

Т. А. Воловненко, А. В. Тарасов*, Р. И. Зубатюк^а, О. В. Шишкин^а,
А. В. Туров, Ю. М. Воловенко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ХЛОРХИНОЛИН-3-КАРБАЛЬДЕГИДОВ С 2-ГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛАМИ

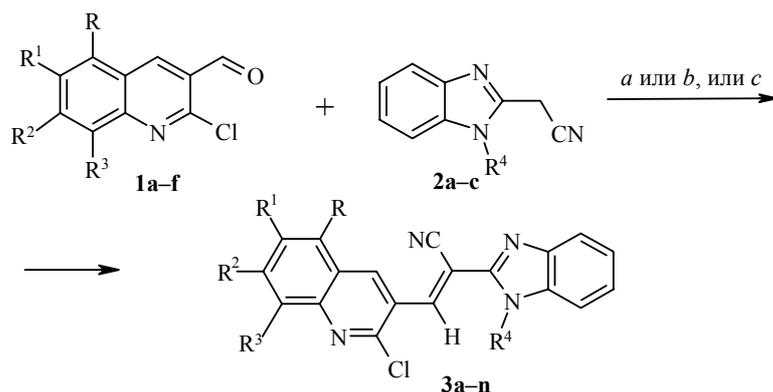
Изучено взаимодействие 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов с 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрилами и 1-бензил-1Н-имидазол-2-илацетонитрилом. Показано, что в мягких условиях образуются продукты конденсации по метиленовой группе. Проведение реакции в более жестких условиях приводит к внутримолекулярному нуклеофильному замещению атома хлора и образованию циклических ионных соединений (в случае N-замещенных гетарилацетонитрилов), которые впоследствии дезалкилируются.

Ключевые слова: (1-бензил-1Н-имидазол-2-ил)ацетонитрил, 2-(1-бензил-1Н-имидазол-2-ил)-3-(2-хлорхинолин-3-ил)акрилонитрилы, бензимидазо[1,2-*a*]бензо[*g*]-1,8-нафтиридин-6-карбонитрилы, 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрилы, бензо[*g*]-имидазо[1,2-*a*]-1,8-нафтиридин-4-карбонитрилы, 2-(1Н-бензимидазол-2-ил)-3-(2-хлор-хинолин-3-ил)акрилонитрилы, хлориды 5-алкил-6-цианобензимидазо[1,2-*a*]бензо[*g*]-1,8-нафтиридиния, 2-хлорхинолин-3-карбальдегиды.

Ранее мы показали [1–4], что взаимодействие (гет)ароматических 2-галогенальдегидов с гетарилацетонитрилами приводит на первой стадии к продуктам конденсации по типу реакции Кневенагеля, а последующее нуклеофильное замещение атома галогена сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием новых гетероциклических соединений.

В настоящей работе мы изучили взаимодействие 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов **1** с 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрилами **2** и 1-бензил-1Н-имидазол-2-илацетонитрилом **6**. Известен только один пример реакции 7-метил-2-хлорхинолин-3-карбальдегида с 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрилом [5], в результате чего образуется циклический продукт, обладающий флуоресцентными свойствами.

Реакция 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов **1** с 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрилами **2** в мягких условиях (нагревание в ДМФА при 90–95 °С или кипячение в 2-пропанол) приводит к продуктам конденсации по метиленовой группе – 2-(1Н-бензимидазол-2-ил)-3-(2-хлорхинолин-3-ил)-акрилонитрилам **3** (табл. 1). Исключением является альдегид **1a**, продукты конденсации которого **3a,e,j** были получены только при кратковременном кипячении в спирте (**3a** – в метаноле и **3e,j** – в 2-пропанол). Проведение реакции в ДМФА при участии альдегида **1a** дает смесь продуктов конденсации и циклических продуктов.



a ДМФА, 90–95 °С, 1–2 ч 30 мин; *b* 2-PrOH, кипячение, 10 мин – 3 ч;

c MeOH, кипячение, 10–20 мин.

1 a–c R = R¹ = H; **a** R² = R³ = H, **b** R² = Me, R³ = H; **c** R² = R³ = Me, **d** R = R³ = Me, R¹ = R² = H; **e** R = R² = R³ = H, R¹ = OMe; **f** R = R¹ = R² = H, R³ = OMe; **2 a** R⁴ = H, **b** R⁴ = Me, **c** R⁴ = Bn; **3 a–g** R¹ = H, **a** R = R² = R³ = R⁴ = H, **b** R = R⁴ = H, R² = R³ = Me, **c** R² = R⁴ = H, R = R³ = Me, **d** R = R² = R⁴ = H, R³ = OMe, **e** R = R² = R³ = H, R⁴ = Me, **f** R = H, R² = R³ = R⁴ = Me, **g** R² = H, R = R³ = R⁴ = Me, **h–n** R = H, **h** R¹ = OMe, R² = R³ = H, R⁴ = Me, **i** R¹ = R² = H, R³ = OMe, R⁴ = Me, **j** R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = Bn, **k** R¹ = R³ = H, R² = Me, R⁴ = Bn, **l** R¹ = H, R² = R³ = Me, R⁴ = Bn, **m** R¹ = OMe, R² = R³ = H; R⁴ = Bn, **n** R¹ = R² = H, R³ = OMe, R⁴ = Bn

Т а б л и ц а 1

Характеристики акрилонитрилов **3**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С*	Выход, %
		Cl	N		
3a	C ₁₉ H ₁₁ ClN ₄	<u>10.73</u>	<u>17.02</u>	208	80
		10.72	16.94		
3b	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄	<u>9.79</u>	<u>15.70</u>	> 300	86
		9.88	15.61		
3c	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄	<u>9.82</u>	<u>15.54</u>	> 300	91
		9.88	15.61		
3d	C ₂₀ H ₁₃ ClN ₄ O	<u>9.87</u>	<u>15.55</u>	> 300	87
		9.83	15.53		
3e	C ₂₀ H ₁₃ ClN ₄	<u>10.21</u>	<u>16.29</u>	221	84
		10.28	16.25		
3f	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₄	<u>9.57</u>	<u>15.10</u>	230	79
		9.51	15.03		
3g	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₄	<u>9.45</u>	<u>15.09</u>	204	71
		9.51	15.03		
3h	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ O	<u>9.39</u>	<u>15.01</u>	227	80
		9.46	14.95		
3i	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ O	<u>9.43</u>	<u>15.04</u>	237	75
		9.46	14.95		
3j	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₄	<u>8.40</u>	<u>13.37</u>	212	72
		8.42	13.31		
3k	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₄	<u>8.14</u>	<u>12.93</u>	189	71
		8.15	12.88		
3l	C ₂₈ H ₂₁ ClN ₄	<u>7.93</u>	<u>12.54</u>	163	74
		7.90	12.48		
3m	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₄ O	<u>7.81</u>	<u>12.38</u>	204	75
		7.86	12.43		
3n	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₄ O	<u>7.89</u>	<u>12.44</u>	186	79
		7.86	12.43		

* При нагревании может происходить реакция гетероциклизации.

