

УДК 547.82 + 546.171

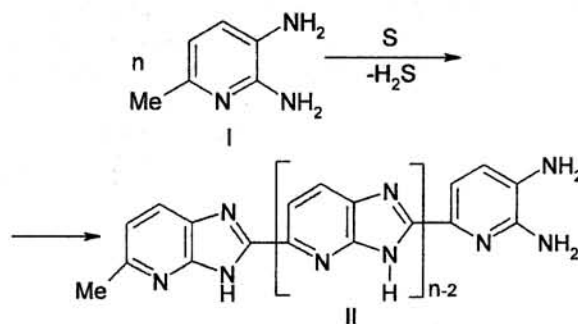
Н.Н. Смоляр, Д.А. Ломов, Ю.М. Ютилов, Г.В. Дударенко

СИНТЕЗ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ

N-[3-(2-МЕТИЛ-3Н-ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИН-3-ИЛ)ФЕНИЛ]2,3-ПИРИДИНДИАМИНА

Впервые осуществлена межмолекулярная полициклизация N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2,3-пиридиндиамина посредством элементарной серы в производное полиимидазо[4,5-*b*]пиридина. В качестве исходного соединения для полициклизации диамина использован 2-хлор-3-ацетиламинопиридин. Взаимодействие последнего с анилином ведет к получению 2-метил-3-фенилимидазо[4,5-*b*]пиридина. При нитровании данного соединения в мягких условиях образуется 2-метил-3-(3-нитрофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин, а его нагревание с гидразин-гидратом приводит к 2-метил-3-(3-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридину. Предложен альтернативный путь получения этого аминосоединения. Из последнего и 2-хлор-3-нитропиридина синтезируют N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридин, кипячение которого в иодистоводородной кислоте в присутствии красного фосфора ведет к производному диаминопиридина, используемого в полициклизации.

В ряду производных имидазопиридина образование полимеров не описано. В немалой степени это вызвано сложностью в синтезе необходимых *o*-диаминопиридинов. Для сравнения отметим, что уже в первых работах, посвященных синтезу полибензимидазолов, наметились проблемы, связанные с условиями поликонденсации ароматических бис-*o*-диаминов и алифатических дикарбоновых кислот и их производных [1]. На ряде примеров было показано, что ароматические полибензимидазолы обладают высокой термостойкостью и могут найти применение в качестве высокотермостойких клеев и связующих для стеклопластиков, волокон в авиационной и космической технике [2, 3]. Что же касается циклизации *o*-диаминопиридинов, то она протекает намного труднее, чем *o*-фенилендиаминов. Легче всего циклизация протекает с тиамидом карбоновой кислоты, когда уходящими продуктами являются сероводород и амин (анилин) [4]. Тем более интересен синтез имидазопиридинов, например 2,2-бисимидазопиридинов, получаемых посредством взаимодействия *o*-диаминопиридинов и 2-метилимидазопиридинов с серой [5, 6]. Предполагалось, что самым простым примером межмолекулярной циклизации может быть реакция 6-метил-2,3-диаминопиридина (I) с серой, когда метильная группа подвергается окислению до карбоксильной, а затем участвует с одной из аминогрупп диамина в образовании полимерного имидазо[4,5-*b*]пиридина (II):



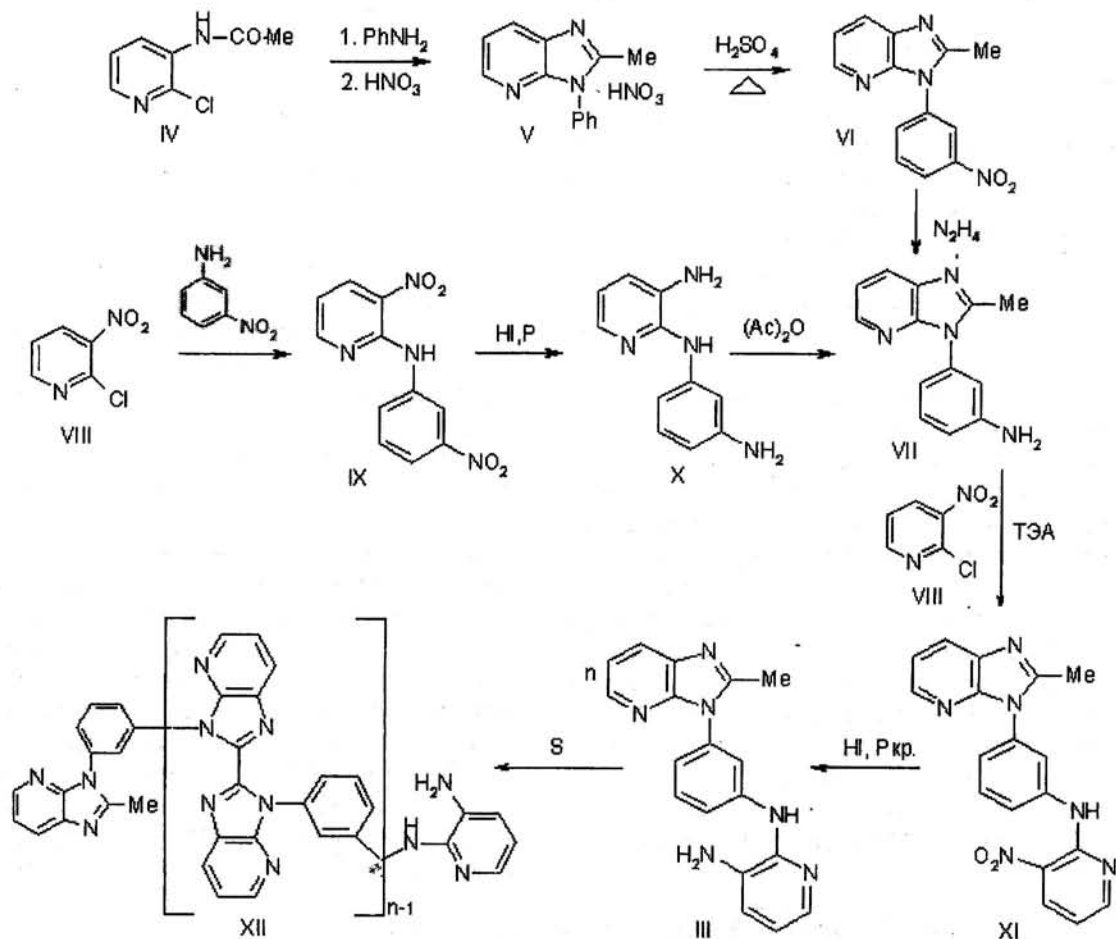
Однако в результате многочисленных экспериментов, в том числе и при длительном нагревании до высоких температур, выполнить такую полициклизацию нам не удалось. Причина неудачи обусловлена тем, что две донорные аминогруппы резко снижают акцепторные свойства пиридинового кольца, из-за чего реакционная способность метильной группы значительно уменьшается. Из этого следует вывод, что для успешного протекания подобной реакции диамин и метильная группа должны быть по возможности разобщены и не должны оказывать прямого электронного влияния друг на друга. Можно смоделировать немало структур, отвечающих этим требованиям, но мы остановили свой выбор на самом доступном соединении — N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2,3-пиридиндиамина (III).

