

С. С. Мочалов\*, М. И. Хасанов, Е. В. Трофимова, А. Н. Федотов,  
Н. С. Зефилов

### НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 2Н-ИНДАЗОЛОВ

Осуществлен двухстадийный синтез 2Н-индазолов, основанный на последовательных реакциях восстановления 2-алкил-, 2-циклопропил- и 2-арилкарбонилазо-бензолов до фенилазозамещенных бензиловых спиртов и внутримолекулярной гетероциклизации продуктов восстановления под действием органических кислот.

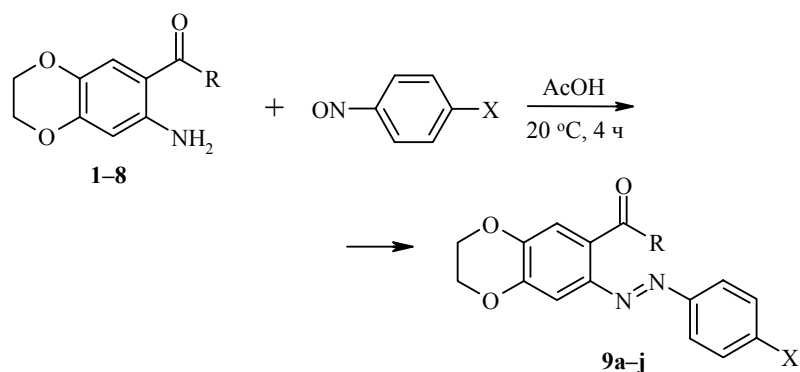
**Ключевые слова:** 2-аминоацилбензолы, 2-арилазобензиловые спирты, 2-ацил-азобензолы, 2Н-индазолы, внутримолекулярная гетероциклизация.

В последние годы значительно усилился интерес к синтезу и изучению медико-биологических свойств производных 2Н-индазолов, обусловленный обнаружением у целого ряда соединений этого практически не встречающегося в природе класса гетероциклов широкого спектра биологической активности: высокой антиангиогенной [1], антиканцерогенной и противовоспалительной [2, 3], антимикробной [4], противогрибковой [5, 6], цитотоксической [7] и антигельминтной [8]. Кроме того, соединения указанного класса оказались потенциальными ингибиторами NO-синтазы [9, 10], протеинкиназы [11, 12], тубулина [13], модуляторами X-рецепторов печени [14], а также проявляют свойства активных мужских контрацептивов [15, 16].

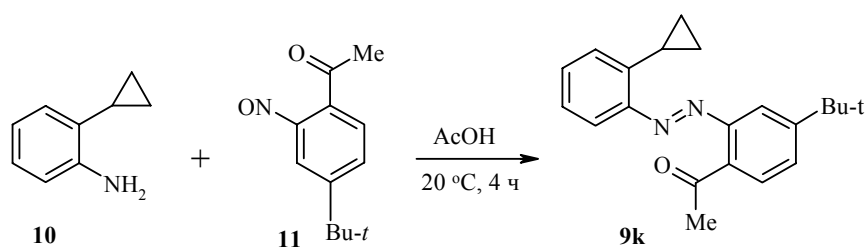
Обнаруженная биологическая активность 2Н-индазолов *a priori* делает актуальной проблему синтеза новых представителей этого класса гетероциклов. Важно подчеркнуть, что к настоящему времени для построения 2Н-индазольного цикла используется широкий круг предшественников, практически обозначивший все стратегические пути его синтеза. Так, 2Н-индазолы синтезировали из 2-азидобензилиденаминов [17] или 2-азидобензоиламинов [18, 19], окислительной циклизацией из N-ацилгидразонов 2-аминоацилбензолов [20, 21], реакцией карбенов с азобензолом [22, 23], перегруппировкой *орто*-замещенных азобензолов [24, 25], восстановительной гетероциклизацией *орто*-нитробензилиденаминов [26–28] или гетероциклизацией *орто*-нитробензиламинов [29–33]. Описан вариант формирования системы 2Н-индазола из соединений, уже содержащих пиразольный фрагмент. Например, окислением 4,5-тетраметилпиразолов дихлордицианобензохиноном с высоким выходом получены замещенные 2Н-индазолы [34]. Однако несмотря на обилие вариантов построения 2Н-индазольного цикла, вариации заместителей практически ограничены положениями 2 и 3, и только в работах [30, 31, 33] были синтезированы 2Н-индазолы, содержащие заместители в аннелированном бензольном кольце.

Недавно [35] мы показали, что 2-бензоил-4,5-этилендиоксиазобензолы двухстадийным процессом (восстановлением до соответствующих фенолазозамещенных бензгидролов и кислотно-катализируемой гетероциклизацией полученных спиртов) с высоким выходом превращаются в 2,3-диарил-5,6-этилендиокси-2Н-индазолы. По существу, это были первые примеры нового варианта использования соединений ряда азобензола в синтезе 2Н-индазолов.

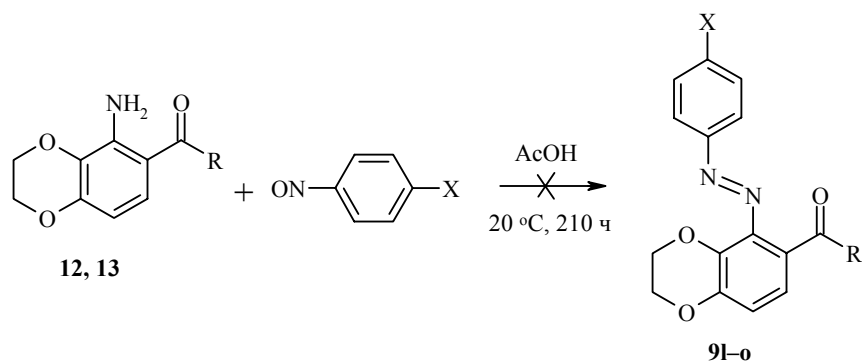
Задача настоящей работы – выяснить синтетические перспективы найденной двухстадийной трансформации *орто*-ацилазобензолов в соответствующие им 2Н-индазолы и возможность получения таким путем 2Н-индазолов, замещенных в аннелированном бензольном кольце. С этой целью мы синтезировали ряд несимметрично замещенных *орто*-ацилазобензолов конденсацией *орто*-аминокетонов **1–8** и 2-аминофенилциклопропана **10** с нитрозобензолами и изучили их поведение в условиях указанной двухстадийной трансформации.