Строение соединений **3** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^1H (DMSO-d_6) синглета Н-4 протона хинолинового ядра при 8.88–9.29 и стирильного протона СН синглета при 8.12–8.62 м. д. В случае соединений **3a–d** присутствует также сигнал протона NH с химическим сдвигом 13.18–13.21 м. д. Отнесение сигналов в спектрах соединений **3** сделано с помощью экспериментов по гомоядерной (COSY, NOESY-1D) и гетероядерной (HMQC и HMBC) корреляциям на примере продукта **3m** (рис. 1), полный список найденных гетероядерных корреляций приведен в табл. 2. В ИК спектрах соединений **3** наблюдаются валентные колебания нитрильной группы в области 2241–2207, а также группы NH при 3317–3249 cm^{-1} для соединений **3a–d** (табл. 3).

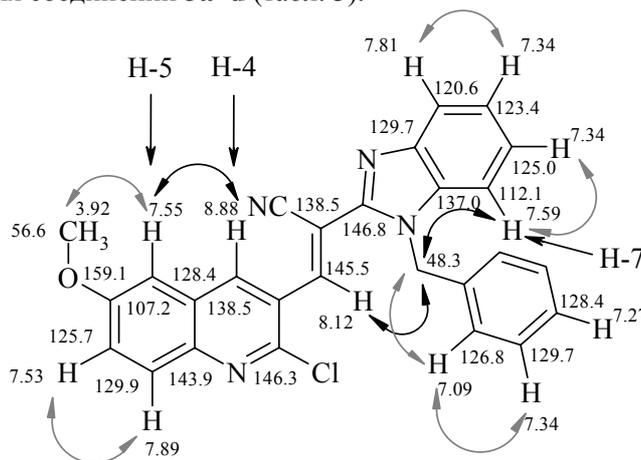


Рис. 1. Отнесение сигналов и эффект Оверхаузера для соединения **3m**

Т а б л и ц а 2

Гетероядерные корреляции для соединения **3m** (DMSO-d_6)

Сигналы протонов, δ , м. д.	Химические сдвиги углеродных сигналов, с которыми имеется корреляция, δ , м. д.	
	HMQC	HMBC
8.88	138.5	146.3; 143.9; 107.2; 145.5
8.12	145.5	146.8; 146.3; 138.5; 116.1
7.89	129.9	159.1; 128.4
7.81	120.6	125.0
7.59	112.1	124.0
7.55	107.2	159.1
7.53	125.7	159.1
7.34	129.7	126.8;
	125.0	137.0; 120.6
	123.4	129.7; 112.1
7.27	128.4	126.8
7.09	126.8	48.3; 128.4
5.83	48.3	146.8; 137.0; 126.8
3.92	56.6	159.1

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений 3

Соединение	ИК спектр, ν_{CN} (ν_{NH}), см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)*		
		Характерные сигналы	CH=CCN (1H, с)	H-4 хинолин. (1H, с)
1	2	3	4	5
3a	2230 (3249)	7.24–7.29 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.50–7.52 (1H, м, H-7 бензимидазол); 7.70–7.73 (2H, м, H-6 хинолин, H-4 бензимидазол); 7.89 (1H, т, $J = 7.2$, H-7 хинолин); 8.01 (1H, д, $J = 8.4$, H-5 хинолин); 8.16 (1H, д, $J = 8.0$, H-8 хинолин); 13.21 (1H, с, NH)	8.60	9.09
3b	2241 (3277)	2.50 (3H, с, C-CH ₃); 2.68 (3H, с, C-CH ₃); 7.23 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.52 (2H, д, $J = 8.0$, H-6 хинолин, H-7 бензимидазол); 7.68 (1H, д, $J = 7.2$, H-4 бензимидазол); 7.85 (1H, д, $J = 8.4$, H-5 хинолин); 13.18 (1H, с, NH)	8.58	8.99
3c	2224 (3317)	2.68 (3H, с, C-CH ₃); 2.74 (3H, с, C-CH ₃); 7.23–7.28 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.40 (1H, д, $J = 7.2$); 7.53 (1H, д, $J = 7.2$); 7.58 (1H, д, $J = 7.2$); 7.68 (1H, д, $J = 8.0$, H-7 хинолин); 13.20 (1H, с, NH)	8.62	9.29
3d	2234 (3303)	4.04 (3H, с, O-CH ₃); 7.24–7.26 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.31 (1H, д, $J = 7.2$, H-7 хинолин); 7.56–7.67 (4H, м, H-5,6 хинолин, H-4,7 бензимидазол); 13.21 (1H, с, NH)	8.57	9.00
3e	2227	4.11 (3H, с, N-CH ₃); 7.28–7.35 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.61 (1H, д, $J = 7.2$, H-7 бензимидазол); 7.70–7.74 (2H, м, H-6 хинолин, H-4 бензимидазол); 7.90 (1H, т, $J = 7.2$, H-7 хинолин); 8.00 (1H, д, $J = 7.6$, H-5 хинолин); 8.16 (1H, д, $J = 7.2$, H-8 хинолин)	8.39	9.12
3f	2231, 2204	2.56 (3H, с, C-CH ₃); 2.68 (3H, с, C-CH ₃); 4.11 (3H, с, N-CH ₃); 7.27 (1H, т, $J = 7.6$, бензимидазол); 7.33 (1H, т, $J = 7.6$, бензимидазол); 7.53 (1H, д, $J = 8.0$, H-7 бензимидазол); 7.60 (1H, д, $J = 8.4$, H-6 хинолин); 7.69 (1H, д, $J = 8.0$, H-4 бензимидазол); 7.86 (1H, д, $J = 8.4$, H-5 хинолин)	8.41	9.02
3g	2207	2.95 (3H, с, C-CH ₃); 3.04 (3H, с, C-CH ₃); 4.45 (3H, с, N-CH ₃); 7.90–8.00 (5H, м, H-6 хинолин, H-4,5,6,7 бензимидазол); 8.18 (1H, д, $J = 7.2$, H-7 хинолин)	8.78	10.32
3h	2230	4.12 (3H, с, N-CH ₃); 4.39 (3H, с, O-CH ₃); 7.83–7.94 (5H, м, H-5 хинолин, H-4,5,6,7 бензимидазол); 8.01 (1H, д, $J = 9.6$, H-7 хинолин); 8.22 (1H, д, $J = 9.6$, H-8 хинолин)	8.68	9.82

