

Синтез 5-хлор-7-азаиндолов по реакции Фишера

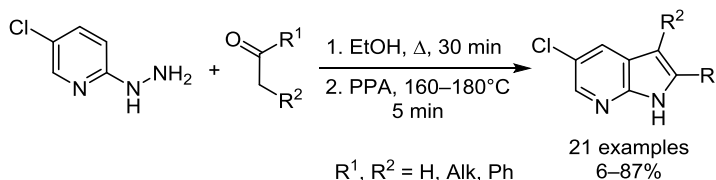
Роман С. Алексеев^{1*}, Сабина Р. Амирова², Владимир И. Теренин¹

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

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

Поступило 3.11.2016

Принято 22.12.2016



Предложен простой и эффективный метод синтеза ранее неизвестных гетероциклических структур, содержащих 5-хлор-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридиновый фрагмент, по реакции Фишера в полифосфорной кислоте. С помощью данного метода можно синтезировать 3- и 2,3-дизамещенные 5-хлор-7-азаиндолы с алкильными и арильными заместителями.

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

1*H*-Пирроло[2,3-*b*]пиридин, более известный как 7-азаиндол, и его производные обладают рядом необычных физико-химических свойств и широким спектром биологической активности,¹ благодаря чему рассматриваются исследователями в качестве перспективных структурных фрагментов, которые могут найти широкое применение в фармацевтике и медицинской химии,² в синтезе природных соединений (алкалоидов вариолинового ряда), а также могут служить ключевыми синтетическими интермедиатами при получении ряда важных соединений.¹ Наличие одного атома азота в π-электронодефицитном шестичленном пиридиновом цикле, а другого атома азота в π-электроноизбыточном пиррольном цикле в молекуле 7-азаиндола является причиной его особых свойств и делает его отличным биоизостерным аналогом индола и пурина.

Особое значение имеют галогензамещенные 7-азаиндолы, которые являются важными прекурсорами в синтезе и функционализации биологически активных соединений и потенциальных лекарственных средств с помощью реакций кросс-сочетания,^{1c} поэтому разработка эффективных способов получения галогенсодержащих 7-азаиндолов представляет актуальную область исследований. В частности, 5-хлор-7-азаиндольный фрагмент встречается в ряде соединений, проявляющих антибактериальное действие,³ а также являющихся

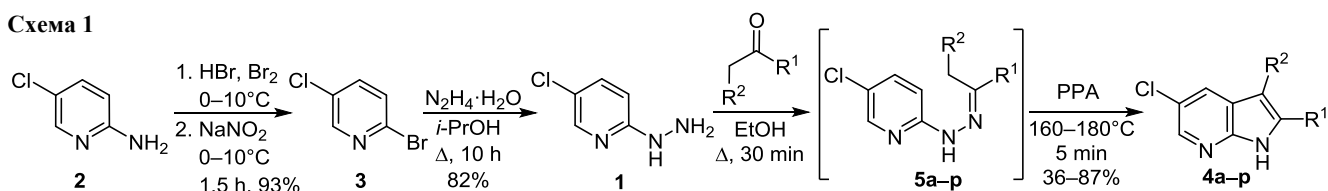
ингибиторами киназ Aurora A⁴ и B,⁵ играющих особую роль в митозе.

Известно большое количество методов синтеза 7-азаиндолов, которые подробно рассмотрены в ряде обзоров,^{1a–d,6} однако для синтеза 5-хлор-7-азаиндолов на данный момент используется ограниченное число синтетических подходов, заключающихся в аннелировании пиррольного цикла к готовому пиридиновому производному с помощью катализируемых палладием реакций^{3–5} либо в модификации синтеза Маделюнга.⁷ В данной работе реакция Фишера, известная с 1883 г. и широко применяемая для синтеза индолов, была успешно использована для синтеза ранее неизвестных гетероциклических систем, содержащих 5-хлор-7-азаиндольный фрагмент, в полифосфорной кислоте (PPA) при 160–180 °С, в условиях использованных ранее нами для синтеза 5-бром- и 5-незамещенных 7-азаиндольных производных.⁸

Основная цель данной работы – это расширение области применения реакции Фишера на синтез 5-хлор-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридинов, изучение влияния природы и структуры кетонов, а также атома хлора в положении 5 пиридинового цикла на направление циклизации и выход конечного азаиндола.

Исходный 2-гидразино-5-хлорпиридин (**1**) был получен на основе коммерчески доступного и недорогого

Схема 1



2-амино-5-хлорпиридина (**2**) по стандартной схеме, которая предполагает замещение аминогруппы на атом брома посредством диазотирования с образованием 2-бром-5-хлорпиридина (**3**) и последующее нуклеофильное замещение атома брома на гидразинную группу (схема 1).

Конечные 5-хлор-7-азаиндолы **4a–p** были синтезированы циклизацией соответствующих гидразонов **5a–p** в PPA при 160–180 °С в течение 5 мин (схема 1, табл. 1). Гидразоны **5a–p** были предварительно получены кипячением гидразина **1** с 1 экв. карбонильного соединения;

гидразоны **5a–p** использовались в дальнейших превращениях без выделения и дополнительной очистки. Образование гидразонов **5a–p** подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

В случае циклических кетонов максимальные выходы характерны для циклогексанона, его 4-замещенных и бензаннелированных производных (азаиндолы **4a–c, f, g**), а минимальные – для циклопентанона и его бензаннелированного производного (соединения **4e, h**); выход семичленного производного **4d** – средний (табл. 1). Ранее аналогичную зависимость выхода

Таблица 1. Структура и выходы 5-хлор-7-азаиндолы **4a–p**

Кетон	Продукт	Выход*, %	Кетон	Продукт	Выход*, %
		76			64
		72			67
		81			36
		58			41
		46			62
		78			87
		62			72
		45**			55

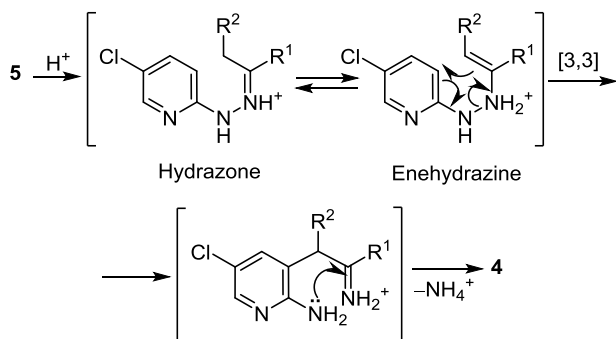
* Выходы приведены в расчете на исходный гидразин **1**.

** Реакцию проводят при 180–200 °С.

целевого азаиндола от размера цикла исходного циклического кетона мы наблюдали в случае 5-незамещенных 7-азаиндолов,^{8b} которая напрямую определяется механизмом реакции Фишера (схема 2) и коррелирует со склонностью исходных кетонов к енолизации.

Для протекания циклизации по Фишеру, ключевой стадией которой является [3,3]-сигматропный сдвиг, необходимым условием является образование из гидразона енгидразинной формы, катализируемое кислотой (схема 2). Поэтому чем легче происходит образование енгидразинной формы, тем полнее протекает индолизация и можно ожидать более высоких выходов целевых 7-азаиндолов. Полученные результаты позволяют провести корреляцию между выходом целевого 7-азаиндола и содержанием енольной формы в исходном кетоне: для кетонов с большим содержанием енольной формы выходы соответствующих 7-азаиндолов **4** оказываются выше. Для циклогексанона содержание енольной формы в кислых растворах относительно высокое (1.18%), тогда как для циклопентанона этот показатель минимален (0.09%), а содержание енольной формы в циклогептаноне среднее (0.56%).⁹

Схема 2



Наличие алкильных заместителей в циклогексаноне незначительно и неоднозначно сказывается на выходах конечных 5-хлор-7-азаиндольных производных, что связано с их различной растворимостью при выделении и очистке. Кроме того, получение азаиндола **4h** из α -инданона необходимо осуществлять при повышенной температуре (180–200 °C), так как при 160–180 °C из реакционной смеси был выделен исходный гидразон **5h** с выходом 93%.

В случае ациклических кетонов выходы целевых 5-хлор-7-азаиндолов **4i–p** несколько ниже, чем в случае шестичленных циклических кетонов, что связано с меньшей способностью нециклических кетонов к енолизации (табл. 1). Выходы будут выше и в тех случаях, когда образование енгидразина стабилизировано за счет сопряжения с бензольным циклом, например в случае 1-фенилбутан-2-она 7-азаиндол **4n** образуется с выходом 87%. Направление циклизации также зависит от строения кетона: образование енгидразинной формы (как и енолизация в исходном кетоне) протекает по заместителю, отличному от метильной группы, а если существуют два направления

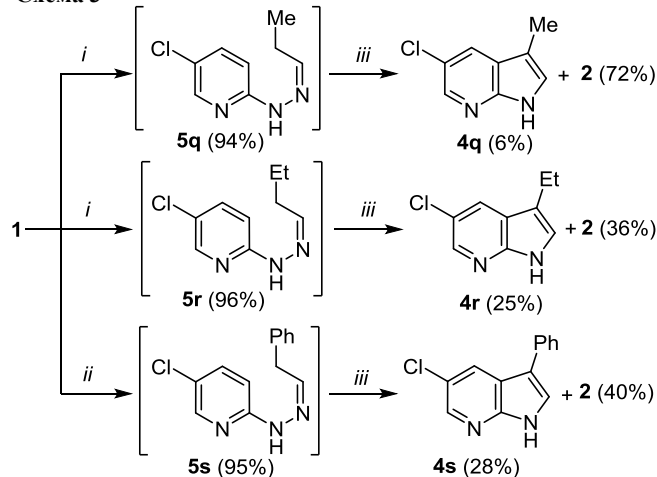
циклизации, то реализуется термодинамически более выгодное (соединение **4n**).

