

Многокомпонентный синтез несимметричных 5-нитропиридинов

Владислав А. Ковеза¹, Иван В. Кулаков^{2,3*},
Зарина Т. Шульгау³, Тулеген М. Сейлханов⁴

¹ Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия; e-mail: koveza.vladislav@yandex.ru

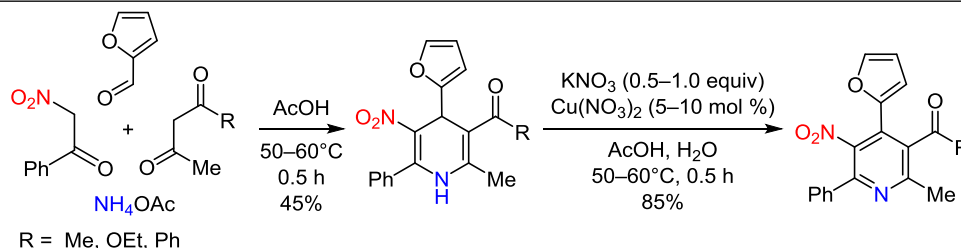
² Институт химии, Тюменский государственный университет,
ул. Переконская, 15а, Тюмень 625003, Россия; e-mail: i.v.kulakov@utmn.ru

³ Республиканское государственное предприятие "Национальный центр биотехнологии"
Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан,
Шоссе Кургальжинское, 13/5, Астана 010000, Казахстан; e-mail: shulgau@biocenter.kz

⁴ Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова,
ул. Абая, 76, Кокшетау 020000, Казахстан; e-mail: tseilkhanov@mail.ru

Поступило 4.09.2018

Принято 15.11.2018



Реакция 2-нитроацетофенона, фурфурола, β-дикарбонильных соединений и ацетата аммония приводит к 3-замещенным 5-нитро-6-фенил-4-(2-фурил)-1,4-дигидропиридинам, последующим окислением которых нитратом калия в присутствии 10 моль. % нитрата меди(II) получены соответствующие 5-нитро-6-фенилпиридины. Проведенные многокомпонентные реакции вписываются в основные концепции зеленой химии. Синтез этих несимметричных 5-нитро-6-фенилпиридинов через стадию получения промежуточных 1,4-дигидропиридинов в условиях многокомпонентной реакции приводит к значительному снижению общего времени проведения реакции, уменьшению числа стадий и увеличению суммарного выхода.

Ключевые слова: 5-нитро-1,4-дигидропиридины, 5(3)-нитропиридины, зеленая химия, многокомпонентная реакция.

В настоящее время одним из ведущих направлений современной органической химии является исследование многокомпонентных реакций (МКР),^{1,2} которые вписываются в общую концепцию зеленой химии, как одного из перспективных направлений химии будущего.³ МКР соответствуют, в частности, критериям экологичности, атомной и стадийной эффективности, что приближает их к идеальным синтезам.

В настоящее время с помощью МКР можно одностадийно и с хорошими выходами синтезировать большое количество различных гетероциклических производных, в том числе и симметричные 1,4-дигидропиридины (1,4-ДГП) по Ганчу.⁴ Однако синтез несимметричных 1,4-ДГП по классическому методу Ганча связан со значительными трудностями в получении и выделении индивидуального продукта из-за

различной реакционной способности применяемых карбонильных соединений,⁵ поэтому такие реакции в литературе описаны лишь на единичных примерах,⁶ что делает исследования в этой области весьма актуальными.

Некоторые производные 1,4-ДГП относятся к важному классу антигипертензивных лекарственных препаратов (например, нифедипин **1**, нитрендипин **2**, рис. 1), являющихся блокаторами кальциевых каналов.⁷ Отличительное свойство данных соединений – это 3-нитрофенильный фрагмент в положении 4.⁸ Аналогичные свойства были обнаружены и у 5-нитро-1,4-ДГП **3**,⁹ что также увеличивает актуальность исследований, связанных с разработкой новых методов синтеза и поиском новых эффективных лекарственных препаратов в ряду производных 5-нитро-1,4-ДГП.