1	2	3	4	5
3i	2231	4.04 (3H, с, N-CH ₃); 4.11 (3H, с, O-CH ₃); 7.28–7.37 (3H, м, Н-7 хинолин, Н-5,6 бензимидазол); 7.60–7.67 (3H, м, Н-6 хинолин, Н-4,7 бензимидазол); 7.70 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, Н-5 хинолин)	8.39	9.04
3j	2237	5.81 (2H, с, CH ₂ Ph); 7.12 (2H, д, <i>J</i> = 7.2, Н-2,6 Ph); 7.26–7.35 (5H, м, Н-5,6 бензимидазол, Н-3,4,5 Ph); 7.49–7.51 (1H, м, Н-7 бензимидазол); 7.69 (1H, т, <i>J</i> = 7.2, Н-6 хинолин); 7.76–7.78 (1H, м, Н-4 бензимидазол); 7.87 (1H, т, <i>J</i> = 7.2, Н-7 хинолин); 7.96 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, Н-5 хинолин); 8.11 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, Н-8 хинолин)	8.14	9.00
3k	2234	2.61 (3H, с, C-CH ₃); 5.77 (2H, с, CH ₂ Ph); 7.12 (2H, д, <i>J</i> = 7.2, Н-2,6 Ph); 7.26–7.36 (5H, м, Н-5,6 бензимидазол, Н-3,4,5 Ph); 7.49–7.52 (1H, м, Н-7 бензимидазол); 7.54 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, Н-6 хинолин); 7.77–7.79 (2H, м, Н-8 хинолин, Н-4 бензимидазол); 8.01 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, Н-5 хинолин)	8.14	8.96
3l	2230	2.54 (3H, с, C-CH ₃); 2.65 (3H, с, C-CH ₃); 5.81 (2H, с, CH ₂ Ph); 7.12 (2H, д, <i>J</i> = 7.2, Н-2,6 Ph); 7.28–7.35 (5H, м, Н-5,6 бензимидазол, Н-3,4,5 Ph); 7.48–7.52 (2H, м, Н-6 хинолин, Н-7 бензимидазол); 7.76–7.78 (1H, м, Н-4 бензимидазол); 7.81 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, Н-5 хинолин)	8.17	8.91
3m	2232	3.92 (3H, с, O-CH ₃); 5.83 (2H, с, CH ₂ Ph); 7.09 (1H, д, <i>J</i> = 7.2, Н-2,6 Ph); 7.27–7.36 (5H, м, Н-5,6 бензимидазол, Н-3,4,5 Ph); 7.53–7.60 (3H, м, Н-5,7 хинолин, Н-7 бензимидазол); 7.81–7.82 (1H, м, Н-4 бензимидазол); 7.89 (1H, д, <i>J</i> = 8.8, Н-8 хинолин)	8.12	8.88
3n	2230	4.02 (3H, с, O-CH ₃); 5.82 (2H, с, CH ₂ Ph); 7.12 (2H, д, <i>J</i> = 7.2, Н-2,6 Ph); 7.28–7.35 (6H, м, Н-6 хинолин, Н-5,6 бензимидазол, Н-3,4,5 Ph); 7.48–7.50 (1H, м, Н-7 бензимидазол); 7.59–7.61 (2H, м, Н-5,7 хинолин); 7.77–7.79 (1H, м, Н-4 бензимидазол)	8.14	8.91

* Спектры ЯМР ¹H снимали в ДМСО-d₆ (соединения **3a–f,i–n**) и дейтерированной трифторуксусной кислоте (соединения **3g,h**).

Данные РСА соединения **3i** свидетельствуют об образовании только одного из возможных изомеров, а именно *E*-изомера (рис. 2).

Следует отметить заметную стерическую напряженность молекулы **3i**, связанную с наличием объемных заместителей при центральной двойной связи C=C. На это указывают сильно укороченные внутримолекулярные

Таблица 4

Бензимидазо[1,2-*c*]бензо[*g*]-1,8-нафтиридин-6-карбонитрилы 4

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		ИК спектр, ν_{CN} , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (<i>J</i> , Гц)*			Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	Выход, %**
		N			Характерные сигналы	H-7 (1H, c), H-8 (1H, c)	H-1 (1H, д)		
4a	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{N}_4$	19.01 19.04	19.04	2232	7.59–7.65 (2H, м, H-2,3); 7.71 (1H, т, <i>J</i> = 7.6, H-10); 8.00–8.04 (2H, м, H-4,11); 8.24–8.28 (2H, м, H-12, 9)	8.85, 9.13	9.25 (<i>J</i> = 7.2)	297	86
4b	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$	18.21 18.17	18.21	2227	2.86 (3H, c, C-CH ₃); 7.86 (1H, д, <i>J</i> = 8.8, H-10); 8.04–8.14 (3H, м, H-2,3,4); 8.26 (1H, д, <i>J</i> = 8.8, H-9); 8.41 (1H, c, H-12)	9.26, 9.32	9.92 (<i>J</i> = 7.6)	> 300	83
4c	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4$	17.33 17.38	17.33	2230	2.84 (3H, c, C-CH ₃); 3.16 (3H, c, C-CH ₃); 7.86 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-10); 8.05–8.16 (4H, м, H-2,3,4,9)	9.27, 9.30	9.91 (<i>J</i> = 8.0)	> 300	85
4d	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4$	17.40 17.38	17.40	2227	2.98 (3H, c, C-CH ₃); 3.16 (3H, c, C-CH ₃); 7.75 (1H, д, <i>J</i> = 6.8, H-10); 8.06–8.18 (4H, м, H-2,3,4,11)	9.36, 9.59	9.90 (<i>J</i> = 8.0)	> 300	82
4e	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$	17.26 17.27	17.26	2235	3.99 (3H, c, O-CH ₃); 7.55–7.63 (4H, м, H-2,3,9,11); 7.95 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, H-4); 8.15 (1H, д, <i>J</i> = 8.8, H-12)	8.81, 8.99	9.28 (<i>J</i> = 7.2)	> 300	86
4f	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$	17.21 17.27	17.21	2230	4.16 (3H, c, O-CH ₃); 7.51 (1H, д, <i>J</i> = 7.2, H-11); 7.62–7.71 (3H, м, H-2,3,10); 7.82 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-4); 8.03 (1H, д, <i>J</i> = 7.6, H-9)	8.92, 9.16	9.37 (<i>J</i> = 8.0)	> 300	88

* Спектры ЯМР ^1H снимали в ДМСО- d_6 (соединения **4a,e,f**) и дейтерированной трифторуксусной кислоте (соединения **4b–d**).