Стоит обратить внимание на влияние атома хлора в пиридиновом цикле на выходы целевых азаиндолов **4a–p**. Для циклических кетонов выходы 5-хлорпроизводных **4a–h** (45–81%) оказались несколько выше, чем для незамещенных 7-азаиндолов (30–76%),^{8b} тогда как в случае ациклических кетонов **4i–p** (выходы 36–87%) и 5-бром-7-азаиндольных производных (выходы 38–86%)^{8a} они практически идентичны.

Ранее нами было установлено, что 2-пиридил-гидразоны метилкетонов (ацетон, ацетофенон и т. п.) не циклизуются в указанных условиях (PPA, 160–180 °C, 5 мин) с образованием 2-замещенных 7-азаиндолов,⁸ поэтому мы решили изучить возможность использования альдегидов в качестве карбонильного соединения с целью синтеза 3-замещенных 5-хлор-7-азаиндолов **4q–s**.

При использовании пропаналя в качестве карбонильного соединения основным продуктом реакции оказался 5-хлорпиридин-2-амин (**2**) (72%), тогда как выход 3-метил-5-хлор-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридина (**4q**) составил только 6% (схема 3). В случае масляного альдегида выход 3-этилпроизводного **4r** увеличился до 25%. В случае фенилуксусного альдегида, для которого образование енгидразинной формы гидразона **5s** облегчено за счет сопряжения с бензольным циклом, выход 3-фенил-5-хлор-7-азаиндола (**4s**) оказался выше (28%), однако основным продуктом реакции остался 2-аминопиридин **2** (40%), образующийся в результате разрыва связи N–N в исходном гидразоне **5** в термических условиях.

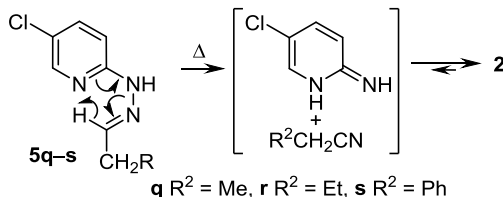
Схема 3



i: R²CH₂CHO (R² = Me or Et), MeOH, Δ, 30 min

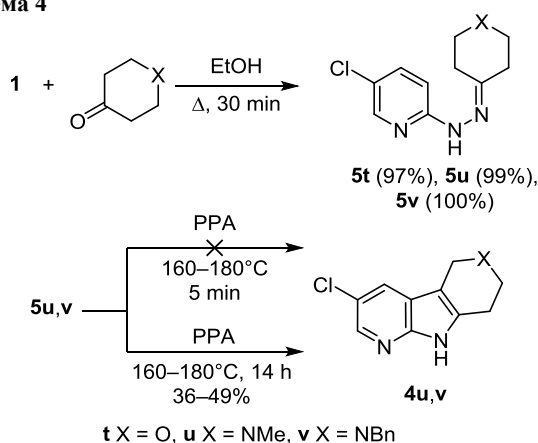
ii: PhCH₂CH(OEt)₂, MeOH, HCl (concd), Δ, 2 h

iii: PPA, 160–180 °C, 5 min



При использовании насыщенных гетероциклических кетонов (тетрагидропиран-4-она и *N*-алкилпиперидин-4-онов) для получения трициклических 7-азаиндольных производные **4t–v** 5 мин было недостаточно (схема 4). В случае пиранона в условиях проведения циклизации гидразона **5t** происходит осмоление, что можно объяснить неустойчивостью тетрагидропиранового цикла в кислой среде при 160–180 °С, тогда как в случае *N*-метилпиперидинона был выделен гидразон **5u** с выходом 91%.

Схема 4

Таблица 2. Зависимость соотношения продуктов реакции Фишера в случае гидразона **5u** от времени реакции

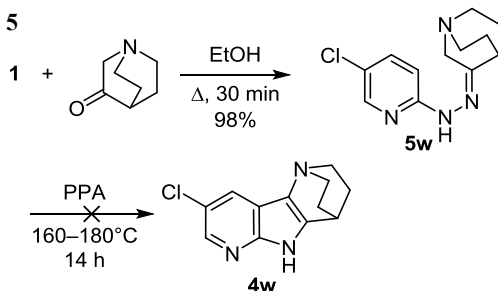
Время реакции	Соотношение продуктов реакции*, %
5 мин	5u (100)
3 ч	4u (24), 2 (24), 5u (52)
10 ч	4u (22), 2 (51), 5u (27)
14 ч	4u (40), 2 (60)

* Рассчитано по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

Увеличение времени реакции в случае соединения **5u** способствует протеканию реакции Фишера с образованием целевого аза-γ-карболина **4u**, однако основным продуктом превращения при этом становится 2-амино-5-хлорпиридин (**2**) (табл. 2). При проведении циклизации в течение 14 ч гидразоны **5u, v** в реакционной смеси не обнаруживаются, а соответствующие пиридо-[3',4':4,5]пирроло[2,3-*b*]пиридины **4u, v** были выделены с выходами 36 и 49% соответственно.

В случае хинуклидин-3-она в качестве карбонильного соединения вместо ожидаемого тетрациклического производного **4w** (схема 5) был выделен гидразон **5w** с выходом 86% даже при проведении циклизации в

Схема 5



течение 14 ч, что может быть связано со стерическими препятствиями при образовании энгидразинной формы для мостикового кетона.

Таким образом, нами предложен удобный препаративный метод синтеза ряда гетероциклических структур, содержащих 5-хлор-1*H*-пирроло[2,3-*b*]пиридиновый фрагмент, по реакции Фишера в PPA. Показано, что введение атома хлора в пиридиновый цикл способствует увеличению выходов целевых 5-хлор-7-азаиндолов по сравнению с незамещенным 2-пиридилгидразином. В качестве карбонильного компонента могут быть использованы как алифатические и жирноароматические кетоны, так и альдегиды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ряду как кетонов, так и альдегидов наблюдается следующая эмпирическая закономерность: чем больше содержание енольной формы в исходном карбонильном соединении, тем легче полученный из него гидразон превращается в соответствующий 7-азаиндол по реакции Фишера при прочих равных условиях.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре IR200 ThermoNicolet в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно), стандарт – сигналы остаточных протонов растворителя (для ядер ¹H: CDCl₃ – 7.27 м. д. и DMCO-*d*₆ – 2.51 м. д.; для ядер ¹³C: CDCl₃ – 77.1 м. д., DMCO-*d*₆ – 39.5 м. д. и ацетон-*d*₆ – 29.8 м. д.). Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT ITD-700 (ионизация ЭУ, 70 эВ), диапазон масс *m/z* 45–400. Элементный анализ выполнен на EURO EA CHNS-анализаторе. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках с силикагелем Merck 60 F₂₅₄, элюент EtOAc–CHCl₃, 1:1. В работе использованы коммерчески доступные реагенты производства Реахим, Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, Merck, Alfa Aesar, Lancaster и Fisher Scientific.

2-Бром-5-хлорпиридин (3). К раствору 25.6 г (0.2 моль) 2-амино-5-хлорпиридина (**2**) в 100 мл (1.2 моль) 48% HBr добавляют 26 мл (0.52 моль) Br₂, поддерживая температуру <10 °С. Далее в течение 1 ч при той же температуре добавляют раствор 32.4 г (0.47 моль) NaNO₂ в 50 мл H₂O. По окончании добавления реакционную смесь перемешивают еще в течение 30 мин и затем добавляют к нему раствор 74.6 г (1.86 моль) NaOH в 100 мл H₂O с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20–25 °С. Полученный осадок отфильтровывают, промывают насыщенным раствором NaHSO₃ (~5 мл), несколько раз ледяной водой (3 × 30 мл) и высушивают на воздухе. Выход 35.6 г (93%), бежевый порошок, т. пл. 67–68 °С (гексан) (т. пл. 68–69 °С¹⁰). *R*_f 0.4 (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.44 (1H, д, *J* = 8.4, H-3); 7.54 (1H, д, *J* = 8.4, *J* = 2.6, H-4); 8.35 (1H, д, *J* = 2.6, H-6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 128.7; 131.5; 138.1; 139.2; 148.6.

2-Гидразино-5-хлорпиридин (1). К 22.43 г (0.117 моль) 2-бром-5-хлорпиридина (**3**) добавляют 45 мл (0.9 моль) гидразингидрата, 45 мл *i*-PrOH и кипятят в течение 10 ч. Растворитель упаривают в вакууме, полученный остаток суспендируют в 50 мл H₂O, отфильтровывают и промывают ледяной водой (2 × 20 мл), высушивают на воздухе. Выход 13.78 г (82%), белые кристаллы, т. пл. 124–125 °С (MeOH) (т. пл. 123–125 °С (бензол)¹¹). R_f 0.45 (EtOAc–CHCl₃, 1:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.81 (2H, уш. с, NH₂); 5.88 (1H, уш. с, NH); 6.71 (1H, д, *J* = 8.8, H-3); 7.45 (1H, д, *J* = 8.8, *J* = 2.3, H-4); 8.07 (1H, д, *J* = 2.3, H-6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ м. д.: 107.3; 118.9; 135.9; 144.4; 158.8.