**1, 9a** R = Me; **2, 9b, c** R = *i*-Pr; **3, 9d, e** R = *c*-Pr; **4, 9f** R = Ph; **5, 9g** R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **6, 9h** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **7, 9i** R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **8, 9j** R = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **9a, b, d, g, i, j** X = H, **c, e, h** X = Cl, **f** X = Ph



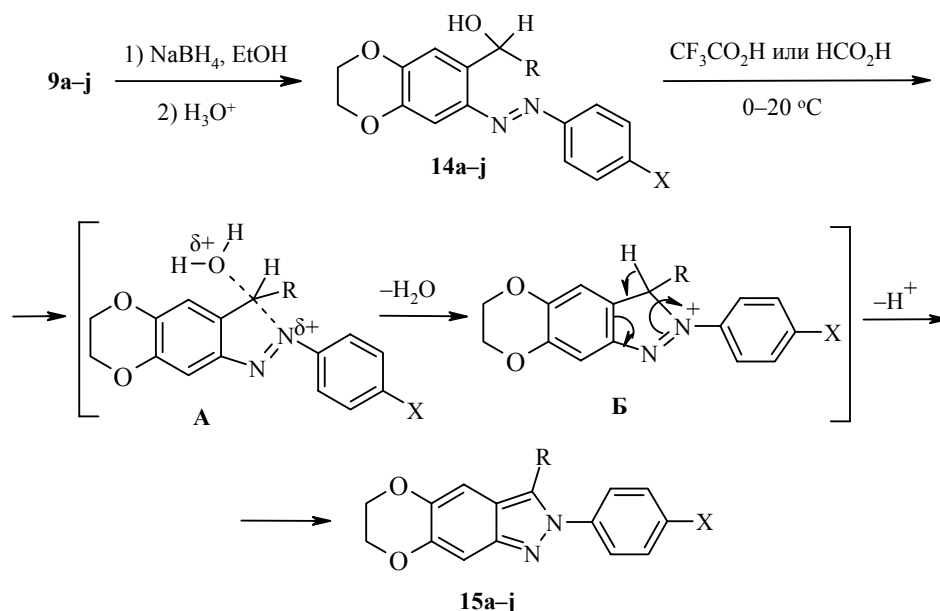
Важно подчеркнуть, что при наличии в нитрозосоединении **11** двух способных к конденсации функциональных групп реакция идет только с участием нитрогруппы и образуется только азобензол **9k**. Интересно, что 5-амино-6-ацилзамещенные 1,4-бензодиоксаны **12, 13** в отличие от 6-амино-7-ацилзамещенных изомеров не образуют соответствующих азобензолов **9l–o**.



**12, 9 l, m** R = Me, **13, 9 n, o** R = *i*-Pr; **9 l, n** X = H, **m, o** X = Cl

Даже при многократном увеличении времени реакции как с нитрозо-бензолом, так и с 4-хлорнитрозобензолом аминокетоны **12** и **13** не взаимодействуют и количественно возвращаются неизменными, при этом нитрозобензолы превращаются в соответствующие азоксибензолы.

Восстановление *орто*-ацилазобензолов **9a–k** до фенилазозамещенных бензиловых спиртов **14a–k**, непосредственных предшественников 2H-индазолов **15a–k**, осуществляют действием NaBH<sub>4</sub> в спирте: реакции протекают с высокими выходами (табл. 2) и ни в одном случае не наблюдается трансформации азогруппы под действием использовавшегося восстановителя. Этот результат свидетельствует о том, что азогруппа может быть отнесена к числу групп, которые не затрагиваются в реакции с NaBH<sub>4</sub>, по крайней мере, при наличии в субстрате группировок, восстанавливаемых под его действием.



Т а б л и ц а 1

**Характеристики 2-ацилзамещенных азобензолов 9а–к, 2-арилазамещенных бензиловых спиртов 14а–к, 2Н-индазолов 15а–к**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл. *, °С	Выход, %
		С	Н	N		
1	2	3	4	5	6	7
<b>9a</b>	$C_{16}H_{14}N_2O_3$	<u>67.92</u>	<u>5.03</u>	<u>9.99</u>	105–106	49
		68.07	5.00	9.92		
<b>9b</b>	$C_{18}H_{18}N_2O_3$	<u>69.42</u>	<u>5.89</u>	<u>9.11</u>	74–75	52
		69.66	5.85	9.03		
<b>9c</b>	$C_{18}H_{17}ClN_2O_3$	<u>62.78</u>	<u>4.81</u>	<u>8.16</u>	117–118	48
		62.70	4.97	8.12		
<b>9d</b>	$C_{18}H_{16}N_2O_3$	<u>69.91</u>	<u>5.31</u>	<u>9.16</u>	128–129	51
		70.12	5.23	9.09		
<b>9e</b>	$C_{18}H_{15}ClN_2O_3$	<u>62.76</u>	<u>4.46</u>	<u>8.26</u>	120–121	45
		63.07	4.41	8.17		
<b>9f</b>	$C_{21}H_{16}N_2O_3$	<u>73.01</u>	<u>4.59</u>	<u>8.02</u>	130–131	48
		73.24	4.68	8.13		
<b>9g</b>	$C_{22}H_{18}N_2O_3$	<u>73.61</u>	<u>5.09</u>	<u>7.93</u>	124–125	54
		73.73	5.06	7.82		
<b>9h</b>	$C_{22}H_{17}ClN_2O_4$	<u>64.71</u>	<u>4.26</u>	<u>7.01</u>	141–142	46
		64.63	4.19	6.85		
<b>9i</b>	$C_{21}H_{15}ClN_2O_3$	<u>66.28</u>	<u>3.91</u>	<u>7.45</u>	127–128	52
		66.58	3.99	7.40		
<b>9j</b>	$C_{21}H_{15}FN_2O_3$	<u>69.37</u>	<u>4.22</u>	<u>7.88</u>	131–132	51
		69.61	4.17	7.73		
<b>9k</b>	$C_{21}H_{24}N_2O$	<u>78.51</u>	<u>7.31</u>	<u>8.92</u>	Вязкое масло	53
		78.71	7.55	8.74		
<b>14a</b>	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	<u>67.41</u>	<u>5.76</u>	<u>9.93</u>	Вязкое масло	87
		67.59	5.67	9.85		
<b>14b</b>	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	<u>69.03</u>	<u>6.31</u>	<u>9.14</u>	Вязкое масло	81
		69.21	6.45	8.97		
<b>14c</b>	$C_{18}H_{19}ClN_2O_3$	<u>62.11</u>	<u>5.58</u>	<u>8.21</u>	105–106	86
		62.34	5.52	8.08		
<b>14d</b>	$C_{18}H_{18}N_2O_3$	<u>69.52</u>	<u>5.94</u>	<u>9.21</u>	90–91	92
		69.66	5.85	9.03		
<b>14e</b>	$C_{18}H_{17}ClN_2O_3$	<u>62.61</u>	<u>4.88</u>	<u>8.22</u>	115–116	87
		62.70	4.97	8.12		
<b>14f</b>	$C_{21}H_{18}N_2O_3$	<u>72.64</u>	<u>5.03</u>	<u>7.82</u>	115–116	85
		72.82	5.24	8.09		
<b>14g</b>	$C_{22}H_{20}N_2O_3$	<u>73.21</u>	<u>5.48</u>	<u>7.56</u>	61–62	86
		73.32	5.59	7.77		
<b>14h</b>	$C_{22}H_{19}ClN_2O_4$	<u>64.14</u>	<u>4.51</u>	<u>6.62</u>	128–129	82
		64.31	4.66	6.82		