** Метод А.

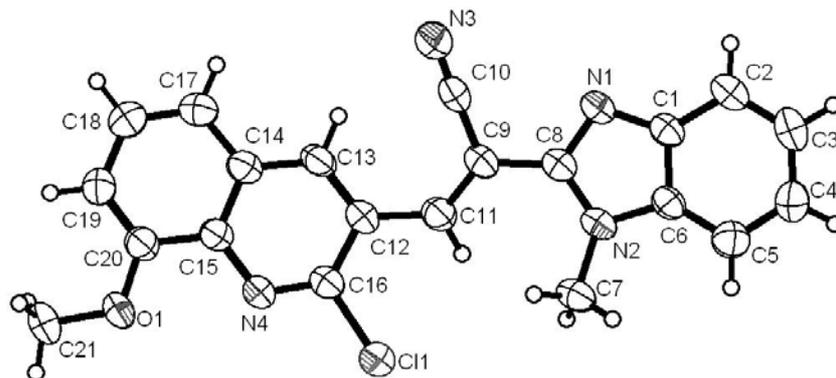
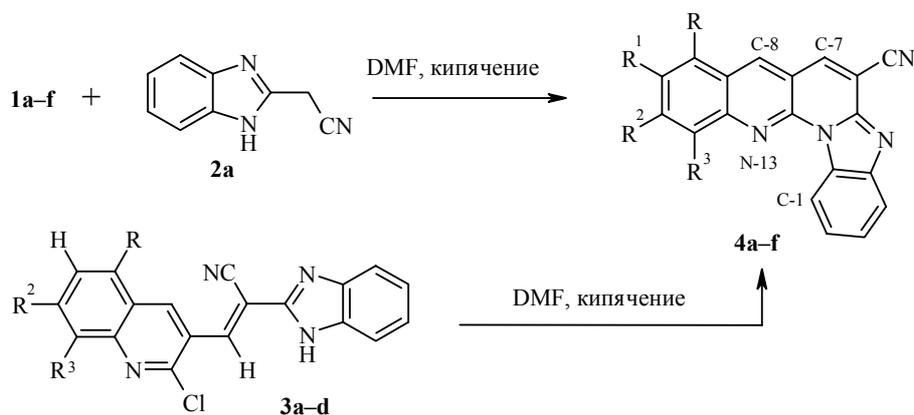


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **3i**, по данным РСА. Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов показаны на уровне 50% вероятности

контакты C(7)...H(11) 2.55 и C(10)...H(14) 2.44 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 Å [6], которые приводят к разуплощению молекулы (торсионные углы N(2)–C(8)–C(9)–C(11) $-24.0(3)^\circ$ и C(9)–C(11)–C(12)–C(13) $22.6(4)^\circ$), а также к увеличению валентных углов C(11)–C(9)–C(10) $122.6(2)^\circ$ и C(8)–N(2)–C(7) $129.85(18)^\circ$ по сравнению с аналогичными углами C(10)–C(9)–C(8) $112.59(17)^\circ$ и C(6)–N(2)–C(7) $123.04(18)^\circ$ соответственно.

Циклические соединения **4** (табл. 4), которые в дальнейших исследованиях мы рассматривали как модельные, синтезировали из 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов **1** и N-незамещенного 1H-бензимидазол-2-ил-ацетонитрила **2a** при более жестких условиях (кипячение в ДМФА). С высокими выходами соединения **4** (табл. 4) могут быть получены в аналогичных условиях также из соответствующих продуктов конденсации **3a–d**. Как отмечалось выше, соединение **4b** было синтезировано ранее [5]. Все остальные продукты – **4a,c–f** являются новыми веществами.

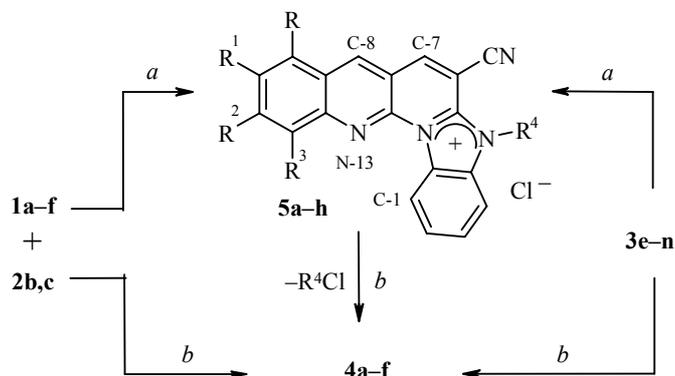


4 a–d R¹ = H, **a** R = R² = R³ = H, **b** R = R³ = H, R² = Me, **c** R = H, R² = R³ = Me,
d R = R³ = Me, R² = H, **e**, **f** R = R² = H, **e** R¹ = OMe, R³ = H, **f** R¹ = H, R³ = OMe

В самом слабом поле спектров ЯМР ^1H соединений **4** наблюдается дублет Н-1, аномальный химический сдвиг которого – 9.25–9.37 (ДМСО- d_6) или 9.90–9.92 м. д. (ТФК) – объясняется влиянием электронной пары атома N-13. Синглеты Н-7 и Н-8 часто сближены и наблюдаются в слабом поле в области 8.81–9.16 (ДМСО- d_6) или 9.26–9.59 м. д. (ТФК). Для ИК спектров продуктов **4** характерной является интенсивная полоса валентных колебаний группы CN в области 2235–2227 cm^{-1} .