Получение 5-хлор-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридинов 4а-р (общая методика). К раствору 0.574 г (4.0 ммоль) гидразина **1** в 5 мл EtOH добавляют раствор 4.0 ммоль соответствующего кетона в 7 мл EtOH и кипятят в течение 30 мин. Отгоняют растворитель до постоянной массы, получая соответствующий гидразон **5а-р**. К полученному остатку добавляют 5 г PPA,¹² нагревают при перемешивании до 160 °С (начинается экзотермическая реакция) и выдерживают реакционную смесь при 160–180 °С до прекращения вспенивания (~5 мин). По охлаждению до ~40 °С реакционную смесь суспендируют в 30 мл H₂O, охлаждают до 0–5 °С и подщелачивают 25% NH₃ в H₂O до pH 9–10. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяной H₂O (2 × 5 мл), MeOH (1 мл, охлажденный до 0 °С) и высушивают на воздухе, после чего перекристаллизовывают. Если выпадает масло, то реакционную смесь экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл), экстракт сушат (Na₂SO₄) и упаривают досуха. Полученный остаток перекристаллизовывают из MeOH или EtOAc.

3-Хлор-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо[2,3-*b*]индол (4а). Выход 0.631 г (76%), светло-кремовый порошок, т. пл. 218–219 °С (MeOH) (т. пл. 215–216 °С¹¹). R_f 0.4 (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3141, 3055, 2942, 2856, 1577, 1486, 1411, 1285, 1080, 1001, 914, 873, 768. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.77–1.87 (4H, м, 6,7-CH₂); 2.60 (2H, т, *J* = 5.7, 5-CH₂); 2.71 (2H, т, *J* = 5.7, 8-CH₂); 7.82 (1H, д, *J* = 2.3, H-4); 8.05 (1H, д, *J* = 2.3, H-2); 11.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 20.2; 22.4; 22.6; 22.7; 107.0; 120.6; 121.6; 124.1; 137.9; 138.8; 146.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 208 [M(³⁷Cl)]⁺ (13), 206 [M(³⁵Cl)]⁺ (37), 180 (32), 178 (100), 137 (13), 39 (11), 28 (17). Найдено, %: С 63.81; Н 5.49; N 13.47. C₁₁H₁₁ClN₂. Вычислено, %: С 63.93; Н 5.36; N 13.55.

6-Метил-3-хлор-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо[2,3-*b*]индол (4б). Выход 0.635 г (72%), бежевые кристаллы, т. пл. 195–196 °С (MeOH). R_f 0.45 (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3145, 3057, 2948, 2923, 2867, 1576, 1493, 1408, 1287, 1086, 986, 875, 699. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, д, *J* = 6.6, CH₃); 1.42–1.52 (1H, м, 7-CH_B); 1.85–1.92 (2H, м, 6-CH, 7-CH_A); 2.12–2.18 (1H, м, 5-CH_B); 2.71–2.75 (3H, м, 5-CH_A, 8-CH₂); 7.80 (1H, д, *J* = 2.2, H-4); 8.04 (1H, д, *J* = 2.2, H-2); 11.43 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 21.5; 22.3; 28.5; 28.8; 30.5; 106.8; 120.5; 121.6; 124.0; 137.6;

138.7; 147.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 222 [M(³⁷Cl)]⁺ (11), 220 [M(³⁵Cl)]⁺ (34), 180 (33), 178 (100), 137 (12). Найдено, %: С 65.40; Н 5.81; N 12.63. C₁₂H₁₃ClN₂. Вычислено, %: С 65.31; Н 5.94; N 12.69.

6-трет-Бутил-3-хлор-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо[2,3-*b*]индол (4с). Выход 0.851 г (81%), белые кристаллы, т. пл. 210–211 °С (MeOH). R_f 0.3 (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3149, 3049, 2947, 2865, 1578, 1469, 1410, 1362, 1083, 870, 764, 674. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.33–1.48 (2H, м, 7-CH₂); 2.02–2.06 (1H, м, 6-CH); 2.23–2.30 (1H, м, 5-CH_B); 2.63–2.80 (3H, м, 5-CH_A, 8-CH₂); 7.83 (1H, д, *J* = 2.0, H-4); 8.03 (1H, д, *J* = 2.0, H-2); 11.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 21.5; 23.6; 24.0; 27.3 (3С); 32.3; 44.5; 107.3; 120.8; 121.5; 124.0; 137.8; 138.7; 147.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 264 [M(³⁷Cl)]⁺ (23), 262 [M(³⁵Cl)]⁺ (65), 205 (18), 180 (306), 178 (100), 57 (15), 41 (19). Найдено, %: С 68.49; Н 7.40; N 10.70. C₁₅H₁₉ClN₂. Вычислено, %: С 68.56; Н 7.29; N 10.66.

3-Хлор-5,6,7,8,9,10-гексагидроциклопента[4,5]пирроло[2,3-*b*]пиридин (4д). Выход 0.512 г (58%), светло-серые кристаллы, т. пл. 187–188 °С (MeOH). R_f 0.5 (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3139, 3055, 2922, 2849, 1576, 1493, 1406, 1274, 1079, 984, 874, 769. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.64–1.72 (4H, м, 7,8-CH₂); 1.81–1.86 (2H, м, 6-CH₂); 2.71 (2H, т, *J* = 5.6, 5-CH₂); 2.84 (2H, т, *J* = 5.6, 9-CH₂); 7.88 (1H, д, *J* = 2.2, H-4); 8.03 (1H, д, *J* = 2.2, H-2); 11.48 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 24.0; 26.8; 28.3; 28.4; 31.2; 110.7; 121.7; 121.9; 124.0; 138.6; 141.6; 145.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 222 [M(³⁷Cl)]⁺ (30), 221 (29), 220 [M(³⁵Cl)]⁺ (88), 219 (54), 193 (34), 191 (100), 178 (48), 165 (31), 156 (18), 137 (13), 102 (12), 41 (20), 29 (20), 27 (21). Найдено, %: С 65.25; Н 5.91; N 12.61. C₁₂H₁₃ClN₂. Вычислено, %: С 65.31; Н 5.94; N 12.69.

3-Хлор-5,6,7,8-тетрагидроциклопента[4,5]пирроло[2,3-*b*]пиридин (4е). Выход 0.354 г (46%), светло-коричневый порошок, т. пл. 136–137 °С (MeOH). R_f 0.4 (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3132, 3043, 2960, 2937, 2853, 1573, 1415, 1282, 1107, 1067, 971, 871, 767. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.42 (2H, кв, *J* = 7.2, 6-CH₂); 2.74 (2H, т, *J* = 7.2, 5-CH₂); 2.87 (2H, т, *J* = 7.2, 7-CH₂); 7.81 (1H, д, *J* = 2.3, H-4); 8.03 (1H, д, *J* = 2.3, H-2); 11.64 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 24.2; 25.7; 27.2; 115.3; 117.8; 122.0; 124.4; 138.1; 147.2; 150.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 194 [M(³⁷Cl)]⁺ (36), 193 (47), 192 [M(³⁵Cl)]⁺ (100), 191 (99), 167 (12), 165 (35), 156 (19), 128 (10), 102 (11), 75 (11), 28 (42). Найдено, %: С 62.47; Н 4.59; N 14.46. C₁₀H₉ClN₂. Вычислено, %: С 62.35; Н 4.71; N 14.54.

8-Хлор-6,11-дигидро-5H-бензо[*g*]пиридо[2,3-*b*]индол (4ф). Выход 0.794 г (78%), бежевые кристаллы, т. пл. 195–196 °С (MeOH). R_f 0.65 (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3156, 3126, 3060, 2932, 2844, 1576, 1473, 1446, 1289, 1082, 946, 869, 758. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.89 (2H, т, *J* = 7.7, 5(6)-CH₂); 3.00 (2H, т, *J* = 7.7, 6(5)-CH₂); 7.23 (1H, т, *J* = 7.4, H-3); 7.30–7.34 (2H, м, H-2,4); 7.76 (1H, д, *J* = 7.6, H-1); 8.04 (1H, д, *J* = 2.3, H-7); 8.16 (1H, д, *J* = 2.3, H-9); 12.27 (1H, уш. с,

НН). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 18.7; 28.5; 108.9; 120.2; 121.9; 122.5; 125.4; 126.8; 127.7; 127.9; 128.4; 135.5; 136.4; 140.4; 147.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (29), 255 (45), 254 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (94), 253 (100), 218 (50), 190 (16), 163 (7), 127 (9), 109 (7), 28 (12). Найдено, %: С 70.68; Н 4.42; N 11.07. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 70.73; Н 4.35; N 11.00.

10-Хлор-6,7-дигидро-5Н-бензо[е]пиридо[2,3-*b*]индол (4g). Выход 0.631 г (62%), желто-коричневый порошок, т. пл. 220–221 °С (бензол). R_f 0.4 (CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3106, 3035, 2938, 2831, 1507, 1479, 1415, 1271, 977, 892, 757. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.97–3.03 (4H, м, 5,6-CH₂); 7.08 (1H, т, J = 7.4, Н-3); 7.24–7.28 (2H, м, Н-2,4); 7.76 (1H, д, J = 7.3, Н-1); 8.18 (1H, д, J = 2.2, Н-11); 8.41 (1H, д, J = 2.2, Н-9); 12.12 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 21.5; 28.2; 107.3; 117.5; 122.1; 123.1; 124.6; 125.6; 127.0; 128.1; 132.1; 132.9; 139.5; 141.0; 147.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (29), 255 (30), 254 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (100), 253 (50), 218 (49), 190 (18), 163 (9), 127 (9), 109 (8), 28 (17). Найдено, %: С 70.84; Н 4.24; N 10.96. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 70.73; Н 4.35; N 11.00.