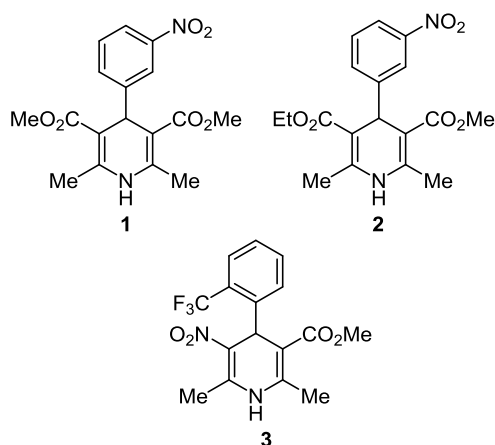
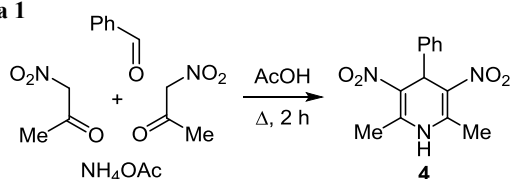


Рисунок 1. Структурные формулы биологически активных 1,4-ДГП.

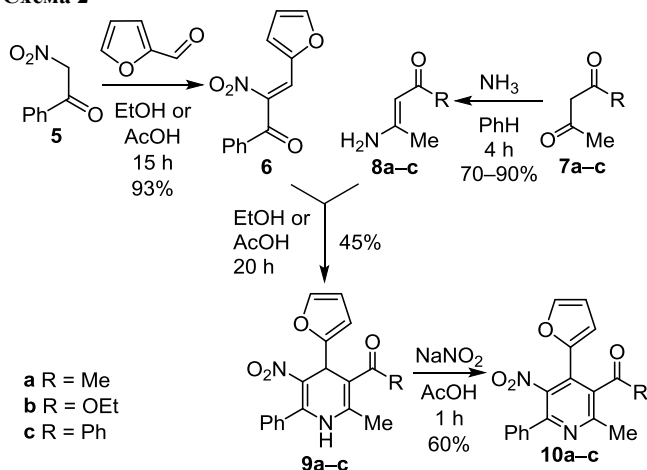
Так, в литературе приводится пример многокомпонентного синтеза симметричных 3,5-динитро-1,4-ДГП **4**, образующихся в течение 2 ч (схема 1).¹⁰ При этом используются доступные исходные реагенты: бензальдегид, нитроацетон и ацетат аммония.

Схема 1



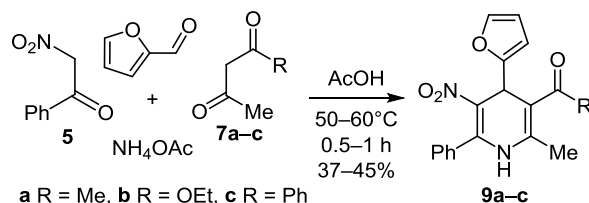
Однако синтез несимметричных 3,5-динитро-1,4-ДГП по схеме, аналогичной вышеприведенной, в литературе не описан. В основном несимметричные 5-нитро-1,4-ДГП синтезируют реакцией соответствующего нитрохалкона **6** и енаминов β -дикарбонильных соединений **8** (схема 2).^{11,12} Данный способ получения требует предварительного синтеза исходного нитрохалкона **6**¹³ и енаминов **8**,¹⁴ больших затрат времени и энергии, а 5-нитро-1,4-ДГП **9** образуются с относительно низкими суммарными выходами. При дальнейшем окислении 5-нитро-1,4-ДГП **9** нитритом натрия в уксусной кислоте получают соответствующие 5-нитропиридины **10**.¹¹

Схема 2



Цель настоящей работы – разработать простой и эффективный способ получения 5-нитро-1,4-ДГП **9**. Для этого нами на примере соединения **9a** была исследована и оптимизирована четырехкомпонентная реакция 2-нитроацетофенона **5** (полученного по литературной методике¹⁵), ацетилацетона (**7a**), фурфурола, взятых в эквимольных количествах, и некоторого избытка ацетата аммония (схема 3). В качестве параметров для оптимизации выбраны: растворитель, температура проведения реакции и избыток ацетата аммония.