При непродолжительном кипячении в ДМФА 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов **1** с N-замещенными 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрилами **2b,c** были получены ионные соединения **5** (табл. 5) с положительным зарядом, рассредоточенным на атомах азота, и анионом Cl^- в качестве противоиона. В аналогичных условиях с одинаково хорошими выходами продукты **5** могут быть получены также из соответствующих соединений **3**.

Расположение характеристичных сигналов в спектрах ЯМР ^1H продуктов **5** (табл. 6) аналогично таковым в спектрах циклических соединений **4**. Однако дублет Н-1 незначительно смещается в слабое поле – 10.01–10.20 м. д. (ТФК). Синглеты Н-7 и Н-8 находятся в области 9.26–9.57 м. д. (ТФК) и в отдельных случаях сливаются в один сигнал. Характеристичным для спектров соединений **5** является наличие сигналов метильного (4.80–4.98 м. д.) или бензильного заместителя (6.48 м. д. для группы CH_2) при атоме N-5. Полоса валентных колебаний нитрильной группы наблюдается при 2246–2207 cm^{-1} .



a – ДМФА, кипячение, 20 мин – 1 ч 30 мин; *b* – ДМФА, кипячение, 3–12 ч.
5 a-c $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$, **a** $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Me}$, **b** $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, **c** $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$,
d $\text{R} = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, **e-h** $\text{R} = \text{H}$, **e** $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Me}$,
f $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{OMe}$, $\text{R}^4 = \text{Me}$, **g** $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{Bn}$,
h $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Bn}$

Последующие исследования показали, что в результате длительного кипячения ионных соединений **5** в ДМФА происходит элиминирование заместителя от атома N-5, в результате чего образуются циклические продукты, спектры ЯМР ^1H которых идентичны спектрам модельных соединений **4**.

Как мы и предполагали, в реакциях элиминирования лучшей уходящей группой является бензильный заместитель в силу большей стабильности бензильного катиона. Подтверждением этому служит меньшее время, необходимое для проведения реакции элиминирования, а также невозможность во многих случаях выделить ионные соединения **5** в индивидуальном виде в реакциях с 1-бензил-1H-бензимидазол-2-илацетонитрилом **2c**.

Исследование процессов гетероциклизации и элиминирования мы продолжили изучать на примере реакций 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов **1** с 1-бензил-1H-имидазол-2-илацетонитрилом **6**.

Т а б л и ц а 5

5-Алкил-6-цианобензимидазо[1,2-а]бензо[g]-1,8-нафтиридинийхлориды **5 и 2-(1-бензил-1H-имидазол-2-ил)-3-(2-хлорхинолин-3-ил)акрилонитрилы **7****

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С*	Выход, %**
		Cl	N		
5a	C ₂₀ H ₁₃ ClN ₄	<u>10.23</u>	<u>16.32</u>	164	79
		10.28	16.25		
5b	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄	<u>9.95</u>	<u>15.57</u>	232	77
		9.88	15.61		
5c	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₄	<u>9.45</u>	<u>15.06</u>	275	80
		9.51	15.03		
5d	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₄	<u>9.49</u>	<u>14.97</u>	> 300	75
		9.51	15.03		
5e	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ O	<u>9.47</u>	<u>15.01</u>	> 300	77
		9.46	14.95		
5f	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ O	<u>9.53</u>	<u>14.99</u>	238	78
		9.46	14.95		
5g	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₄	<u>8.18</u>	<u>12.95</u>	247	72
		8.15	12.88		
5h	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₄ O	<u>7.80</u>	<u>12.52</u>	251	74
		7.86	12.43		
7a	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₄	<u>15.15</u>	<u>9.62</u>	162	83
		15.11	9.56		
7b	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₄	<u>14.59</u>	<u>9.13</u>	157	79
		14.56	9.21		
7c	C ₂₄ H ₁₉ ClN ₄	<u>14.08</u>	<u>8.96</u>	145	86
		14.05	9.89		
7d	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₄ O	<u>14.04</u>	<u>8.78</u>	158	85
		13.98	8.84		
7e	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₄ O	<u>14.01</u>	<u>8.90</u>	129	89
		13.98	8.84		

* При нагревании соединений **7a–e** может происходить реакция гетероциклизации.

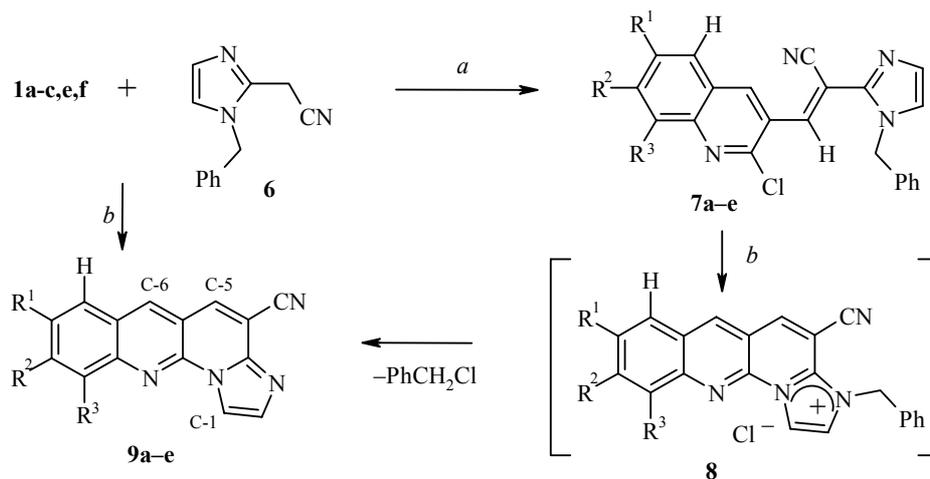
** Приведен выход соединений **5a–h** по методу А.