Окончание таблицы 1

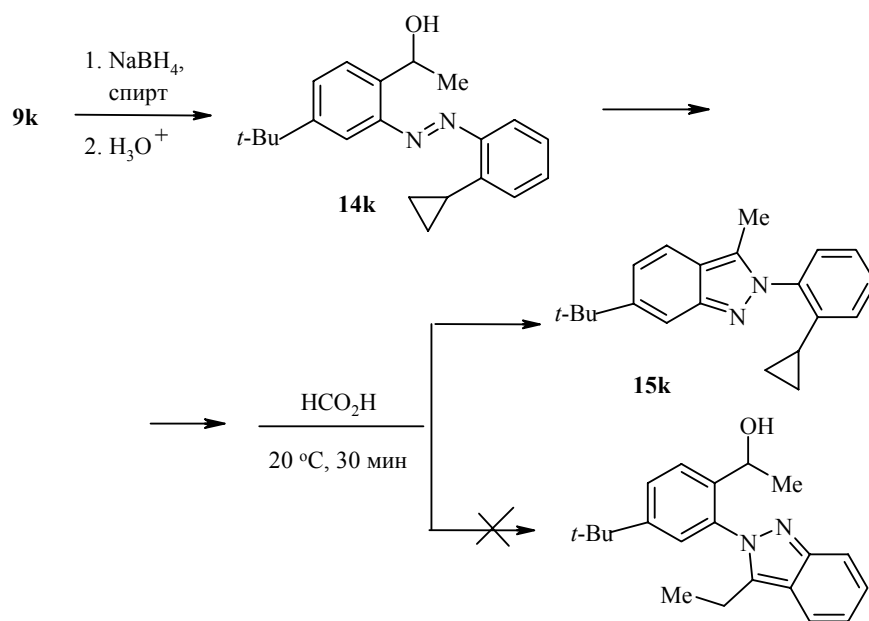
1	2	3	4	5	6	7
<b>14i</b>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>66.18</u> 66.23	<u>4.36</u> 4.50	<u>7.02</u> 7.36	73–74	95
<b>14j</b>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>68.98</u> 69.22	<u>4.62</u> 4.70	<u>7.81</u> 7.69	125–126	94
<b>14k</b>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	<u>78.01</u> 78.22	<u>8.24</u> 8.13	<u>8.46</u> 8.69	Вязкое масло	83
<b>15a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.01</u> 72.16	<u>5.36</u> 5.30	<u>10.68</u> 10.52	118–119	85
<b>15b</b>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>73.11</u> 73.45	<u>6.28</u> 6.16	<u>9.71</u> 9.52	124–125	79
<b>15c</b>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>65.97</u> 65.75	<u>5.36</u> 5.21	<u>8.44</u> 8.52	151–152	79
<b>15d</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>73.78</u> 73.95	<u>5.41</u> 5.52	<u>9.32</u> 9.58	78–79	89 (96)**
<b>15e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>65.95</u> 66.16	<u>4.68</u> 4.63	<u>8.48</u> 8.57	118–119	94
<b>15f</b>	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>76.53</u> 76.81	<u>4.80</u> 4.91	<u>8.44</u> 8.53	199–200	91
<b>15g</b>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>76.92</u> 77.17	<u>5.18</u> 5.30	<u>8.03</u> 8.18	184–185	95
<b>15h</b>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>67.14</u> 67.26	<u>4.31</u> 4.36	<u>7.28</u> 7.13	208–209	91 (96)
<b>15i</b>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.31</u> 69.52	<u>3.91</u> 4.17	<u>7.53</u> 7.72	179–180	94
<b>15j</b>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>73.08</u> 72.82	<u>4.44</u> 4.37	<u>7.88</u> 8.09	201–202	88 (94)
<b>15k</b>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	<u>82.78</u> 82.85	<u>8.07</u> 7.95	<u>9.24</u> 9.20	146–147	87 (93)

\* Кристаллизовали из этанола.

\*\* В скобках указаны выходы 2Н-индазолов **15d,h,j,k** при проведении реакции в муравьиной кислоте.

