **2015**, *85*, 345.]
- Hasegawa, E.; Ohta, T.; Tsuji, S.; Mori, K.; Uchida, K.; Miura, T.; Ikoma, T.; Tayama, E.; Iwamoto, H.; Takizawa, S.; Murata, S. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5494.
- Hasegawa, E.; Seida, T.; Chiba, N.; Takahashi, T.; Ikeda, H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9632.
- Lei, Y.; Ouyang, J.; Zhang, Y.; Ding, M. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 2413.
- Latif, N.; Mishriky, N.; Assad, F. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 73.