3-Хлор-5,10-дигидроиндено[2',1':4,5]пирроло[2,3-*b*]пиридин (4h). Выход 0.433 г (45%), темно-серые кристаллы, т. пл. 194–195 °С (бензол). R_f 0.5 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3108, 3055, 2929, 1569, 1453, 1279, 1073, 944, 759, 721. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.75 (2H, с, 5-CH₂); 7.30 (1H, д, J = 7.2, Н-7); 7.40 (1H, д, J = 7.2, Н-8); 7.61 (1H, д, J = 7.2, Н-6); 7.67 (1H, д, J = 7.2, Н-9); 8.09 (1H, с, Н-4); 8.16 (1H, с, Н-2); 12.43 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 30.8; 117.5; 118.4; 119.2; 123.2; 125.7; 126.0; 126.3; 127.3; 134.6; 139.8; 146.1; 147.6; 151.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (349), 241 (33), 240 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (100), 239 (53), 205 (39), 177 (17), 151 (11), 128 (10), 102 (15), 75 (14). Найдено, %: С 70.01; Н 3.62; N 11.57. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 69.86; Н 3.77; N 11.64.

2,3-Диметил-5-хлор-1Н-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4i). Выход 0.462 г (64%), серые кристаллы, т. пл. 204–205 °С (MeOH). R_f 0.7 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3138, 3039, 2928, 2855, 1578, 1492, 1401, 1286, 921, 874. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.14 (3H, с, 3-CH₃); 2.33 (3H, с, 2-CH₃); 7.86 (1H, д, J = 1.8, Н-4); 8.04 (1H, д, J = 1.8, Н-6); 11.43 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.7; 11.0; 103.7; 121.6; 122.0; 123.6; 134.2; 138.6; 146.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 182 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (32), 181 (45), 180 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (98), 179 (100), 167 (19), 165 (2), 144 (7), 138 (6), 102 (8), 51 (7), 28 (13). Найдено, %: С 59.93; Н 4.89; N 15.47. $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 59.84; Н 5.02; N 15.51.

2-Метил-3-пропил-5-хлор-1Н-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4j). Выход 0.559 г (67%), бежевые кристаллы, т. пл. 124–125 °С (гексан). R_f 0.55 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3146, 3050, 2956, 2930, 2866, 1576, 1494, 1409, 1388, 1289, 1078, 954, 874. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (3H, т, J = 7.3, 3-CH₃); 1.63 (2H, секст, J = 7.3, CH₂CH₃); 2.45 (3H, с, 2-CH₃); 2.63 (2H, т, J = 7.3, CH₂CH₂CH₃); 7.76 (1H, д, J = 2.1, Н-4); 8.13 (1H, д, J = 2.1, Н-6); 10.55 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃),

δ , м. д.: 12.0; 14.0; 23.9; 25.9; 110.4; 122.7; 122.9; 125.5; 134.3; 138.9; 146.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 210 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (7), 208 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (21), 181 (32), 179 (100), 144 (10), 102 (4). Найдено, %: С 63.40; Н 6.15; N 13.39. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 63.31; Н 6.28; N 13.42.

3-Изопропил-2-метил-5-хлор-1Н-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4k). Выход 0.302 г (36%), кристаллы кремового цвета; т. пл. 172–173 °С (гексан), R_f 0.4 (CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3136, 3040, 2959, 2926, 2866, 2751, 1570, 1491, 1466, 1407, 1387, 1279, 1069, 950, 869, 748. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (6H, д, J = 7.1, CH(CH₃)₂); 2.46 (3H, с, 2-CH₃); 3.14 (1H, септ, J = 7.1, CH(CH₃)₂); 8.12 (1H, д, J = 2.1, Н-4); 8.13 (1H, д, J = 2.1, Н-6); 10.55 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 12.3; 23.2 (2C); 25.8; 103.4; 121.1; 122.6; 126.6; 132.8; 138.7; 146.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 210 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (8), 208 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (26), 195 (31), 193 (100), 178 (6), 158 (14), 27 (10). Найдено, %: С 63.25; Н 6.43; N 13.32. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 63.31; Н 6.28; N 13.42.

3-Бензил-2-метил-5-хлор-1Н-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4l). Выход 0.421 г (41%), бежевый порошок, т. пл. 194–195 °С (MeOH). R_f 0.65 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3133, 3019, 2921, 2861, 1577, 1483, 1388, 1277, 914, 877, 698. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.40 (3H, с, CH₃); 3.98 (2H, с, CH₂); 7.12–7.16 (1H, м, Н-4 Ph); 7.21–7.27 (4H, м, Н-2,3,5,6 Ph); 7.76 (1H, д, J = 2.1, Н-4); 8.05 (1H, д, J = 2.1, Н-6); 11.62 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 11.4; 29.1; 108.3; 121.5; 121.7; 124.4; 125.7; 128.1 (2C); 128.3 (2C); 135.6; 138.9; 141.3; 146.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (33), 256 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (100), 243 (11), 241 (41), 181 (25), 179 (85), 151 (6), 102 (6), 77 (11), 51 (14). Найдено, %: С 70.26; Н 5.15; N 10.80. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 70.18; Н 5.10; N 10.91.

3-Метил-5-хлор-2-этил-1Н-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4m). Выход 0.483 г (62%), светло-кремовые кристаллы, т. пл. 154–155 °С (гексан). R_f 0.8 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3159, 3060, 2970, 2857, 1577, 1495, 1410, 1280, 1092, 925, 874. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.22 (3H, т, J = 7.6, CH₂CH₃); 2.15 (3H, с, 3-CH₃); 2.70 (2H, к, J = 7.6, CH₂CH₃); 7.90 (1H, д, J = 2.2, Н-4); 8.06 (1H, д, J = 2.2, Н-6); 11.47 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.8; 13.8; 18.9; 103.2; 121.6; 122.2; 124.4; 138.9; 140.6; 146.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 196 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (17), 194 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (57), 181 (32), 179 (100), 165 (14), 144 (13), 102 (10), 89 (7), 75 (9), 26 (22). Найдено, %: С 61.62; Н 5.77; N 14.37. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 61.70; Н 5.70; N 14.39.

3-Фенил-5-хлор-2-этил-1Н-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4n). Выход 0.893 г (87%), желтоватые кристаллы, т. пл. 194–195 °С (MeOH). R_f 0.55 (CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3139, 3033, 2974, 2934, 2874, 1600, 1504, 1452, 1407, 1280, 1082, 972, 940, 879, 760, 706, 682. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.30 (3H, т, J = 7.4, CH₃); 2.85 (2H, к, J = 7.4, CH₂); 7.33 (1H, т, J = 7.6, Н-4 Ph); 7.36–7.50 (4H, м, Н-2,3,5,6 Ph); 7.86 (1H, д, J = 1.7, Н-4); 8.18 (1H, д, J = 1.7, Н-6); 12.01 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 14.1; 19.4; 110.4; 120.3; 122.7; 124.8; 126.2; 128.3 (2C); 128.9 (2C); 133.7; 139.9;

141.2; 146.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 [$M(^{37}\text{Cl})^+$ (35), 256 [$M(^{35}\text{Cl})^+$ (100), 243 (22), 241 (74), 206 (65), 205 (44), 179 (11), 164 (8), 151 (8), 102 (7), 77 (8). Найдено, %: С 70.27; Н 4.99; N 10.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 70.18; Н 5.10; N 10.91.

2-Пропил-5-хлор-3-этил-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4о). Выход 0.642 г (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 109–110 °С (гексан). R_f 0.65 (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3142, 3049, 2957, 2927, 2868, 1576, 1492, 1452, 1408, 1289, 1251, 1103, 1055, 945, 875, 772. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.90 (3H, т, $J = 7.3$, 2- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.14 (3H, т, $J = 7.4$, 3- CH_2CH_3); 1.66 (2H, секст, $J = 7.3$, 2- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.60–2.68 (4H, м, 3- CH_2CH_3 , 2- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7.90 (1H, д, $J = 1.7$, H-4); 8.05 (1H, д, $J = 1.7$, H-6); 11.44 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.6; 15.8; 16.5; 22.5; 27.4; 110.9; 121.1; 121.5; 124.5; 138.5; 138.9; 146.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 224 [$M(^{37}\text{Cl})^+$ (16), 222 [$M(^{35}\text{Cl})^+$ (51), 209 (32), 207 (100), 195 (19), 193 (60), 178 (29), 165 (13), 137 (12), 117 (8), 102 (8), 89 (7), 29 (62). Найдено, %: С 64.79; Н 6.68; N 12.61. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 64.71; Н 6.79; N 12.58.

3-Метил-2-фенил-5-хлор-1H-пирроло[2,3-*b*]пиридин (4р). Выход 0.534 г (55%), серые кристаллы, т. пл. 220–221 °С (MeOH). R_f 0.5 (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3128, 3032, 2941, 2858, 2763, 1575, 1477, 1443, 1400, 1368, 1278, 1098, 926, 880, 761, 700. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.40 (3H, с, CH_3); 7.42 (1H, т, $J = 7.3$, H-4 Ph); 7.53 (2H, т, $J = 7.3$, H-3,5 Ph); 7.71 (2H, д, $J = 7.3$, H-2,6 Ph); 8.09 (1H, д, $J = 2.0$, H-4); 8.19 (1H, д, $J = 2.0$, H-6); 12.00 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 9.6; 105.6; 122.1; 122.7; 125.7; 127.9; 128.0 (2C); 128.7 (2C); 131.8; 136.4; 140.7; 146.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 [$M(^{37}\text{Cl})^+$ (33), 242 [$M(^{35}\text{Cl})^+$ (100), 206 (15), 205 (21), 165 (29), 102 (11), 77 (13). Найдено, %: С 69.34; Н 4.69; N 11.42. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 69.28; Н 4.57; N 11.54.