Гетероциклизация *орто*-фенилазобензиловых спиртов легко и с высоким выходом целевых 2Н-индазолов идет под действием трифторуксусной кислоты (табл. 3). Поскольку это превращение протекает практически без осложнений даже при наличии у бензильного атома углерода циклопропанового фрагмента (см. далее), есть основания предполагать, что в процессе гетероциклизации карбениевые ионы бензильного типа как дискретные частицы не образуются,\* и она осуществляется как внутримолекулярный вариант нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>2-типа через переходное состояние **A**; далее образующийся интермедиат типа **B** стабилизируется отщеплением протона из бензильного положения, трансформируясь в 2Н-индазольный гетероцикл.

\* Циклопропановый фрагмент, непосредственно связанный с атомом углерода, несущим полный положительный заряд, легко изомеризуется [36].



Особый интерес представляет случай гетероциклизации спирта **14k**. По существу, этот спирт представляет собой модель, на которой можно было сравнить реакционную способность двух группировок, находящихся в *орто*-положении к азогруппе, способных быть источниками карбениевых ионов бензильного типа и, следовательно, отвечать за региоселективность образования соответствующего 2H-индазола.

В работе [24] было показано, что 2-циклопропилазобензол способен перегруппировываться в 3-этил-2-фенил-2H-индазол под действием трифторуксусной кислоты, но не изменяется под действием муравьиной кислоты даже при нагревании. Преследуя цель сохранить трехуглеродный цикл в условиях циклизации азоспирта **14k**, мы провели реакцию в муравьиной кислоте. Оказалось, что в этом случае реакция протекает региоселективно и при комнатной температуре образуется только 3-метил-6-*трет*-бутил-2-(2-циклопропил)фенил-2H-индазол (**15k**).

Этот результат показывает, что в процессе синтеза 2H-индазолов предлагаемым двухстадийным превращением *орто*-азилазобензолов, стадию гетероциклизации *орто*-арилазозамещенных бензиловых спиртов, содержащих неустойчивые к действию относительно сильных кислых агентов заместители, можно осуществлять под действием значительно более слабой по сравнению с трифторуксусной муравьиной кислоты.

На примере азоспиртов **14d, j** и **h** мы показали также, что превращение прекурсоров этого типа в отвечающие им 2H-индазолы также легко, как и в трифторуксусной кислоте, протекает и в муравьиной кислоте (табл. 3).

Таким образом, найденный тип превращений 2-азилазобензолов может быть использован в создании библиотек 2H-индазолов, в том числе, с целью испытания их биологической активности.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 9, 14, 15

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*
1	2
9a	2.68 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 4.34 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.28 (1H, с); 7.34 (1H, с) – H-5,8; 7.52 (3H, м), 7.88 (2H, м) – ArH
9b	1.19 (6H, д, $J = 6.4$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.36 (1H, сп, $J = 6.4$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.33 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.07 (1H, с), 7.39 (1H, с) – H-5,8; 7.48 (3H, м), 7.85(2H, м) – ArH
9c	1.17 (6H, д, $J = 6.5$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.31 (1H, сп, $J = 6.5$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.35 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.06 (1H, с), 7.41 (1H, с) – H-5,8; 7.45 (2H, д, $J = 8.4$ ), 7.78 (2H, д, $J = 8.4$ ) – ArH
9d	0.99 (2H, м), 1.31 (2H, м), 2.51 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.34 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.18 (1H, с), 7.41 (1H, с) – H-5,8; 7.48 (3H, м), 7.91 (2H, д, $J = 8.0$ ) – ArH
9e	0.99 (2H, м), 1.32 (2H, м), 2.45 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.35 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.17 (1H, с), 7.39 (1H, с) – H-5,8; 7.48 (2H, д, $J = 8.6$ ), 7.84 (2H, д, $J = 8.6$ ) – ArH
9f	4.42 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.17 (1H, с), 7.42 (1H, с) – H-5, H-8; 7.28 (2H, м), 7.39 (3H, м), 7.46 (2H, м), 7.57 (1H, м), 7.68 (2H, м) – ArH
9g	2.37 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 4.35 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.13 (1H, с, H-8); 7.19 (2H, д, $J = 8.0$ , H-3',5'); 7.33 (3H, м), 7.40 (2H, м) – ArH"; 7.51 (1H, с, H-5); 7.71 (2H, д, $J = 8.0$ , H-2',6')
9h	3.83 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ); 4.36 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.10 (1H, с), 7.48 (1H, с) – H-5,8; 6.87 (2H, д, $J = 8.6$ ), 7.29 (2H, д, $J = 8.6$ ), 7.38 (2H, д, $J = 8.4$ ), 7.77 (2H, д, $J = 8.4$ ) – ArH
9i	4.42 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.19 (1H, с, H-8); 7.32 (2H, д, $J = 7.6$ ), 7.42 (3H, м) – ArH"; 7.44 (1H, с, H-5); 7.53 (2H, д, $J = 8.2$ , H-3',5'); 7.68 (2H, д, $J = 8.2$ , H-2',6')
9j	4.43 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.19 (1H, с, H-8); 7.32 (2H, д, $J = 8.4$ ), 7.39–7.51 (7H, м) – ArH; 7.44 (1H, с, H-5)
9k	0.89 (2H, м), 1.15 (2H, м) – $\text{CH}_2$ -протоны циклопропана; 1.40 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.51 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.93 (1H, м, $\text{CH}$ -циклопропана); 7.01 (1H, м), 7.23 (1H, м), 7.41 (1H, м), 7.75 (1H, д, д, $J_1 = 7.4$ , $J_2 = 1.6$ ), 7.58–7.68 (2H, м), 7.81 (1H, д, $J = 7.6$ ) – ArH
14a	1.61 (3H, д, $J = 6.5$ , $\text{CH}_3$ ); 3.90 (1H, уш. с, OH); 4.31 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.56 (1H, кв, $J = 6.5$ , $\text{CHOH}$ ); 7.05 (1H, с, H-5); 7.40 (1H, с, H-8); 7.51 (3H, м), 7.85 (2H, д, $J = 8.2$ ) – ArH
14b	0.82 (3H, д, $J = 6.6$ ), 1.09 (3H, д, $J = 6.6$ ) – $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 2.03 (1H, сп, $J = 6.6$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.62 (1H, д, $J = 6.8$ , OH); 4.34 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.94 (1H, м, $\text{CHOH}$ ); 6.95 (1H, с, H-5); 7.42 (1H, с, H-8); 7.48 (3H, м), 7.83 (2H, д, $J = 8.3$ ) – ArH
14c	0.82 (3H, д, $J = 5.9$ ), 1.06 (3H, д, $J = 5.9$ ) – $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 1.99 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.35 (1H, уш. с, OH); 4.32 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.96 (1H, м, $\text{CHOH}$ ); 6.99 (1H, с, H-5); 7.39 (1H, с, H-8); 7.48 (2H, д, $J = 8.6$ ), 7.75 (2H, д, $J = 8.6$ ) – ArH
14d	0.34 (1H, м), 0.48 (1H, м), 0.58 (1H, м), 0.71 (1H, м), 1.34 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.70 (1H, уш. с, OH); 4.32 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.63 (1H, д, $J = 6.4$ , $\text{CHOH}$ ); 7.11 (1H, с), 7.44 (1H, с) – H-5,8; 7.51 (3H, м), 7.83 (2H, д, $J = 8.3$ ) – ArH
14e	0.31 (1H, м), 0.51 (1H, м), 0.55 (1H, м), 0.68 (1H, м), 1.29 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.45 (1H, уш. с, OH); 4.31 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.69 (1H, д, $J = 6.4$ , $\text{CHOH}$ ); 7.13 (1H, с), 7.40 (1H, с) – H-5,8; 7.49 (2H, д, $J = 8.4$ ), 7.78 (2H, д, $J = 8.4$ ) – ArH