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений 5

Соединение	ИК спектр, ν_{CN} , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)*		
		Характерные сигналы	H-7 (1H, c), H-8 (1H, c)	H-1 (1H, д)
5a	2246	4.80 (3H, c, N-CH ₃); 8.00 (1H, т, $J = 7.2$, H-10); 8.12–8.15 (3H, м, H-2,3,4); 8.31 (1H, т, $J = 8.0$, H-11); 8.37 (1H, д, $J = 8.4$, H-9); 8.60 (1H, д, $J = 8.4$, H-12)	9.34, 9.39	10.05 ($J = 8.0$)
5b	2231	2.91 (3H, c, C-CH ₃); 4.84 (3H, c, N-CH ₃); 7.92 (1H, д, $J = 8.4$, H-10); 8.12–8.17 (3H, м, H-2,3,4); 8.31 (1H, д, $J = 8.8$, H-9); 8.46 (1H, c, H-12)	9.36, 9.36	10.10 ($J = 7.6$)
5c	2230	2.84 (3H, c, C-CH ₃); 3.16 (3H, c, C-CH ₃); 4.80 (3H, c, N-CH ₃); 7.87 (1H, д, $J = 8.4$, H-10); 8.10–8.16 (4H, м, H-2,3,4,9)	9.29, 9.32	10.04 ($J = 7.6$)
5d	2207	2.98 (3H, c, C-CH ₃); 3.15 (3H, c, C-CH ₃); 4.80 (3H, c, N-CH ₃); 7.74 (1H, д, $J = 7.2$, H-10); 8.08–8.14 (4H, м, H-2,3,4,11)	9.40, 9.57	10.01 ($J = 7.2$)
5e	2235	4.38 (3H, c, OCH ₃); 4.98 (3H, c, N-CH ₃); 7.83 (1H, c, H-9); 8.19 (1H, д, $J = 9.2$, H-11); 8.30–8.33 (3H, м, H-2,3,4); 8.69 (1H, д, $J = 9.2$, H-12)	9.44, 9.50	10.20 ($J = 6.8$)
5f	2231	4.45 (3H, c, OCH ₃); 4.83 (3H, c, N-CH ₃); 7.77 (1H, д, $J = 8.4$, H-11); 7.94–8.02 (2H, м, H-9,10); 8.15–8.19 (3H, м, H-2,3,4)	9.37, 9.40	10.12 ($J = 6.8$)
5g	2230	2.87 (3H, c, C-CH ₃); 6.48 (2H, c, CH ₂ Ph); 7.31 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.45 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.88 (1H, д, $J = 8.4$, H-10); 8.09–8.14 (3H, м, H-2,3,4); 8.27 (1H, д, $J = 8.8$, H-9); 8.44 (1H, c, H-12)	9.33, 9.33	10.12 ($J = 8.4$)
5h	2232	4.18 (3H, c, OCH ₃); 6.48 (2H, c, CH ₂ Ph); 7.28–7.30 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.43–7.45 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.64 (1H, c, H-9); 8.02–8.15 (4H, м, H-2,3,4,11); 8.52 (1H, д, $J = 9.2$, H-12)	9.26, 9.33	10.08 ($J = 8.4$)

* Спектры ЯМР ^1H снимали в дейтерированной трифторуксусной кислоте.

Продукты конденсации **7** (табл. 5, 7) были получены при взаимодействии исходных соединений в кипящем 2-пропанол или при нагревании в ДМФА (90–95 °С). В спектрах ЯМР ^1H этих соединений синглет H-4 хинолинового ядра аналогично спектрам продуктов конденсации **3** наблюдается в наиболее слабом поле – при 8.73–8.85 м. д.



При этом синглет стирильного протона находится в более сильном поле при 7.80–7.88 м. д. Все отнесения сигналов были осуществлены на основе исследований по гомоядерной (COSY, NOESY-1D) и гетероядерной (HMQC и HMBC) корреляциях на примере соединения **7e** (рис. 3, табл. 8).

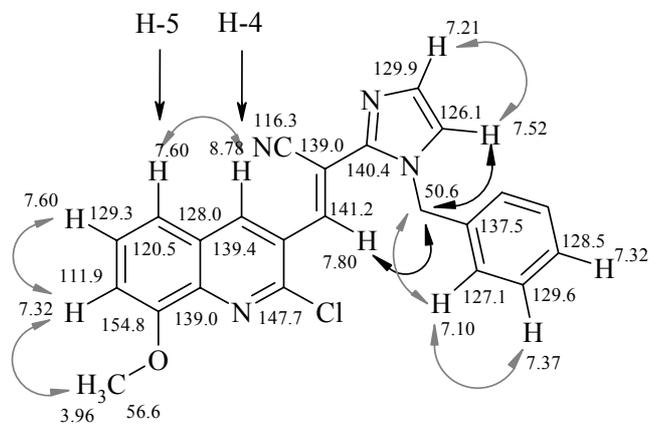


Рис. 3. Отнесение сигналов и эффект Оверхаузера для соединения **7e**

Т а б л и ц а 7

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений 7

Соединение	ИК спектр, $\nu_{\text{CN}}, \text{cm}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)*		
		Характерные сигналы	CH=CCN (1H, c)	H-4 хинолин (1H, c)
7a	2230	5.56 (2H, c, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 7.13–7.15 (3H, м, H-2,6 Ph, H-4 имидазол); 7.29–7.40 (4H, м, H-3,4,5 Ph, H-5 имидазол); 7.69 (1H, т, $J = 7.6$, H-6 хинолин); 7.84 (1H, т, $J = 7.6$, H-7 хинолин); 7.94 (1H, д, $J = 8.0$, H-5 хинолин); 8.07 (1H, д, $J = 8.0$, H-8 хинолин)	7.88	8.85
7b	2227	2.59 (3H, c, CH_3); 5.55 (2H, c, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 7.11–7.17 (3H, м, H-2,6 Ph, H-4 имидазол); 7.28–7.39 (4H, м, H-3,4,5 Ph, H-5 имидазол); 7.51 (1H, д, $J = 7.6$, H-6 хинолин); 7.73 (1H, c, H-8 хинолин); 7.95 (1H, д, $J = 8.0$, H-5 хинолин)	7.86	8.80
7c	2224	2.51 (3H, c, CH_3); 2.63 (3H, c, CH_3); 5.55 (2H, c, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 7.12–7.15 (3H, м, H-2,6 Ph, H-4 имидазол); 7.27–7.39 (4H, м, H-3,4,5 Ph, H-5 имидазол); 7.48 (1H, д, $J = 8.4$, H-6 хинолин); 7.77 (1H, д, $J = 8.4$, H-5 хинолин)	7.87	8.75
7d	2227	3.94 (3H, c, CH_3); 5.56 (2H, c, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 7.13–7.15 (3H, м, H-2,6 Ph, H-4 имидазол); 7.30–7.43 (6H, м, H-5,7 хинолин, H-3,4,5 Ph, H-5 имидазол); 7.82–7.84 (1H, м, H-8 хинолин)	7.86	8.73
7e	2224	3.96 (3H, c, CH_3); 5.57 (2H, c, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 7.10 (2H, д, $J = 8.4$, H-2,6 Ph); 7.21 (1H, c, H-4 имидазол); 7.29–7.38 (4H, м, H-3,4,5 Ph, H-7 хинолин); 7.52 (1H, c, H-5 имидазол); 7.60–7.63 (2H, м, H-5,6 хинолин)	7.80	8.78

* Спектры ЯМР ^1H снимали в ДМСО- d_6 .