Для промежуточных гидразонов **5a–w** были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Твердые гидразоны **5c–f, h, l, q–w** выделены в свободном виде, для них приведены основные физико-химические и спектральные характеристики.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон циклогексана (5a). Выход 0.892 г (100%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.64–1.73 (6H, м, 3,4,5- CH_2); 2.32–2.37 (4H, м, 2,6- CH_2); 7.20 (1H, д, $J = 8.9$, H-3); 7.51 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.6$, H-4); 8.01 (1H, д, $J = 2.3$, H-6); 8.04 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 25.2; 25.5; 26.5; 26.7; 35.1; 109.5; 120.7; 138.8; 145.1; 153.2; 155.5.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 4-метилциклогексана (5b). Выход 0.940 г (99%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, д, $J = 6.6$, CH_3); 1.11–1.28 (2H, м, CH_2); 1.64–1.74 (1H, м, CH_2); 1.87–1.93 (3H, м, 3'- CH , CH_2); 2.25 (1H, д, т, $J = 13.4$, $J = 4.7$, CH_2); 2.51 (1H, д, $J = 13.9$, CH_2); 2.71–2.77 (1H, м, CH_2); 7.19 (1H, д, $J = 8.9$, H-3); 7.51 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, H-4); 7.88 (1H, уш. с, NH); 8.03 (1H, д, $J = 2.3$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.6; 25.6; 31.9; 33.8; 34.7; 35.1; 109.2; 121.4; 139.1; 143.1; 147.5; 155.2.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 4-трет-бутилциклогексана (5c). Выход 1.095 г (98%), бежевые кристаллы, т. пл. 97–98 °С (MeOH). R_f 0.7 (EtOAc– CHCl_3 , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3322, 3263, 2949, 2865, 1591, 1502, 1393, 1364, 1241, 1073, 826. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.16–1.31 (3H, м) и 1.83–1.91 (1H, м, CH , 3(5)- CH_2); 1.93–2.02 (2H, м, 2(6)- CH_2); 2.19–2.28 (1H, м, 5(3)- CH_2); 2.53–2.58 (1H, м) и 2.78–2.84 (1H, м, 6(2)- CH_2); 7.18 (1H, д, $J = 8.8$, H-3); 7.50 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 1.7$, H-4); 7.84 (1H, уш. с, NH); 8.03 (1H, д, $J = 1.7$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 25.8; 26.4; 27.6 (3C); 27.7; 32.6; 35.1; 47.4; 108.4; 121.6; 138.2; 145.1; 153.6; 155.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281 [$M(^{37}\text{Cl})^+$ (14), 279 [$M(^{35}\text{Cl})^+$ (41), 224 (11), 222 (37), 182 (32), 180 (100), 169 (13), 167 (38), 127 (8), 57 (19). Найдено, %: С 64.48; Н 7.78; N 14.99. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 64.39; Н 7.92; N 15.02.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон циклогептана (5d). Выход 0.865 г (91%), желтоватые кристаллы, т. пл. 89–90 °С (гексан). R_f 0.85 (EtOAc– CHCl_3 , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3251, 2927, 2910, 2846, 1590, 1564, 1495, 1440, 1389, 1303, 1259, 1085, 1055, 1002, 828. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.61–1.66 (6H, м, 3 CH_2); 1.75–1.79 (2H, м, CH_2); 2.38 (2H, т, $J = 5.9$, 2(7)- CH_2); 2.52 (2H, т, $J = 5.9$, 7(2)- CH_2); 7.21 (1H, д, $J = 8.9$, H-3); 7.51 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.5$, H-4); 7.83 (1H, уш. с, NH); 8.03 (1H, д, $J = 2.5$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 24.6; 28.0; 30.1; 30.4; 30.5; 37.2; 108.5; 121.8; 138.0; 145.4; 155.8; 155.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 239 [$M(^{37}\text{Cl})^+$ (8), 237 [$M(^{35}\text{Cl})^+$ (25), 196 (13), 194 (36), 182 (33), 180 (100), 169 (8), 167 (23), 128 (15), 112 (8), 101 (10), 73 (12). Найдено, %: С 60.72; Н 6.63; N 17.76. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 60.63; Н 6.78; N 17.68.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон циклопентана (5e). Выход 0.788 г (94%), светло-кремовые кристаллы, т. пл. 106–107 °С (гексан). R_f 0.75 (EtOAc– CHCl_3 , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3195, 3076, 3007, 2967, 1590, 1509, 1442, 1390, 1206, 1084, 823, 624. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.78 (2H, кв, $J = 7.3$, 3(4)- CH_2); 1.89 (2H, кв, $J = 7.3$, 4(3)- CH_2); 2.30 (2H, т, $J = 7.3$, 2(5)- CH_2); 2.46 (2H, т, $J = 7.3$, 5(2)- CH_2); 7.18 (1H, д, $J = 8.9$, H-3); 7.52 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.6$, H-4); 7.80 (1H, уш. с, NH); 8.01 (1H, д, $J = 2.6$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 25.0 (2C); 27.6; 33.3; 109.1; 121.4; 139.2; 143.1; 154.9; 161.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 211 [$M(^{37}\text{Cl})^+$ (10), 209 [$M(^{35}\text{Cl})^+$ (28), 182 (34), 180 (100), 127 (7), 101 (4), 73 (5). Найдено, %: С 57.20; Н 5.89; N 19.98. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 57.28; Н 5.77; N 20.04.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 3,4-дигидронафталин-1(2H)-она (5f). Выход 1.085 г (100%), светло-горчичные кристаллы, т. пл. 91–92 °С (гексан). R_f 0.7 (EtOAc– CHCl_3 , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3325, 2936, 1591, 1506, 1390, 1291, 1137, 1003, 826, 759. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.02 (2H, к, $J = 6.3$, 3- CH_2); 2.62 (2H, т, $J = 6.3$, 4- CH_2); 2.81 (2H, т, $J = 6.3$, 2- CH_2); 7.15–7.18 (1H, м, H-6 Ar); 7.24–7.30 (2H, м, H-5,7 Ar); 7.43 (1H, д, $J = 8.9$, H-3 Py); 7.60 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, H-4 Py); 8.12–8.18 (3H, м, H-8 Ar, H-6 Py, NH). Спектр

ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.5; 24.7; 29.5; 108.5; 122.4; 124.2; 126.5; 128.3; 128.4; 132.9; 137.9; 138.9; 143.9; 146.0; 155.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 273 [$\text{M}^{(37)\text{Cl}}$] $^+$ (30), 271 [$\text{M}^{(35)\text{Cl}}$] $^+$ (94), 244 (40), 242 (100), 155 (11), 143 (29), 128 (37), 115 (36), 89 (17), 78 (15). Найдено, %: С 66.33; Н 5.03; N 15.51. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 66.30; Н 5.19; N 15.46.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 3,4-дигидронафталин-2(1H)-она (5g). Выход 1.087 г (100%). Смесь двух диастереомеров, 1:1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.52 (1H, т, $J = 6.5$) и 2.69 (1H, т, $J = 6.5$, 4- CH_2); 2.91–2.97 (2H, м, 3- CH_2); 3.64 (1H, с) и 3.65 (1H, с, 1- CH_2); 7.16–7.26 (5H, м, Н-5,6,7,8 Ar, Н-3 Py); 7.52 (0.5H, д, д, $J = 9.1$, $J = 2.4$) и 7.55 (0.5H, д, д, $J = 9.1$, $J = 2.4$, Н-4 Py); 7.69 (0.5H, уш. с) и 7.87 (0.5H, уш. с, NH); 8.05 (0.5H, д, $J = 2.4$) и 8.09 (0.5H, д, $J = 2.4$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 25.2; 27.7; 29.4; 30.1; 32.1; 38.2; 108.2; 122.0; 122.2; 126.5; 126.6; 126.7; 126.9; 127.1; 127.4; 128.4; 128.9; 132.2; 135.7; 137.6; 137.7; 137.8; 137.9; 145.9; 146.0; 149.4; 149.9; 155.7; 155.8.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон индан-1-она (5h). Выход 1.021 г (99%), кристаллы горчичного цвета, т. пл. 121–122 °С (MeOH). R_f 0.8 (EtOAc). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3342, 3051, 1591, 1510, 1391, 1131, 824, 760. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.77 (2H, т, $J = 6.5$, 3- CH_2); 3.17 (2H, т, $J = 6.5$, 2- CH_2); 7.27–7.33 (3H, м, Н-4,5,6 Ar); 7.36 (1H, д, $J = 8.5$, Н-3 Py); 7.57 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 2.3$, Н-4 Py); 7.78 (1H, д, $J = 6.9$, Н-7 Ar); 7.79 (1H, уш. с, NH); 8.08 (1H, д, $J = 2.3$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 25.8; 28.6; 108.3; 121.1; 122.2; 125.5; 127.1; 129.8; 137.9; 138.3; 146.0; 147.2; 153.9; 155.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 259 [$\text{M}^{(37)\text{Cl}}$] $^+$ (32), 258 (40), 257 [$\text{M}^{(35)\text{Cl}}$] $^+$ (100), 256 (77), 222 (17), 180 (6), 130 (92), 128 (73), 115 (71), 103 (29), 101 (19), 89 (15), 77 (24). Найдено, %: С 65.19; Н 4.83; N 16.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 65.25; Н 4.69; N 16.30.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон бутан-2-она (5i). Выход 0.782 г (99%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.15 (3H, т, $J = 7.4$, CH_2CH_3); 1.88 (3H, с, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 2.34 (2H, к, $J = 7.4$, CH_2CH_3); 7.20 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3); 7.52 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.2$, Н-4); 7.69 (1H, уш. с, NH); 8.04 (1H, д, $J = 2.2$, Н-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 10.8; 14.6; 32.0; 108.2; 121.7; 137.7; 145.8; 150.1; 156.1.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон гексан-2-она (5j). Выход 0.902 г (100%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.92 (3H, т, $J = 7.8$, CH_2CH_3); 1.35 (2H, секст, $J = 7.8$, 5- CH_2); 1.53 (2H, кв, $J = 7.8$, 4- CH_2); 1.85 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$); 2.28 (2H, т, $J = 7.8$, 3- CH_2); 7.18 (1H, д, $J = 8.8$, Н-3); 7.49 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.4$, Н-4); 7.94 (1H, уш. с, NH); 8.00 (1H, д, $J = 2.4$, Н-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.8; 14.7; 22.3; 28.5; 38.5; 108.3; 121.4; 137.8; 145.3; 149.6; 156.0.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 4-метилпентан-2-она (5k). Выход 0.897 г (99%). Смесь двух диастереомеров, 5:1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.91 (5H, д, $J = 6.6$) и 0.94 (1H, д, $J = 6.6$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.81