1	2
<b>14f</b>	4.27 (2H, м), 4.33 (2H, м) – OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O; 5.95 (1H, д, <i>J</i> = 4.4, OH); 6.58 (1H, д, <i>J</i> = 4.4, <u>CH</u> OH); 7.15 (1H, с), 7.19 (1H, с) – H-5,8; 7.13 (1H, т, <i>J</i> = 7.3), 7.24 (2H, т, <i>J</i> = 7.3), 7.32 (2H, д, <i>J</i> = 7.3), 7.53 (1H, т, <i>J</i> = 7.4), 7.59 (2H, т, <i>J</i> = 7.4), 7.85 (2H, д, <i>J</i> = 7.4) – ArH
<b>14g</b>	2.32 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.85 (1H, уш. с, OH); 4.31 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 6.55 (1H, с, <u>CH</u> OH); 6.97 (1H, с, H-5); 7.12 (2H, д, <i>J</i> = 8.2, H-3',5'); 7.30 (2H, д, <i>J</i> = 8.2, H-2',6'); 7.42 (1H, с, H-8); 7.48 (3H, м), 7.80 (2H, д, <i>J</i> = 7.8) – ArH"
<b>14h</b>	3.58 (1H, уш. с, OH); 3.77 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 4.30 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 6.53 (1H, с, <u>CH</u> OH); 7.01 (1H, с), 7.40 (1H, с) – H-5,8; 6.84 (2H, д, <i>J</i> = 8.4), 7.30 (2H, д, <i>J</i> = 8.4), 7.46 (2H, д, <i>J</i> = 8.2), 7.71 (2H, д, <i>J</i> = 8.2) – ArH
<b>14i</b>	4.27 (2H, м), 4.33 (2H, м) – OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O; 6.06 (1H, д, <i>J</i> = 4.5, OH); 6.77 (1H, д, <i>J</i> = 4.5, <u>CH</u> OH); 7.17 (2H, с, H-5,8); 7.31 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H-3',5'); 7.33 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H-2',6'); 7.53 (1H, т, <i>J</i> = 7.2), 7.59 (2H, т, <i>J</i> = 7.2), 7.85 (2H, д, <i>J</i> = 7.2) – ArH"
<b>14j</b>	4.27 (2H, м), 4.33 (2H, м) – OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O; 6.06 (1H, д, <i>J</i> = 4.5, OH); 6.77 (1H, д, <i>J</i> = 4.5, <u>CH</u> OH); 7.17 (2H, с, H-5,8); 7.31 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H-3',5'); 7.33 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H-2',6'); 7.53 (1H, т, <i>J</i> = 7.2), 7.59 (2H, т, <i>J</i> = 7.2), 7.85 (2H, д, <i>J</i> = 7.2) – ArH"
<b>14k</b>	0.92 (2H, м), 1.15 (2H, м) – CH <sub>2</sub> -протоны циклопропана; 1.37 (9H, с, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.63 (3H, д, <i>J</i> = 6.8, CH <sub>3</sub> ); 1.73 (1H, уш. с, OH); 2.93 (1H, м, CH-циклопропана); 5.54 (1H, м, <u>CH</u> OH); 7.05 (1H, д, <i>J</i> = 7.8), 7.23 (1H, м), 7.41 (1H, м), 7.53 (3H, м), 7.79 (1H, д, <i>J</i> = 1.8) – ArH
<b>15a</b>	2.57 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.31 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 6.98 (1H, с), 7.12 (1H, с) – H-4,7; 7.52 (5H, м, ArH)
<b>15b</b>	1.45 (6H, д, <i>J</i> = 6.4, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 3.31 (1H, сп, <i>J</i> = 6.4, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 4.32 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.12 (1H, с), 7.22 (1H, с) – H-4,7; 7.48 (5H, м, ArH)
<b>15c</b>	1.45 (6H, д, <i>J</i> = 6.4, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 3.26 (1H, сп, <i>J</i> = 6.4, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 4.32 (4H, с, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.09 (1H, с), 7.19 (1H, с) – H-4,7; 7.42 (2H, д, <i>J</i> = 9.1), 7.50 (2H, д, <i>J</i> = 9.1) – ArH
<b>15d</b>	0.82 (2H, м), 0.97 (2H, м), 2.09 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.31 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.08 (1H, с), 7.11 (1H, с) – H-4,7; 7.43 (1H, т, <i>J</i> = 8.0), 7.51 (2H, т, <i>J</i> = 8.0), 7.67 (2H, д, <i>J</i> = 8.0) – ArH
<b>15e</b>	0.81 (2H, м), 1.01 (2H, м), 2.06 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.31 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.06 (1H, с), 7.08 (1H, с) – H-4,7; 7.48 (2H, д, <i>J</i> = 8.8), 7.64 (2H, д, <i>J</i> = 8.8) – ArH
<b>15f</b>	4.31 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.11 (1H, с), 7.22 (1H, с) – H-4,7; 7.30–7.44 (10H, м, ArH)
<b>15g</b>	2.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.33 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.11 (1H, с), 7.19 (1H, с) – H-4,7; 7.18 (2H, д, <i>J</i> = 8.3, H-3',5'); 7.22 (2H, д, <i>J</i> = 8.3, H-2',6'); 7.38 (3H, м), 7.43 (2H, м) – ArH"
<b>15h</b>	3.85 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 4.30 (2H, м), 4.35 (2H, м) – OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O; 7.07 (1H, с), 7.24 (1H, с) – H-4,7; 6.94 (2H, д, <i>J</i> = 8.4), 7.21 (2H, д, <i>J</i> = 8.4), 7.36 (4H, м) – ArH
<b>15i</b>	4.32 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.06 (1H, с), 7.19 (1H, с) – H-4,7; 7.24 (2H, д, <i>J</i> = 8.2, H-3',5'); 7.35 (2H, д, <i>J</i> = 8.2, H-2',6'); 7.41 (5H, м, ArH)"
<b>15j</b>	4.33 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.01–7.10 (3H, м, ArH); 7.11 (1H, с), 7.22 (1H, с) – H-4,7; 7.31–7.44 (6H, м, ArH)
<b>15k</b>	0.65–0.85 (4H, м), 1.36 (1H, м) – протоны циклопропана; 1.42 (9H, с, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.45 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.97 (1H, д, <i>J</i> = 7.8), 7.24 (1H, д, <i>J</i> = 8.4), 7.28 (2H, м), 7.43 (1H, м), 7.61 (1H, д, <i>J</i> = 8.4), 7.66 (1H, м) – ArH

\* Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали в CDCl<sub>3</sub> (соединения **9a–e,g,h,k**, **14a–e,g,h,j,k** и **15a–k**) и DMSO-d<sub>6</sub> (соединения **9f,i,j** и **14f,i**).



Масс-спектры соединений **9**, **14** и **15**

Соединение	$m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
<b>9a</b>	282 [M] <sup>+</sup> (56.2), 267 (6.3), 205 (12.2), 177 (25.8), 149 (30.4), 123 (8.8), 105 (17.1), 77 (100.0), 51 (46.5), 43 (42.2)
<b>9d</b>	308 [M] <sup>+</sup> (8.2), 280 (10.3), 203 (7.3), 175 (13.5), 163 (9.5), 147 (6.1), 131 (11.2), 119 (8.2), 103 (24.2), 91 (12.6), 77 (100.0), 51 (40.6), 39 (26.6)
<b>9e</b>	342 [M] <sup>+</sup> (8.1), 314 (7.2), 203 (8.2), 175 (16.1), 163 (12.4), 131 (13.1), 119 (12.2), 111 (100.0), 103 (30.5), 91 (16.1), 75 (52.1), 69 (13.2), 50 (51.1), 39 (52.6)
<b>9f</b>	344 [M] <sup>+</sup> (46.5), 239 (45.2), 183 (16.1), 167 (11.8), 155 (18.2), 139 (34.8), 127 (22.5), 105 (36.1), 77 (100.0), 69 (15.1), 51 (80.1), 39 (11.1)
<b>9g</b>	358 [M] <sup>+</sup> (35.4), 253 (14.1), 197 (6.5), 169 (9.1), 153 (13.2), 119 (13.5), 91 (40.6), 77 (100.0), 65 (30.6), 51 (52.5), 39 (18.2)
<b>9i</b>	378 [M] <sup>+</sup> (40.4), 273 (10.8), 238 (23.6), 173 (6.5), 154 (9.1), 139 (13.4), 126 (14.8), 111 (21.2), 105 (14.1), 77 (100.0), 69 (11.1), 51 (40.1)
<b>9j</b>	362 [M] <sup>+</sup> (72.2), 257 (68.4), 201 (16.4), 185 (15.1), 173 (19.1), 157 (34.2), 145 (14.1), 123 (19.2), 105 (34.2), 95 (48.1), 77 (100.0), 69 (20.8), 51 (51.2)
<b>14d</b>	310 [M] <sup>+</sup> (11.3), 293 (9.2), 218 (16.1), 190 (18.2), 178 (11.9), 164 (11.3), 134 (24.2), 107 (12.1), 91 (14.1), 77 (100.0), 65 (19.2), 51 (63.1), 39 (37.1)
<b>14f</b>	346 [M] <sup>+</sup> (59.8), 329 (55.1), 254 (94.1), 211 (12.2), 198 (16.4), 182 (12.2), 170 (14.1), 139 (15.1), 128 (15.6), 115 (16.1), 105 (18.2), 77 (100.0), 51 (68.1), 39 (18.1)
<b>14g</b>	360 [M] <sup>+</sup> (61.1), 343 (51.1), 268 (100.0), 225 (6.1), 212 (9.1), 184 (12.2), 128 (8.1), 119 (14.2), 91 (28.2), 77 (56.1), 65 (18.1), 51 (36.2), 39 (15.4)
<b>14i</b>	380 [M] <sup>+</sup> (66.1), 363 (49.1), 288 (100.0), 253 (41.2), 197 (16.2), 139 (24.4), 111 (17.1), 77 (96.2), 65 (12.5), 51 (58.2), 39 (15.2)
<b>14j</b>	364 [M] <sup>+</sup> (62.5), 347 (50.6), 272 (100.0), 229 (16.1), 216 (17.2), 200 (14.3), 188 (14.2), 157 (13.3), 146 (13.4), 133 (14.6), 123 (18.1); 95 (32.3), 77 (86.5), 69 (19.5), 51 (68.3), 39 (17.5)
<b>15f</b>	328 [M] <sup>+</sup> (100), 271 (45.7), 255 (7.1), 243 (29.9), 204 (30.1), 150 (8.5), 77 (28.5), 50 (15.7)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на спектрометрах Varian VXR-400 (400 МГц) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт остаточный CHCl<sub>3</sub>, и Bruker DRX-500 (500 МГц) в DMSO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт TMS. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MAT Incos-50, ионизация электронным ударом, 70 эВ. Препаративное разделение реакционных смесей и контроль чистоты полученных соединений осуществлялся на пластинках с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II ст. акт. в системе эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–петролейный эфир (40–70 °С), 1:1:3.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений **9**, **14** и **15** приведены в табл. 1–3.