Схема 3

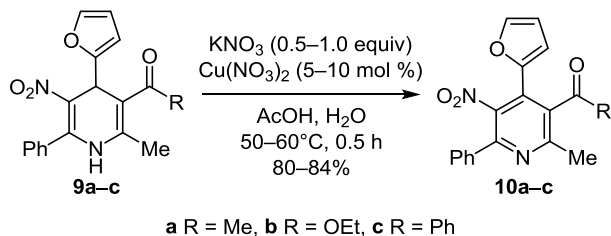


Наилучшие результаты по выходу и чистоте продукта были получены с использованием в качестве растворителя уксусной кислоты и 5-кратного избытка ацетата аммония. Оптимальная температура проведения реакции достигала 50–60 °C. При этом 5-нитро-1,4-дигидропиридин **9a** образовывался с относительно высоким для МКР выходом в течение всего 0.5 ч. Следует отметить, что контроль времени реакции осуществляли как по ТСХ, так и по выпадению из реакционной смеси ярко-оранжевого мелкокристаллического осадка, который после фильтрования не требовал дополнительной очистки, так как по данным спектра ЯМР ¹H оказался аналитически чистым продуктом **9a**. Выделение из маточного раствора дополнительного количества соединения **9a** было весьма трудоемким и прибавляло к общему выходу всего 1–3%, поэтому им пренебрегли. При более низкой температуре (<50 °C) время реакции значительно увеличивалось, а при более высокой (>60 °C) – происходило сильное осмоление реакционной смеси, что затрудняло выделение продукта и понижало его выход. В других растворителях (бензоле, 2-пропанол, этаноле) искомый продукт не выпадал из реакционной смеси, что значительно осложняло его выделение и снижало выходы до 10–15%.

Следует отметить, что только применение в данной МКР фурфурола приводило к выпадению из реакционной смеси чистых кристаллов 1,4-ДГП **9a**. Попытки использовать другие ароматические альдегиды (бензальдегид, тиофенкарбальдегид) хоть и приводили к образованию соответствующих 1,4-ДГП, но с более низкими выходами (10–25%) и значительно осложнялись дополнительными процедурами по извлечению продуктов, так как они, в отличие от соединения **9a**, не выпадали из реакционной смеси в чистом виде. Аналогично при проведении реакции в найденных оптимизированных условиях в результате замены ацетилацетона (**7a**) на ацетоуксусный эфир (**7b**) или бензоилацетон (**7c**) получены 1,4-ДГП **9b,c**.

Поскольку окисление полученных 5-нитро-1,4-ДГП **9a–c** в соответствующие 5-нитропиридины **10a–c** нитритом натрия в уксусной кислоте давало низкие выходы (около 60%),¹¹ представляло интерес их увеличение. В качестве окислителя вместо нитрита натрия было бы целесообразно использовать менее токсичные окислители, например нитраты.¹⁶ Известно, что нитраты некоторых металлов, например $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,^{17a} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,^{17b} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--Cu}(\text{NO}_3)_2$,^{17c} $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$,^{17d} $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$,^{17e} $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$,^{17f} с успехом применяют при окислении 1,4-ДГП в пиридины с умеренными и высокими выходами. В то же время примеров использования для этих целей нитрата калия нами в литературе не найдено, и наша попытка его применения для окисления 1,4-ДГП **9a–c** не привела к положительному результату. А вот применение для окисления 1,4-ДГП **9a–c** 0.5–1.0 экв. нитрата калия с добавкой 5–10 моль. % нитрата меди(II) в уксусной кислоте не только привело к значительному увеличению выходов продуктов окисления до 85%, но и позволило получить пиридины **10a–c** в более чистом виде (т. пл. пиридинов **10a–c** были на несколько градусов выше приведенных в литературе¹¹), что значительно облегчало их дальнейшую очистку перекристаллизацией (схема 4). Сравнительные характеристики двух методов приведены в табл. 1.

Схема 4

Таблица 1. Сравнение МКР получения 1,4-ДГП **9a** и пиридина **10a** с литературным методом

Параметры реакции	МКР	Литературный метод ¹¹
Синтез 1,4-ДГП 9a		
Число стадий	1	3
Общий выход 1,4-ДГП, %	45	36
Суммарное время реакций, ч	0.5	39
Синтез пиридина 10a		
Число стадий	2	4
Суммарный выход пиридина, %	38	24
Суммарное время реакций, ч	1.0	40