(2.5H, с) и 1.99 (0.5H, с, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 1.89–2.01 (1H, м, 4- CH); 2.12 (0.3H, д, $J = 7.3$) и 2.14 (1.7H, д, $J = 7.3$, 3- CH_2); 7.16 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3); 7.47 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, Н-4); 7.83 (0.83H, уш. с) и 7.93 (0.17H, уш. с, NH); 8.00 (1H, д, $J = 2.4$, Н-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.9; 22.4 (2C); 26.0; 47.8; 108.3; 121.6; 137.8; 145.4; 148.8; 155.9 (приведены сигналы основного диастереомера).

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 4-фенилбутан-2-она (5l). Выход 1.072 г (98%), оранжевые кристаллы, т. пл. 57–58 °С (гексан). R_f 0.65 (EtOAc– CHCl_3 , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3231, 3026, 2944, 1592, 1495, 1389, 1269, 1103, 1006, 823, 750, 698. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.89 (3H, с, CH_3); 2.64 (2H, т, $J = 7.9$, 4- CH_2); 2.94 (2H, т, $J = 7.9$, 3- CH_2); 7.19 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3 Py); 7.21–7.33 (5H, м, Н Ph); 7.52 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, Н-4 Py); 7.77 (1H, уш. с, NH); 8.06 (1H, д, $J = 2.3$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 15.3; 32.7; 40.5; 108.4; 121.9; 126.0; 128.4 (2C); 128.5 (2C); 138.0; 141.6; 145.6; 148.3; 155.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 275 [$\text{M}^{(37)\text{Cl}}$] $^+$ (3), 273 [$\text{M}^{(35)\text{Cl}}$] $^+$ (9), 260 (5), 258 (13), 170 (33), 168 (100), 128 (16), 91 (36). Найдено, %: С 65.69; Н 5.93; N 15.22. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 65.81; Н 5.89; N 15.35.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон пентан-3-она (5m). Выход 0.845 г (100%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.09 (3H, т, $J = 7.7$, CH_3); 1.11 (3H, т, $J = 7.5$, CH_3); 2.23 (2H, к, $J = 7.7$, CH_2); 2.29 (2H, к, $J = 7.5$, CH_2); 7.18 (1H, д, $J = 8.8$, Н-3); 7.47 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.1$, Н-4); 7.90 (1H, уш. с, NH); 8.01 (1H, д, $J = 2.1$, Н-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 9.6; 10.7; 21.8; 29.6; 108.2; 121.6; 137.7; 145.8; 154.4; 156.1.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 1-фенилбутан-2-она (5n). Выход 1.092 г (100%). Смесь двух диастереомеров, 1:1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.03 (1.5H, т, $J = 7.7$) и 1.18 (1.5H, т, $J = 7.4$, CH_3); 2.24 (1H, к, $J = 7.7$) и 2.39 (1H, к, $J = 7.4$, 3- CH_2); 3.63 (1H, с) и 3.67 (1H, с, 1- CH_2); 7.18 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3 Py); 7.24–7.34 (5H, м, Н Ph); 7.53 (0.5H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.2$) и 7.55 (0.5H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.2$, Н-4 Py); 8.01 (0.5H, д, $J = 2.2$) и 8.05 (0.5H, д, $J = 2.2$, Н-6 Py); 8.08 (0.5H, уш. с) и 8.12 (0.5H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 9.7; 10.7; 21.5; 30.8; 35.4; 43.3; 108.7; 108.9; 121.8; 121.9; 126.7; 127.0; 128.4 (2C); 128.6 (2C); 129.0 (2C); 129.1 (2C); 135.0; 137.4; 138.2; 138.6; 144.3; 145.0; 151.8; 153.5; 155.4; 155.7.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон гептан-4-она (5o). Выход 0.957 г (100%). Смесь двух диастереомеров, 1:1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.95 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3); 0.98 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3); 1.31–1.65 (4H, м, 3,5- CH_2); 2.21 (2H, т, $J = 7.3$, 2(6)- CH_2); 2.24 (2H, т, $J = 7.3$, 6(2)- CH_2); 7.19 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3 Py); 7.49 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$, Н-4 Py); 7.97 (1H, уш. с, NH); 8.01 (1H, д, $J = 2.3$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 14.4; 18.8; 19.8; 31.0; 39.1; 108.6; 121.5; 138.2; 144.8; 153.5; 155.8.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 1-фенилпропан-1-она (5p). Выход 1.038 г (100%). Смесь двух диастереомеров, 3:1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.17 (0.75H, т, $J = 7.5$) и 1.24 (2.25H, т, $J = 7.7$,

CH₃); 2.61 (0.5H, к, $J = 7.5$) и 2.75 (1.5H, к, $J = 7.7$, CH₂); 7.25–7.43 (4H, м, Н-3 Py, Н-3,4,5 Ph); 7.47 (0.5H, д, $J = 7.2$) и 7.80 (1.5H, д, $J = 7.2$, Н-2,6 Ph); 7.52 (0.25H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.3$) и 7.58 (0.75H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, Н-4 Py); 7.97 (0.25H, д, $J = 2.3$) и 8.10 (0.75H, д, $J = 2.4$, Н-6 Py); 8.00 (0.25H, уш. с) и 8.42 (0.75H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 10.3; 11.1; 19.3; 31.5; 108.1; 108.8; 121.7; 122.4; 125.8 (2C); 127.2 (2C); 128.5 (2C); 128.7 (2C); 129.2; 129.5; 134.3; 137.4; 137.8; 138.2; 145.4; 145.8; 148.9; 151.6; 155.4; 155.5.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон тетрагидро-4H-пиран-4-она (5t). Выход 0.884 г (98%), бежевые кристаллы, т. пл. 77–78 °С (MeOH). R_f 0.7 (EtOAc–CHCl₃, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3304, 3215, 2959, 2867, 1593, 1505, 1388, 1231, 1099, 1086, 820. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 2.46–2.52 (4H, м, 3,5-CH₂); 3.79 (2H, т, $J = 5.3$) и 3.86 (2H, т, $J = 5.3$, 2,6-CH₂); 7.20 (1H, д, $J = 8.8$, Н-3); 7.53 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.0$, Н-4); 8.02 (1H, д, $J = 2.0$, Н-6); 8.16 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 27.5; 35.3; 66.3; 68.6; 108.6; 122.0; 138.5; 144.7; 147.9; 155.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 227 [M(³⁷Cl)]⁺ (32), 225 [M(³⁵Cl)]⁺ (100), 196 (26), 169 (26), 167 (75), 127 (5). Найдено, %: С 53.32; Н 5.23; N 18.70. C₁₀H₁₂ClN₃O. Вычислено, %: С 53.22; Н 5.36; N 18.62.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 1-метилпиреперидин-4-она (5u). Выход 0.945 г (99%), желтые кристаллы, т. пл. 76–77 °С. R_f 0.55 (EtOAc–MeOH, 7:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3231, 2942, 2793, 1594, 1508, 1396, 1258, 1131, 1087, 892. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 2.36 (3H, с, CH₃); 2.46–2.61 (8H, м, 2,3,5,6-CH₂); 7.18 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3); 7.52 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, Н-4); 7.80 (1H, уш. с, NH); 8.05 (1H, д, $J = 2.4$, Н-6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 25.6; 34.5; 46.0; 54.4; 56.1; 108.1; 122.1; 137.9; 146.1; 148.3; 156.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 240 [M(³⁷Cl)]⁺ (33), 238 [M(³⁵Cl)]⁺ (100), 194 (15), 167 (11), 111 (43), 110 (12), 70 (8). Найдено, %: С 55.14; Н 6.46; N 23.42. C₁₁H₁₅ClN₄. Вычислено, %: С 55.34; Н 6.33; N 23.47.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон 1-бензилпиреперидин-4-она (5v). Выход 1.258 г (100%), светло-бежевые игольчатые кристаллы, т. пл. 86–87 °С. R_f 0.55 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3353, 3029, 2941, 2898, 2794, 2762, 1588, 1493, 1389, 1363, 1310, 1254, 1222, 1090, 1080, 1066, 824, 738, 696. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 2.46 (2H, д, $J = 5.9$, 3-CH₂); 2.52 (2H, д, $J = 5.9$, 5-CH₂); 2.59 (2H, д, $J = 5.9$, 2-CH₂); 2.64 (2H, д, $J = 5.9$, 6-CH₂); 3.59 (2H, с, CH₂Ph); 7.17 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3 Py); 7.28–7.31 (1H, м, Н-4 Ph); 7.35–7.37 (4H, м, Н-2,3,5,6 Ph); 7.51 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, Н-4 Py); 7.88 (1H, уш. с, NH); 8.04 (1H, д, $J = 2.4$, Н-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 25.4; 34.1; 51.9; 53.6; 62.4; 108.2; 122.0; 127.7; 128.5 (2C); 129.0; 129.4 (2C); 137.9; 145.9; 148.3; 155.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 316 [M(³⁷Cl)]⁺ (1), 314 [M(³⁵Cl)]⁺ (3), 223 (2), 194 (4), 187 (100), 167 (7), 146 (9), 112 (5), 91 [Вп]⁺ (87). Найдено, %: С 64.98; Н 5.93; N 17.73. C₁₇H₁₉ClN₄. Вычислено, %: С 64.86; Н 6.08; N 17.80.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон хинуклидин-3-она (5w). Выход 0.982 г (98%), светло-кремовый порошок,