В отличие от реакций с 1H-бензимидазол-2-илацетонитрилами **2b,c**, даже при кратковременном кипячении исходных соединений **1** и **6** в ДМФА ионные соединения **8** выделены не были, поскольку в результате элиминирования бензильного заместителя сразу образовывались циклические продукты **9** (табл. 9), которые являются производными новой гетероциклической системы – бензо[g]имидазо[1,2-a]-1,8-нафтиридина. Соединения **9** в аналогичных условиях были получены также из соответствующих продуктов **7**.

Т а б л и ц а 8

Гетероядерные корреляции для соединения 7e (ДМСО- d_6)

Сигналы протонов δ , м. д.	Химические сдвиги углеродных сигналов, с которыми имеется корреляция	
	HMQC	HMBC
8.78	139.4	154.8; 147.7; 141.2; 139.0; 120.5
7.80	141.2	147.7; 140.4; 139.0; 116.3; 120.5
7.61	129.3 120.5	154.8; 128.0 139.0
7.52	126.1	140.4; 129.9
7.37	129.6	137.5; 129.6; 127.1
7.32	111.9 128.5	139.0; 154.8; 120.5 127.1
7.21	129.9	140.4
7.10	127.1	129.6; 128.5; 127.1
5.57	50.6	140.4; 137.5; 127.1; 126.1
3.96	56.6	154.8

В спектрах ЯМР ^1H циклических соединений **9** характерным является наличие 3 синглетов в области слабого поля, соответствующих H-5 (8.50–8.62), H-1 (8.56–8.66) и H-6 (9.00–9.21 м. д.) (рис. 4). Положение характеристических сигналов определено с помощью экспериментов по гомоядерной и гетероядерной коррекции на примере соединения **9e** (табл. 10). В ИК спектрах полоса группы CN циклических продуктов **9** наблюдается при $2235\text{--}2227\text{ см}^{-1}$ и является более интенсивной, чем полоса группы CN продуктов конденсации **7** при $2230\text{--}2224\text{ см}^{-1}$.

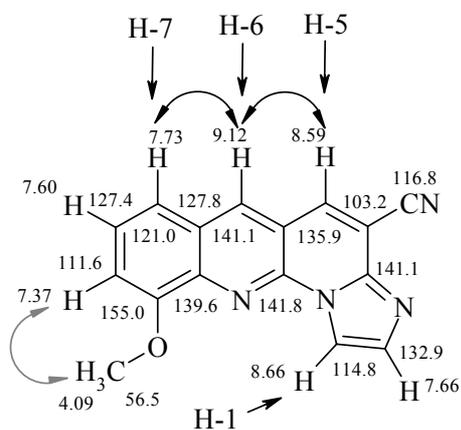


Рис. 4. Отнесение сигналов и эффект Оверхаузера для соединения **9e**

Таблица 9

Бензо[*g*]имидазо[1,2-*c*]-1,8-нафтиридин-4-карбонитрилы 9

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		ИК спектр, ν_{CN} , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (<i>J</i> , Гц)*		Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	Выход, %**	
		N			Н-5 (1H, c)	Н-1 (1H, c)			Н-6 (1H, c)
9a	$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_4$	<u>23.02</u> 22.94		2227	Характерные сигналы 7.67 (1H, c, H-2); 7.72 (1H, т, <i>J</i> = 7.6, H-8); 7.96 (1H, т, <i>J</i> = 7.6, H-9); 8.15 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-7); 8.23 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-10)	8.62 8.65	8.62 8.65	9.21 9.21	> 300 94
9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4$	<u>21.65</u> 21.69		2235	2.77 (3H, c, CH_3); 7.50 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-8); 7.64 (1H, c, H-2); 7.88 (1H, c, H-10); 8.05 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-7)	8.53 8.56	8.53 8.56	9.05 9.05	276 95
9c	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4$	<u>20.49</u> 20.58		2230	2.58 (3H, c, CH_3); 2.78 (3H, c, CH_3); 7.48 (1H, д, <i>J</i> = 8.8, H-8); 7.65 (1H, c, H-2); 7.89 (1H, д, <i>J</i> = 8.8, H-7)	8.50 8.62	8.50 8.62	9.00 9.00	> 300 91
9d	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$	<u>20.47</u> 20.43		2232	3.98 (3H, c, CH_3); 7.56–7.61 (2H, м, H-7, 9); 7.65 (1H, c, H-2); 8.05 (1H, д, <i>J</i> = 9.2, H-10)	8.61 8.61	8.61 8.61	9.03 9.03	297 94
9e	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$	<u>20.35</u> 20.43		2230	4.09 (3H, c, CH_3); 7.37 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, H-9); 7.60 (1H, т, <i>J</i> = 8.0, H-8); 7.66 (1H, c, H-2); 7.73 (1H, д, <i>J</i> = 8.4, H-7)	8.59 8.66	8.59 8.66	9.12 9.12	282 96

* Спектры ЯМР ^1H снимали в ДМСО- d_6 .