**6-Амино-7-ацетил-1,4-бензодиоксан (1)**. К раствору 2.23 г (10 ммоль) 6-ацетил-7-нитро-1,4-бензодиоксана в 100 мл бензола, нагретого до 75 °С, добавляют 17 г восстановленного Fe, перемешивают при указанной температуре 30 мин и порциями в течение 2 ч вводят 7 мл воды. Реакционную массу перемешивают 1 ч при 80 °С, декантируют горячий бензольный раствор, растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 79%, т. пл. 126–127 °С [37].

Амины **2–8**, **12**, **13** получают аналогичным восстановлением соответствующих нитросоединений.

**6-Амино-7-изо-бутироил-1,4-бензодиоксан (2)**, выход 69%, т. пл. 114 °С [38].

**6-Амино-7-циклопропилкарбонил-1,4-бензодиоксан (3)**, выход 68%, т. пл. 93–95 °С [38].

**6-Амино-7-бензоил-1,4-бензодиоксан (4)**, выход 84%, т. пл. 134–135 °С [37].

**6-Амино-7-(4-метилбензоил)-1,4-бензодиоксан (5)**, выход 79%, т. пл. 136–137 °С [38].

**6-Амино-7-(4-метоксибензоил)-1,4-бензодиоксан (6)**, выход 78%, т. пл. 160–161 °С [38].

**6-Амино-7-(4-хлорбензоил)-1,4-бензодиоксан (7)**, выход 82%, т. пл. 123–124 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 4.12 (2H, м), 4.23 (2H, м) –  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ; 6.32 (1H, с, H-5); 6.68 (1H, с, H-8); 6.85 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.52 (4H, м,  $\text{ArH}$ ). Найдено, %: С 61.92; Н 3.91; N 4.63.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ . Вычислено, %: С 62.19; Н 4.17; N 4.83.

**6-Амино-7-(3-фторбензоил)-1,4-бензодиоксан (8)**, выход 82%, т. пл. 124–125 °С [38].

**5-Амино-6-ацетил-1,4-бензодиоксан (12)**, выход 74%, т. пл. 115–116 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.55 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.27 (4H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 6.22 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-8); 6.52 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.24 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-7). Найдено, %: С 61.93; Н 5.68; N 7.29.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 62.17; Н 5.74; N 7.25.

**5-Амино-6-изо-бутироил-1,4-бензодиоксан (13)**, выход 69%, т. пл. 67–68 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.19 (6H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.51 (1H, сп,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.29 (4H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 6.22 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-8); 6.61 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.35 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-7). Найдено, %: С 64.88; Н 6.91; N 6.47.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 65.14; Н 6.83; N 6.33.

**2-Аминофенилциклопропан** получают, как описано в работе [39]. Выход 72%, т. кип. 103–104 °С (9 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5810.

**2-Ацетил-5-трет-бутилнитрозобензол (11)** синтезируют, как описано в работе [40]. Выход 87%, т. пл. 140–143 °С (из этанола).

**2-Арилазоацилбензолы 9а–к** (общая методика). К раствору 10 ммоль аминокетона **1–8**, **10** в 30 мл ледяной уксусной кислоты в течение 3 мин прибавляют 10 ммоль соответствующего нитрозобензола. Образовавшийся однородный раствор выдерживают 8 ч при 20 °С, выливают в 250 мл воды, продукт реакции экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт сушат  $\text{CaCl}_2$  и, упарив растворитель, остаток хроматографируют на пластинках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**2-Арилазобензиловые спирты 14а–к** (общая методика). К суспензии 0.38 г (10 ммоль)  $\text{NaBH}_4$  в 30 мл этанола порциями прибавляют 10 ммоль 2-арилазоацилбензола **9а–к**, перемешивают 6–8 ч при 40–50 °С, осторожно разлагают реакционную массу 10% раствором  $\text{HCl}$  (~2–3 мл) и выливают спиртовой раствор в 200 мл воды. Продукты восстановления экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$  и, упарив растворитель, остаток перекристаллизовывают или хроматографируют на пластинках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Циклизация 2-арилазобензиловых спиртов 14а–к в 2Н-индазолы 15а–к под действием трифторуксусной кислоты** (общая методика). К 4 мл  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  при 0–5 °С добавляют 1 ммоль азоспирта **14а–к**, повышают температуру до 20 °С, перемешивают 30 мин, выливают в 100 мл воды со льдом, нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  (2 × 30 мл), сушат  $\text{MgSO}_4$  и, упарив растворитель, остаток перекристаллизовывают из спирта.