т. пл. 179–180 °С (CHCl₃). R_f = 0.15 (EtOAc–MeOH, 6:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3374, 3287, 3112, 3066, 2910, 2779, 2555, 2474, 1586, 1504, 1447, 1387, 1299, 1242, 1123, 1095, 825. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.90 (4H, т, $J = 7.7$, CH(CH₂CH₂)₂N); 2.68–2.71 (1H, м, CH); 2.88–2.95 (2H, м) и 3.00–3.07 (2H, м, CH(CH₂CH₂)₂N); 3.65 (2H, с, =CCH₂N); 7.17 (1H, д, $J = 8.9$, Н-3); 7.51 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, Н-4); 7.70 (1H, уш. с, NH); 8.07 (1H, д, $J = 2.4$, Н-6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 26.7 (2C); 31.1; 47.4 (2C); 52.9; 108.1; 122.3; 137.8; 146.1; 155.5; 155.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 252 [M(³⁷Cl)]⁺ (6), 250 [M(³⁵Cl)]⁺ (19), 206 (8), 182 (4), 180 (14), 123 (100), 96 (6), 73 (9), 42 (21). Найдено, %: С 57.41; Н 6.09; N 22.47. C₁₂H₁₅ClN₄. Вычислено, %: С 57.48; Н 6.03; N 22.35.

Получение (5-хлорпиридин-2-ил)гидразонов 5q,r (общая методика). К раствору 0.574 г (4.0 ммоль) гидразина **1** в 10 мл MeOH добавляют 0.465 г (8.0 ммоль) соответствующего альдегида, кипятят в течение 30 мин и затем реакционную смесь упаривают досуха.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон пропаналя (5q). Выход 0.691 г (94%), белые чешуйчатые кристаллы, т. пл. 109–110 °С (гексан). R_f 0.75 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3197, 3134, 3047, 3012, 2967, 2930, 2873, 1601, 1580, 1529, 1449, 1393, 1308, 1276, 1135, 1098, 1004, 902, 822. Смесь двух диастереомеров, 4:1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.13 (2.4H, т, $J = 7.5$) и 1.18 (0.6H, т, $J = 7.6$, CH₃); 2.24 (0.4H, кв, $J = 7.6$) и 2.33 (1.6H, т, $J = 7.5$, CH₂); 7.15–7.20 (2H, м, Н-3, =CH); 7.50 (0.8H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$) и 7.54 (0.2H, д, д, $J = 8.9$, $J = 2.4$, Н-4); 8.01 (0.8H, д, $J = 2.4$) и 8.06 (0.2H, д, $J = 2.4$, Н-6); 8.12 (0.2H, уш. с) и 8.51 (0.8H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 10.6; 11.0; 19.8; 25.7; 108.2; 108.3; 121.5; 122.5; 138.0; 138.1; 144.7; 145.0; 145.4; 145.6; 155.3; 155.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 185 [M(³⁷Cl)]⁺ (4), 183 [M(³⁵Cl)]⁺ (12), 156 (29), 154 (100), 127 (12), 101 (16), 92 (6), 73 (10). Найдено, %: С 52.24; Н 5.60; N 22.80. C₈H₁₀ClN₃. Вычислено, %: С 52.32; Н 5.49; N 22.88.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон бутаналя (5r). Выход 0.758 г (96%), белые чешуйчатые кристаллы, т. пл. 58–59 °С (гексан). R_f 0.85 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200, 3139, 3015, 2956, 2931, 2870, 1605, 1583, 1532, 1455, 1394, 1313, 1137, 1099, 1006, 911, 822. Смесь двух диастереомеров, 7:3. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 0.98 (2.1H, т, $J = 7.5$) и 1.02 (0.9H, т, $J = 7.3$, CH₃); 1.53–1.68 (2H, м, CH₂CH₂); 2.21–2.31 (2H, м, =CHCH₂); 6.60 (0.3H, т, $J = 5.4$) и 7.19–7.25 (1.7H, м, Н-3, =CH); 7.54 (0.7H, д, д, $J = 9.0$, $J = 2.3$) и 7.57 (0.3H, д, д, $J = 9.0$, $J = 2.2$, Н-4); 7.99 (0.7H, д, $J = 2.3$) и 8.03 (0.3H, д, $J = 2.2$, Н-6); 8.51 (0.3H, уш. с) и 8.78 (0.7H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 13.8; 14.0; 19.5; 20.2; 28.4; 34.3; 108.4; 121.6; 138.2; 143.8; 144.5; 145.0; 145.4; 155.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199 [M(³⁷Cl)]⁺ (3), 197 [M(³⁵Cl)]⁺ (10), 156 (30), 154 (100), 130 (4), 128 (13), 101 (13), 73 (7). Найдено, %: С 54.65; Н 6.28; N 21.19. C₉H₁₂ClN₃. Вычислено, %: С 54.69; Н 6.12; N 21.26.

(5-Хлорпиридин-2-ил)гидразон фенолэтанала (5s). К раствору 0.574 г (4.0 ммоль) гидразина **1** в 10 мл MeOH добавляют 0.776 г (4.0 ммоль) диэтилацетала фенолэтанала и 0.4 мл конц. HCl и кипятят в течение 3 ч. Реакционную смесь упаривают досуха, подщелачивают насыщенным раствором K₂CO₃ и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Экстракт сушат над безводным Na₂SO₄ и упаривают досуха. Выход 0.932 г (95%), иглочатые кристаллы кремового цвета, т. пл. 130–131 °С (гексан). R_f 0.80 (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3189, 3010, 2968, 1599, 1453, 1395, 1130, 1099, 832, 698. Смесь двух диастереомеров, 3:1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.60 (0.5H, д, J = 5.0) и 3.66 (1.5H, д, J = 5.6, CH₂); 7.17–7.39 (7H, м, H Ph, H-3 Py, =CH); 7.53 (0.75H, д, д, J = 8.9, J = 2.3) и 7.57 (0.25H, д, д, J = 8.9, J = 2.3, H-4 Py); 8.04 (0.75H, д, J = 2.3) и 8.09 (0.25H, д, J = 2.3, H-6 Py); 8.17 (0.75H, уш. с) и 8.26 (0.25H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 33.3; 38.9; 108.2; 108.4; 122.0; 122.9; 126.9; 127.1; 128.4; 128.7 (2C); 128.8 (2C); 128.9 (2C); 129.1 (2C); 137.0; 137.9; 138.0; 140.9; 141.8; 145.9; 146.0; 155.5; 156.7. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 247 [M(³⁷Cl)]⁺ (3), 245 [M(³⁵Cl)]⁺ (9), 156 (32), 154 (100), 127 (7), 91 (19), 65 (8). Найдено, %: C 63.63; H 4.78; N 17.11. C₁₃H₁₂ClN₃. Вычислено, %: C 63.55; H 4.92; N 17.10.

Циклизацию гидразонов **5q–s** осуществляют в условиях, описанных в общей методике получения 5-хлор-7-азаиндолов **4a–p**.

3-Метил-5-хлор-1H-пирроло[2,3-b]пиридин (4q). Выделен хроматографически (CHCl₃). Выход 42 мг (6%), светло-серые кристаллы, т. пл. 274–276 °С (ацетон). R_f 0.95 (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3195, 2959, 2926, 2855, 1590, 1464, 1389, 1276, 1132, 1109, 910, 826. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.29 (3H, с, CH₃); 7.12 (1H, с, H-2); 7.85 (1H, д, J = 1.6, H-4); 8.21 (1H, д, J = 1.6, H-6); 9.62 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆), δ, м. д.: 11.2; 116.8; 120.5; 121.3; 125.7; 126.1; 141.2; 147.0. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 168 [M(³⁷Cl)]⁺ (32), 167 (30), 166 [M(³⁵Cl)]⁺ (100), 165 (91), 140 (2), 51 (6). Найдено, %: C 57.60; H 4.38; N 16.76. C₈H₇ClN₂. Вычислено, %: C 57.67; H 4.23; N 16.81. При изменении элюента на CH₂Cl₂ был выделен 2-амино-5-хлорпиридин (**2**). Выход 0.358 г (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 134–135 °С (CHCl₃) (т. пл. 133–135 °С¹¹). R_f 0.70 (EtOAc). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 4.62 (2H, уш. с, NH₂); 6.60 (1H, д, J = 8.9, H-3); 7.45 (1H, д, д, J = 8.9, J = 2.4, H-4); 7.96 (1H, д, J = 2.4, H-6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 109.8; 120.7; 138.0; 147.8; 156.7.