Таким образом, нами разработан довольно простой, экономичный и эффективный способ получения 4-фурилзамещенных 5-нитро-6-фенилпиридинов, по многим параметрам (общий выход, сокращение времени реакций, количества стадий) превосходящий методы, описанные в литературе.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Jeol JNM-ECA 400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС или сигнал дейтерорастворителя (7.25 и 77.0 м. д. для ядер ^1H и ^{13}C соответственно в CDCl_3 и 39.9 м. д. для ядер ^{13}C в $\text{DMCO-}d_6$). Сигналы атомов ^{13}C отнесены с использованием метода АРТ с учетом диапазона химических сдвигов атомов углерода, входящих в структуры функциональных групп. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil АФ-А-УФ, элюент AcOEt –гексан– AcOH , 5:5:0.1. Проявление в парах иода и УФ свете. Физико-химические и спектральные характеристики соединений **9**, **10 a–c** соответствуют литературным.¹¹

Получение производных 5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридина **9a–c** (общая методика). Смесь 4.95 г (30.0 ммоль) 2-нитроацетофенона (**5**), 2.88 г (30.0 ммоль) фурфурола, 30.0 ммоль соответствующего β -дикарбонильного соединения **7a–c** и 11.55 г (150 ммоль) ацетата аммония в 25 мл ледяной уксусной кислоты перемешивают при температуре 50–60 °С в течение 0.5–1 ч. Реакционную смесь с выпавшими по завершении реакции кристаллами охлаждают до 0–5 °С, фильтруют, промывают сначала 50% водным раствором 2-пропанола, затем водой и далее сушат.

1-[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил]этан-1-он (9a**)**. Выход 4.34 г (45%), мелкие ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 187–189 °С (EtOH) (т. пл. 189–190 °С¹¹). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1204, 1328, 1444, 1483, 1637 ($\text{C}=\text{O}$), 3284 (N-H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (6H, с, 2CH_3); 5.65 (1H, с, 4-CH); 6.19 (1H, д, $J = 2.6$, H-3 Fur); 6.32 (1H, уш. с, H-4 Fur); 6.35 (1H, уш. с, NH); 7.29–7.36 (3H, м, H-5 Fur, H-3,5 Ph); 7.40–7.50 (3H, м, H-2,4,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 19.7 (2-CH_3); 29.4 (COCH_3); 35.6 (C-4); 106.4 (C-3 Fur); 110.5 (C-4 Fur); 111.8; 123.5; 127.5 (C-2,6 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 130.3 (C-4 Ph); 133.7; 142.2 (C-5 Fur); 142.7; 145.4; 154.8; 197.8 ($\text{C}=\text{O}$).

Этиловый эфир 2-метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9b**)**. Выход 4.34 г (44%), мелкие ярко-желтые кристаллы, т. пл. 157–159 °С (EtOH) (т. пл. 157–159 °С¹¹). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1215, 1263, 1317, 1484, 1703 ($\text{C}=\text{O}$), 3292 (N-H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.29 (3H, уш. т, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 2.32 (3H, с, CH_3); 4.18 (2H, м, OCH_2CH_3); 5.61 (1H, с, 4-CH); 6.17 (1H, д, $J = 2.9$, H-3 Fur); 6.30 (1H, уш. с, H-4 Fur); 6.44 (1H, уш. с, NH); 7.24–7.32 (3H, м, H-5 Fur, H-3,5 Ph); 7.36–7.45 (3H, м, H-2,4,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.2 (CH_2CH_3); 18.7 (2-CH_3); 34.6 (C-4); 60.4 (OCH_2); 104.3; 105.9 (C-3 Fur); 110.5 (C-4 Fur); 122.9; 127.4 (C-2,6 Ph); 128.8 (C-3,5 Ph); 130.1 (C-4 Ph); 133.8; 141.5 (C-5 Fur); 143.6; 146.1; 155.4; 166.2 ($\text{C}=\text{O}$).