**Циклизация 2-арилазобензиловых спиртов 14d,j,h,k в 2H-индазолы 15d,j,h,k под действием муравьиной кислоты** (общая методика). К 10 мл  $\text{HCO}_2\text{H}$  при 20 °С добавляют 1 ммоль азоспирта **14d,j,h,k**, перемешивают 2 ч, выливают реакционную смесь в 150 мл холодной воды, нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта "Ведущая научная школа академика Н. С. Зефирова".*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. J. Huang, M. L. Shin, H. S. Chen, S. L. Pan, C. M. Teng, F. Y. Lee, S. C. Kuo, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 528 (2006).
2. C. J. Chen, M. H. Hsu, L. J. Huang, T. Yamori, F. G. Chung, F. Y. Lee, C. M. Teng, S. C. Kuo, *Biochem. Pharmacol.*, **75**, 360 (2008).
3. T. Yakaiah, B. P. V. Lingaiah, B. Narsaiah, B. Shireesha, B. A. Kumar, S. Gururaj, T. Parthasarathy, B. Srinidhar, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **17**, 3445 (2007).
4. T. Yakaiah, B. P. V. Lingaiah, B. Narsaiah, B. A. Kumar, U. S. N. Murthy, *Eur. J. Med. Chem.*, **43**, 341 (2008).
5. J. S. Park, K. A. Yu, Y. S. Yoon, M. R. Han, T. H. Kang, S. H. Kim, N. J. Kim, H. Yun, Y. G. Suh, *Drugs Future*, **32**, 121 (2007).
6. J. S. Park, K. A. Yu, T. H. Kang, S. H. Kim, Y. G. Suh, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **17**, 3486 (2007).
7. E. Rakib, B. Oulemda, S. Abouricha, L. Bouissane, H. A. Mouse, A. Zyad, *Lett. Drug Des. Discovery*, **4**, 467 (2007).
8. W. D. Kingsbury, R. J. Gyurik, V. J. Theodorides, R. C. Parish, G. Gallagher, *J. Med. Chem.*, **19**, 839 (1976).
9. N. Matsumura, K. Kirachu-Utsumi, T. Nakaki, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **325**, 357 (2008).
10. M. Boulouard, P. Shumann-Bard, S. Butt-Gueulle, S. Stiebing, V. Collot, S. Rault, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **17**, 3177 (2007).
11. G. D. Zhu, V. B. Gandhi, J. C. Gong, S. Thomas, K. W. Woods, X. H. Song, T. M. Li, R. B. Diebold, Y. Luo, X. S. Liu, R. Guan, V. Klinghofer, E. F. Johnson, J. Bouska, A. Olson, K. C. Marsh, V. S. Stoll, M. Mamo, J. Polakowski, T. J. Campbell, R. L. Martin, G. A. Gintant, T. D. Penning, Q. Li, S. H. Rosenberg, M. L. Giranda, *J. Med. Chem.*, **50**, 2990 (2007).
12. J. Lee, H. Choi, K. H. Kim, S. Jeong, J. W. Park, C. S. Back, S. H. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **18**, 2292 (2008).
13. F. Y. Meng, X. H. Cai, J. X. Duan, M. G. Mattencchi, C. P. Hart, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, **61**, 953 (2008).
14. J. Wrobel, S. Steffan, S. M. Bowen, R. Magolda, E. Matelan, R. Unwalla, M. Basso, V. Clerin, S. J. Gardell, P. Nambi, E. Quinet, J. I. Reminick, G. P. Vlasuk, S. Wang, I. Feingold, C. Huselton, T. Bonn, M. Famegard, T. Hansson, A. G. Nilsson, A. Wilhelmsson, E. Zamaratski, M. S. Evans, *J. Med. Chem.*, **51**, 7161 (2008).
15. J. S. Tash, B. Attardi, S. A. Hild, R. Chakrasali, S. R. Jakkraj, G. I. Geerg, *Biol. Reprod.*, **78**, 1127 (2008).
16. J. S. Tash, R. Chakrasali, S. R. Jakkraj, J. Hughes, S. K. Smith, K. Hombaker, L. L. Heckert, S. B. Ozhurk, M. K. Hadden, T. G. Kinzy, B. S. J. Blagg, G. I. Geerg, *Biol. Reprod.*, **78**, 1139 (2008).

17. L. Krbeček, H. Takimoto, *J. Org. Chem.*, **29**, 1150 (1964).
18. M. A. Ardakani, R. K. Smalley, R. H. Smith, *Synthesis*, 308 (1979).
19. M. A. Ardakani, R. K. Smalley, R. H. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2501 (1983).
20. A. Kotali, P. A. Harris, *Heterocycles*, **37**, 1541 (1994).
21. A. Kotali, P. A. Harris, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 605 (1996).
22. P. J. Stang, M. G. Mangum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2597 (1977).
23. K. Krageloh, G. H. Anderson, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6015 (1984).
24. А. Н. Федотов, И. Н. Шишкина, Т. Г. Кутателадзе, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, *XTC*, 1063 (1987). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 849 (1987)].
25. M. V. Peters, R. S. Stoll, R. Goddard, G. Buth, S. Hecht, *J. Org. Chem.*, **71**, 7840 (2006).
26. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.*, 4831 (1965).
27. M. Akazome, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **59**, 3375 (1994).
28. D. Sawant, R. Kumar, P. R. Maulick, B. Kundu, *Org. Lett.*, **8**, 1525 (2006).
29. B. A. Frontana-Uribe, C. Moinet, *Tetrahedron*, **54**, 3197 (1998).
30. A. D. Mills, P. Maloney, E. Hassanein, M. J. Haddadin, M. J. Kurth, *J. Comb. Chem.*, **9**, 171 (2007).
31. A. D. Mills, M. Z. Nazer, M. J. Haddadin, M. J. Kurth, *J. Org. Chem.*, **71**, 2687 (2006).
32. G. L. Dou, S. N. Ni, J. W. Shi, X. Y. Li, X. S. Wang, H. Wu, S. J. Ji, *Synlett.*, 2509 (2007).
33. J. D. Butler, D. M. Solano, L. I. Robins, M. J. Haddadin, M. J. Kurth, *J. Org. Chem.*, **73**, 234 (2008).
34. K. Y. Lee, S. Gowrisankar, J. N. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5387 (2005).
35. С. С. Мочалов, М. И. Хасанов, А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова, *XTC*, 296 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 229 (2008)].
36. K. Oyama, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 947 (1976).
37. С. С. Мочалов, Д. В. Косынкин, И. Д. Юдин, В. И. Атанов, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *XTC*, 601 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 527 (1994)].
38. С. С. Мочалов, М. И. Хасанов, Н. С. Зефилов, *XTC*, 252 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 201 (2009)].
39. Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, Р. Я. Левина, *ЖОХ*, **34**, 3127 (1964).
40. Р. А. Газзаева, А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова, О. А. Попова, С. С. Мочалов, Н. С. Зефилов, *ЖОрХ*, **42**, 94 (2006).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия  
e-mail: ssmoch@org.chem.msu.ru

Поступило 19.12.2008