5-Хлор-3-этил-1H-пирроло[2,3-b]пиридин (4r). Выделен хроматографически (CHCl₃). Выход 0.181 г (25%), светло-бежевые кристаллы, т. пл. 105–106 °С (ацетон). R_f 0.80 (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3131, 3039, 2963, 2877, 2844, 1574, 1483, 1407, 1375, 1316, 1297, 1250, 1096, 912, 875. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.32 (3H, т, J = 7.5, CH₃); 2.73 (2H, д, J = 7.5, CH₂); 7.15 (1H, с, H-2); 7.88 (1H, д, J = 2.2, H-4); 8.22 (1H, д, J = 2.2, H-6); 10.89 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.3; 18.3; 116.7; 121.0; 122.9;

123.2; 126.7; 140.7; 147.3. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 182 [M(³⁷Cl)]⁺ (15), 180 [M(³⁵Cl)]⁺ (46), 167 (35), 165 (100), 129 (4), 102 (5), 75 (3), 28 (10). Найдено, %: C 59.89; H 4.90; N 15.62. C₉H₉ClN₂. Вычислено, %: C 59.84; H 5.02; N 15.51. При изменении элюента (CH₂Cl₂) был выделен 2-амино-5-хлорпиридин (**2**) с выходом 0.185 г (36%).

3-Фенил-5-хлор-1H-пирроло[2,3-b]пиридин (4s). Выделен хроматографически (CHCl₃). Выход 0.256 г (28%), светло-кремовое вещество, т. пл. 217–218 °С (бензол). R_f 0.85 (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3114, 3021, 2877, 1599, 1565, 1530, 1479, 1454, 1409, 1315, 1275, 1125, 971, 911, 756, 697, 667. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.34 (1H, т, J = 7.5, H-4 Ph); 7.48 (2H, т, J = 7.5, H-3,5 Ph); 7.55 (1H, с, H-2); 7.61 (2H, д, J = 7.5, H-2,6 Ph); 8.21 (1H, д, J = 2.1, H-4); 8.30 (1H, д, J = 2.1, H-6); 9.67 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 114.5; 118.3; 122.8; 124.0; 125.5; 126.0 (2C); 126.3; 128.2 (2C); 133.7; 140.3; 146.4. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 230 [M(³⁷Cl)]⁺ (33), 228 [M(³⁵Cl)]⁺ (100), 192 (8), 166 (31), 139 (13), 114 (8). Найдено, %: C 68.36; H 3.79; N 12.31. C₁₃H₉ClN₂. Вычислено, %: C 68.28; H 3.97; N 12.25. При изменении элюента на CH₂Cl₂ был выделен 2-амино-5-хлорпиридин (**2**) с выходом 0.206 г (40%).

6-Метил-3-хлор-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо-[3',4':4,5]пирроло[2,3-b]пиридин (4u). Гидразон **5u** выдерживают при 160–170 °С в атмосфере аргона в течение 14 ч. Выделен хроматографически (CH₂Cl₂–MeOH, 4:1). Выход 0.320 г (36%), светло-кремовое вещество, т. пл. 208–209 °С (CHCl₃). R_f 0.15 (EtOAc–MeOH, 6:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3217, 3058, 2945, 2855, 1795, 1658, 1595, 1484, 1414, 1392, 1284, 1092. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.42 (3H, с, CH₃); 2.72–2.75 (2H, м, 7-CH₂); 2.80–2.83 (2H, м, 8-CH₂); 3.40 (2H, с, 5-CH₂); 7.85 (1H, д, J = 2.3, H-4); 8.07 (1H, д, J = 2.3, H-2); 11.59 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 23.4; 45.4; 50.6; 51.6; 105.8; 118.8; 121.8; 124.2; 135.9; 139.0; 146.9. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 223 [M(³⁷Cl)]⁺ (9), 221 [M(³⁵Cl)]⁺ (27), 180 (32), 178 (100), 139 (6), 137 (16), 42 (35). Найдено, %: C 59.71; H 5.33; N 18.98. C₁₁H₁₂ClN₃. Вычислено, %: C 59.60; H 5.46; N 18.95. Также хроматографически (CH₂Cl₂) выделено 0.151 г (29%) 2-амино-5-хлорпиридина (**2**) в виде желтоватых кристаллов.

6-Бензил-3-хлор-6,7,8,9-тетрагидро-5H-пиридо-[3',4':4,5]пирроло[2,3-b]пиридин (4v). Гидразон **5v** выдерживают при 160–170 °С в атмосфере аргона в течение 14 ч. Выделен хроматографически (CH₂Cl₂–MeOH, 10:1). Выход 0.582 г (49%), светло-кремовые кристаллы, т. пл. 157–158 °С (CHCl₃). R_f 0.25 (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3141, 3057, 3028, 2943, 2903, 2797, 2754, 1578, 1493, 1451, 1410, 1361, 1281, 1226, 1102, 1074, 980, 915, 877, 742. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.80–2.82 (4H, м, 7,8-CH₂); 3.57 (2H, с, 5-CH₂); 3.74 (2H, с, CH₂Ph); 7.28 (1H, т, J = 6.7, H-4 Ph); 7.33–7.39 (4H, м, H-2,3,5,6 Ph); 7.83 (1H, д, J = 2.2, H-4); 8.06 (1H, д, J = 2.2, H-2); 11.58 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 23.5; 48.7; 49.5; 61.4;

105.9; 118.9; 121.8; 124.2; 126.9; 128.2 (2C); 128.7 (2C); 136.2; 138.7; 139.0; 146.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299 $[M(^{37}\text{Cl})]^+$ (8), 297 $[M(^{35}\text{Cl})]^+$ (24), 206 (6), 180 (33), 178 (100), 137 (12), 91 $[\text{PhCH}_2]^+$ (64), 65 (13). Найдено, %: С 68.69; Н 5.29; N 14.14. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$. Вычислено, %: С 68.57; Н 5.42; N 14.11. Также хроматографически (CH_2Cl_2) выделено 0.154 г (30%) 2-амино-5-хлорпиридина (**2**) в виде светло-бежевых кристаллов.

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

Список литературы

- (a) Yakhontov, L. N.; Prokopov, A. A. *Russ. Chem. Rev.* **1980**, 49, 428. [*Успехи химии* **1980**, 814.] (b) Mérour, J.-Y.; Joseph, B. *Curr. Org. Chem.* **2001**, 5, 471. (c) Popowycz, F.; Routier, S.; Joseph, B.; Mérour, J.-Y. *Tetrahedron* **2007**, 63, 1031. (d) Mérour, J.-Y.; Routier, S.; Suzenet, F.; Joseph, B. *Tetrahedron* **2013**, 69, 4767. (e) Mérour, J.-Y.; Buron, F.; Plé, K.; Bonnet, P.; Routier, S. *Molecules* **2014**, 19, 19935.
- (a) Horton, D. A.; Bourne, G. T.; Smythe, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 893. (b) Walker, S. R.; Carter, E. J.; Huff, B. C.; Morris, J. C. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3080. (c) Welsh, M. E.; Snyder, S. A.; Stockwell, B. R. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, 14, 347.
- Leboho, T. C.; van Vuuren, S. F.; Michael, J. P.; de Koning, C. B. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 307.
- Bavetsias, V.; Faisal, A.; Crumpler, S.; Brown, N.; Kosmopoulou, M.; Joshi, A.; Atrash, B.; Pérez-Fuertes, Y.; Schmitt, J. A.; Boxall, K. J.; Burke, R.; Sun, C.; Avery, S.; Bush, K.; Henley, A.; Raynaud, F. I.; Workman, P.; Bayliss, R.; Linardopoulos, S.; Blagg, J. *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 9122.
- Lan, P.; Chen, W.-N.; Sun, P.-H.; Chen, W.-M. *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 1191.
- Song, J. J.; Reeves, J. T.; Gallou, F.; Tan, Z.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1120.
- Gao, H.; Hildbrand, S.; Hoefler, C.; Ye, W.; Zhu, G. WO Patent 2011109932.
- (a) Alekseyev, R. S.; Amirova, S. R.; Terenin, V. I. *Synthesis* **2015**, 47, 3169. (b) Alekseyev, R. S.; Amirova, S. R.; Kabanova, E. V.; Terenin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 1305. [*Химия гетероцикл. соединений* **2014**, 1416.]
- Yakhontov, L. N.; Prokopov, A. A. *Russ. J. Org. Chem.* **1968**, 4, 1609. [*Журн. орган. химии* **1968**, 1675.]; *Chem. Abstr.* **1969**, 70, 3869w.
- Schlosser, M.; Cottet, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4181.
- Yakhontov, L. N.; Pronina, E. V.; Rubtsov, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, 6, 170. [*Химия гетероцикл. соединений* **1970**, 186.]
- Uhlig, F. *Angew. Chem.* **1954**, 66, 435.