2-Метил-5-нитро-6-фенил-[4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил]фенилметанон (9c**)**. Выход 4.34 г

(37%), мелкие ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 219–221 °С (EtOH) (т. пл. 219–221 °С¹¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1227, 1277, 1314, 1454, 1494, 1637 (C=O), 3304 (N–H). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.91 (3H, с, CH₃); 5.75 (1H, с, 4-CH); 5.97 (1H, уш. с, NH); 6.10 (1H, д, *J* = 2.5, H-3 Fur); 6.25 (1H, уш. с, H-4 Fur); 7.25–7.30 (3H, м, H-5 Fur, H-3,5 Ph); 7.42–7.54 (6H, м, H-2,4,6 Ph, H-3,4,5 PhCO); 7.68 (2H, д, *J* = 7.6, H-2,6 PhCO). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 17.5 (2-CH₃); 36.5 (C-4); 105.2 (C-3 Fur); 110.7 (C-4 Fur); 113.3; 119.7; 128.2 (C-2,3,5,6 Ph); 128.5 (C-2,6 PhCO); 128.9 (C-3,5 PhCO); 129.8; 132.5 (C-4 Ph); 133.8; 139.1; 139.8; 142.3 (C-5 Fur); 148.5; 155.4; 196.2 (C=O).

Получение соединений 10а–с (общая методика). Смесь 1.0 ммоль 1,4-дигидропиридина **9а–с**, 101 мг (1.0 ммоль) нитрата калия и 24 мг (0.1 ммоль) 3-водного нитрата меди(II) в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 0.5 мл воды перемешивают при температуре 50–60 °С в течение 0.5 ч (контроль методом ТСХ). По завершении реакции раствор охлаждают и выливают в 100 мл воды со льдом и высаливают NaCl. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой и сушат. Фильтрат дополнительно экстрагируют этилацетатом (2 × 10 мл). Экстракт сушат над Na₂SO₄ и отгоняют растворитель. Выделенные из экстракта кристаллы объединяют с осадком и перекристаллизовывают из этанола.

2-Метил-5-нитро-6-фенил-[4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил]этан-1-он (10а). Выход 268 мг (84%), бежевые кристаллы, т. пл. 126–128 °С (этанол) (т. пл. 124–126 °С¹¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1249, 1353, 1566, 1709, 3131. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.24 (3H, с, CH₃); 2.62 (3H, с, CH₃); 6.55 (1H, уш. с, H-4 Fur); 6.77 (1H, д, *J* = 4.4, H-3 Fur); 7.45–7.50 (3H, м, H-5 Fur, H-3,5 Ph); 7.58–7.63 (3H, м, H-2,4,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 23.0 (2-CH₃); 30.9 (COCH₃); 112.8 (C-3 Fur); 114.6 (C-4 Fur); 127.7; 128.0 (C-2,6 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 130.1 (C-4 Ph); 133.2; 135.2; 142.0; 143.2; 145.7 (C-5 Fur); 150.5; 155.7; 202.3 (C=O).

Этиловый эфир 2-метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)никотиновой кислоты (10b). Выход 290 мг (83%), бежевые кристаллы, т. пл. 117–118 °С (этанол) (т. пл. 116–117 °С¹¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1273, 1360, 1536, 1598, 1726, 2982, 3143. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 6.8, OCH₂CH₃); 2.71 (3H, с, CH₃); 4.34 (2H, к, *J* = 6.4, OCH₂CH₃); 6.53 (1H, уш. с, H-4 Fur); 6.78 (1H, уш. с, H-3 Fur); 7.43–7.49 (3H, м, H-5 Fur, H-3,5 Ph); 7.54–7.63 (3H, м, H-2,4,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.0 (CH₃CH₂); 23.1 (2-CH₃); 62.3 (OCH₂); 112.4 (C-3 Fur); 113.7 (C-4 Fur); 126.0; 128.0 (C-2,6 Ph); 128.8 (C-3,5 Ph); 129.0; 130.1 (C-4 Ph); 135.2; 142.1; 143.7; 145.3 (C-5 Fur); 150.9; 157.2; 166.7 (C=O).

2-Метил-5-нитро-6-фенил-[4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил]фенилметанон (10с). Выход 310 мг (80%), бежевые кристаллы, т. пл. 102–103 °С (т. пл. 101–103 °С¹¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1267, 1351, 1536, 1675, 2925. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.53 (3H, с, CH₃); 6.30 (1H, уш. д, *J* = 5.1, H-4 Fur); 6.62 (1H, д, *J* = 4.5,

H-3 Fur); 7.30 (1H, уш. с, H-5 Fur); 7.42–7.51 (5H, м, H-2–6 Ph); 7.58 (1H, т, *J* = 7.5, H-4 PhCO); 7.62–7.69 (2H, м, H-3,5 PhCO); 7.79 (2H, д, *J* = 7.8, H-2,6 PhCO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 23.3 (2-CH₃); 112.3 (C-3 Fur); 114.8 (C-4 Fur); 128.0 (C-2,6 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 129.0 (2 сигнала, C-2,6 PhCO); 129.1 (C-3,5 PhCO); 130.1 (C-4 Ph); 131.1; 134.2; 135.3; 135.9; 141.9; 143.2; 145.3 (C-5 Fur); 150.9; 157.0; 195.2 (C=O).