** Метод А.

Гетероядерные корреляции для соединения 9e (ДМСO-d₆)

Сигналы протонов δ , м. д.	Химические сдвиги углеродных сигналов, с которыми имеется корреляция	
	HMQC	HMBC
9.12	141.1	155.0; 141.8; 139.6; 127.8; 121.0
8.66	114.8	141.1; 132.9
8.59	135.9	141.1; 141.8; 116.8; 115.4; 103.2
7.73	121.0	141.1; 139.6
7.66	132.9	141.1
7.60	127.4	155.0; 127.8
7.37	111.6	155.0
4.09	56.5	155.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Perkin–Elmer Spectrum BX в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H измерены на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц) в ДМСO-d₆ или дейтерированной трифторуксусной кислоте, внутренний стандарт ТМС. Эксперименты по ЯЭО выполнены по методике NOESY-1D, время смешивания 500 мс. Спектры HMQC получены для 128 инкрементов по 32 накопления на инкремент со спектральным диапазоном для протонов 4 кГц, а для углерода – 21 кГц. Время смешивания соответствовало ¹J_{CH} = 140 Гц. Спектры HMBC получены для 400 инкрементов по 32 накопления на инкремент со спектральным диапазоном для протонов 4 кГц, а для углерода – 21 кГц. Время смешивания соответствовало ²⁻³J_{CH} = 8 Гц. Температуры плавления измерены на малогабаритном нагревательном столе типа Voetius с прибором для наблюдения РНМК 05 VEB Analytik. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ–метанол, 9:1.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3i. Кристаллы соединения 3i, моноклинные, получены путем медленной кристаллизации из горячего раствора вещества 3i в ДМФА. C₂₁H₁₅ClN₄O, при 20 °C: $a = 11.6324(4)$, $b = 19.8026(9)$, $c = 7.5798(4)$ Å, $\beta = 101.298(4)^\circ$, $V = 1712.18(13)$ Å³, $M_r = 374.82$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.454$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.24$ мм⁻¹, $F(000) = 776$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 16 867 отражений (2921 независимое, $R_{\text{int}} = 0.046$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α , графитовый монохроматор, CCD детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX97 [7]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ ($n = 1.5$ для атомов водорода метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.092$ по 2921 отражению ($R_1 = 0.040$ по 1907 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.01$). Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 726718).

Синтез 2-(1Н-бензимидазол-2-ил)-3-(2-хлорхинолин-3-ил)акрилонитрилов 3f-i,k-n (общая методика). К раствору 2 ммоль 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрила **2b,c** в 2–3 мл ДМФА (или в 5–7 мл 2-пропанола) добавляют 2 ммоль 2-хлорхинолин-3-карбальдегида **1b-f** и нагревают на кипящей водяной бане 1 ч – 2 ч 30 мин (в случае 2-пропанола кипятят 40 мин – 3 ч). Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Синтез 2-(1Н-бензимидазол-2-ил)-3-(2-хлорхинолин-3-ил)акрилонитрилов 3a-e,j (общая методика). К раствору 2 ммоль 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрила **2a-c** в 5–7 мл 2-пропанола (или в 5–7 мл метанола для соединения **3a**) добавляют 2 ммоль соединения **1** и кипятят 10–20 мин (в случае соединений **3a-d**) или 30 мин–1 ч (в случае соединений **3e,j**). Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Синтез бензимидазо[1,2-а]бензо[g]-1,8-нафтиридин-6-карбонитрилов 4a-f (общая методика). А. К раствору 2 ммоль 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрила **2a** в 2–3 мл ДМФА добавляют 2 ммоль 2-хлорхинолин-3-карбальдегида **1** и кипятят 30 мин–1 ч 30 мин. Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Б. Растворяют 2 ммоль соответствующего продукта **3a-d** в 2–3 мл ДМФА и кипятят 20 мин–1 ч 30 мин. Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

В. К раствору 2 ммоль 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрила **2b,c** в 2–3 мл ДМФА добавляют 2 ммоль соответствующего 2-хлорхинолин-3-карбальдегида **1** и кипятят 3–12 ч. Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Г. Растворяют 2 ммоль соответствующего продукта **3e-n** в 2–3 мл ДМФА и кипятят 3–12 ч. Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Д. Растворяют 2 ммоль соответствующего продукта **5a-h** в 2–3 мл ДМФА и кипятят 3–12 ч. Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Синтез 5-алкил-6-цианобензимидазо[1,2-а]бензо[g]-1,8-нафтиридинийхлоридов 5a-h (общая методика). А. К раствору 2 ммоль 1Н-бензимидазол-2-илацетонитрила **2b,c** в 2–3 мл ДМФА добавляют 2 ммоль соответствующего 2-хлорхинолин-3-карбальдегида **1** и кипятят 20 мин–1 ч 30 мин (в случае соединения **5a** реакционную смесь нагревают 1–2 ч на кипящей водяной бане). Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Б. Растворяют 2 ммоль соответствующего продукта **3** в 2–3 мл ДМФА и кипятят 20 мин–1 ч 30 мин (в случае соединения **5a** реакционную смесь нагревают 1–2 ч на кипящей водяной бане). Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Синтез 2-(1-бензил-1Н-имидазол-2-ил)-3-(2-хлорхинолин-3-ил)акрилонитрилов 7a-e (общая методика). К раствору 2 ммоль 1-бензил-1Н-имидазол-2-илацетонитрила **6** в 5–7 мл 2-пропанола (или в 2–3 мл ДМФА) добавляют 2 ммоль 2-хлорхинолин-3-карбальдегида **1** и кипятят 30 мин–2 ч (или в случае ДМФА нагревают на кипящей водяной бане 1 ч–1 ч 30 мин). Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Синтез бензо[g]имидазо[1,2-а]-1,8-нафтиридин-4-карбонитрилов 9a-e (общая методика). А. К раствору 2 ммоль соединения **6** в 2–3 мл ДМФА добавляют 2 ммоль соответствующего 2-хлорхинолин-3-карбальдегида **1** и кипятят 30 мин–1 ч. Затем реакционную смесь охлаждают. Образовавшийся

осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

Б. Растворяют 2 ммоль соответствующего продукта **7** в 2–3 мл ДМФА и кипятят 30 мин–1 ч. Затем реакцию смесь охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, А. В. Туров, Ю. М. Воловенко, *Укр. хим. журн.*, **69**, № 7–8, 55 (2003).
2. О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, А. В. Туров, Ю. М. Воловенко, *ХГС*, 1226 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1063 (2004)].
3. О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, Ю. М. Воловенко, *ХГС*, 1520 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1311 (2006)].
4. Т. А. Воловненко, А. В. Тарасов, Ю. М. Воловенко, *Укр. хим. журн.*, **72**, № 8, 108 (2006).
5. U. V. Gokhale, S. Seshadri, *Dyes and Pigments*, **8**, 157 (1987).
6. Ю. В. Зефирова, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
7. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008)

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, химический факультет,
кафедра органической химии,
Киев 01601, Украина
e-mail: antaran@gala.net

Поступило 30.04.2009

^aНТК Институт монокристаллов
НАН Украины, Харьков 61001, Украина
e-mail: shishkin@isc.kharkov.com