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP05131602).

Список литературы

1. *Multicomponent Reactions: Synthesis of Bioactive Heterocycles*; Ameta, K. L.; Dandia, A., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2017, 1st ed.
2. Dömling, A.; Wang, W.; Wang, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083.
3. Cioc, R. C.; Ruijter, E.; Orru, R. V. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2958.
4. (a) Sharma, G. V.; Reddy, K. L.; Lakshmi, P. S.; Krishna, P. R. *Synthesis* **2006**, 55. (b) Debache, A.; Boulcina, R.; Belfaitah, A.; Rhouati, S.; Carboni, B. *Synlett* **2008**, 509. (c) Kumar, A.; Maurya, R. A. *Synlett* **2008**, 883.
5. *Multicomponent Reactions*; Herrera, R. P.; Marquéz-López, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 2015, p. 477.
6. Zhou, Y.; Kijima, T.; Kuwahara, S.; Watanabe, M.; Izumi, T. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3757.
7. Brown, A. M.; Kunze, D. L.; Yatani A. *Nature* **1984**, *311*, 570.
8. Takahashi, D.; Oyunzul, L.; Onoue, S.; Ito, Y.; Uchida, S.; Simsek, R.; Gunduz, M. G.; Safak, C.; Yamada, S. *Biol. Pharm. Bull.* **2008**, *31*, 473.
9. (a) Garaliene, V.; Barsys, V.; Mačys A.; Vigante, B.; Krauze, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4441. (b) Shan, R.; Velazquez, C.; Knaus, E. E. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 254. (c) Visentin, S.; Rolando, B.; Di Stilo, A.; Fruttero, R.; Novara, M.; Carbone, E.; Roussel, C.; Vanthuyn, N.; Gasco, A. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2688.
10. Vigante, B. A.; Terekhova, M. I.; Ozols, Ya. Ya.; Petrov, E. S.; Dubur, G. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, *25*, 1028. [Химия гетероцикл. соединений **1989**, 1228.]
11. Sagitullina, G. P.; Glizdinskaya, L. V.; Sagitullin, R. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 602. [Журн. орган. химии **2007**, 604.]
12. Zobenko, Y. A.; Pozhidaeva, S. A.; Kuratova, A. K.; Glyzdinskaya, L. V.; Vorontsova, M. A.; Sagitullina, G. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1014. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 1014.]
13. Bakhareva, S. V.; Berkova, G. A.; Vereshchagina, Ya. A.; Fel'gendler, A. V.; Fattakhova, G. R. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 1942. [Журн. общ. химии **2001**, 2049.]
14. Baraldi, P. G.; Simoni, D.; Manfredini, S. *Synthesis* **1983**, 902.
15. Gavrilin, G. F.; Bykova, L. U.; Rogachkova, T. D.; Novikova, É. I.; Savel'eva, G. S. *Pharm. Chem. J.* **1973**, *7*, 173 [Хим.-фарм. журн. **1973**, 7(3), 43.]
16. (a) <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/WC557300.html>. (b) <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/RA12B128.html>.
17. (a) Maquestiau, A.; Mayence, A.; Vanden Eynde, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3839. (b) Ghorbani-Choghamarani, A.; Zeinivand, J. *Synth Commun.* **2010**, *40*, 2457. (c) Balogh, M.; Hermecz, I.; Ménszáros, Z.; Laszlo, P. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2270. (d) Sabitha, G.; Kumar Reddy, G. S. K.; Reddy, C. S.; Fatima, N.; Yadav, J. S. *Synthesis* **2003**, 1267. (e) Mashraqui, S. H.; Karnik, M. A. *Synthesis* **1998**, 713. (f) Pfister, J. R. *Synthesis* **1990**, 689.