Для получения вещества строения III 2-хлор-3-ацетиламинопиридин (IV) [7, 8] нагревали с анилином до 240 °С, а затем холодный плав растира-

ли с разбавленной азотной кислотой. Полученную азотнокислую соль 3-фенил-2-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина (V) выдерживали несколько часов в растворе концентрированной H_2SO_4 , в результате чего был получен 2-метил-3-(3-нитрофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (VI). В спектре ЯМР 1H этого соединения обнаруживается синглетный сигнал протона H^2 фениленового ядра при 7.89 м.д., который не может присутствовать в других изомерных нитросоединениях. Таким образом, соединение VI действительно содержит фрагмент *m*-нитрофенильной группы. Оказалось, что нагревание данного нитросоединения с гидразин-гидратом ведет к образованию 3-(3-амино-фенил)-2-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина (VII) с высоким выходом.

Аминосоединение VII было получено и другим способом, исходя из 2-хлор-3-нитропиридина (VIII) [9]. Взаимодействие хлорнитропиридина VIII с *m*-нитроанилином приводит к образованию 3-нитро-2-(3-нитрофенил)аминопиридина (IX), нагревание которого с иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора сопровождается восстановлением нитрогрупп и образова-

нием 3-амино-2-(3-аминофенил)аминопиридина (X). Последующая циклизация диаминосоединения X в основание VII осуществлена посредством уксусного ангидрида. В спектре ЯМР 1H вещества VII имеется квадруплетный сигнал протона H^2 фениленового цикла при 6.71 м.д.. Полученный амин был подвергнут гетарилрованию действием 3-нитро-2-хлорпиридина VIII в присутствии триэтиламина, что привело к образованию *N*-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридина (XI) с высоким выходом. Более сложной оказалась задача выполнить восстановление нитрогруппы соединения XI до диамина III. Были проверены различные методики восстановления, но только восстановление иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора дало чистый диамин III с выходом, близким к количественному. Этот диамин был нагрет при 180—190 °С с эквимолекулярным количеством элементарной серы в растворе пиридина до полного прекращения выделения сероводорода [10]. После отгонки пиридина получили с высоким выходом смесь двух полимеров с темпе-



ратурой размягчения 140—150 °С и молекулярными массами соответственно 2600 и 200000 в соотношении 13 и 87 %.

Образование смеси полимеров можно объяснить недостаточным количеством элементарной серы, вводимой в реакцию полициклизации диамина III. Избыток элементарной серы в процессе полициклизации привел бы к получению компоненты с более высокой молекулярной массой, чем 2600. В спектре ЯМР ¹H смеси полимеров (XII) singletный сигнал метильной группы не просматривается, а наблюдаются только многочисленные сигналы ароматических протонов.

Таким образом, впервые показана возможность межмолекулярной полициклизации N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]-2,3-пиридиндиамина III посредством элементарной серы в производные полиимидазо[4,5-*b*]пиридина (XII).

Молекулярные характеристики полимеров исследовали на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont, США, оснащенный комплектом бимодальных колонок Zorbax PSM-100 и 1000, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10²—10⁶.

Хроматограф калибровали по полихромным стандартам Du Pont ПС с молекулярными массами MW 1000, 50000 и MW/N/n = 1.01. Выход полимера из колонки фиксировали ультрафиолетовым датчиком, настроенным на длину волны 282 нм. В качестве элюента выбран диметилформамид.

Для определения количества высокомолекулярной и низкомолекулярной составляющих, после выхода пробы из колонки и записи сигнала на компьютере, нами с помощью программы <МО> <Spectra Physics> были рассчитаны соотношения площадей пиков, соответствующих каждому из компонентов с определенной средней молекулярной массой. Соотношение высокомолекулярного (200000) и низкомолекулярного (2600) пиков составляло 86.62 : 13.38 %. Молекулярные характеристики полученных полимеров рассчитывали с помощью программы Хром 1 Insoftus [11].

Спектры ЯМР ¹H соединений записаны на спектрометре Varian Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в CDCl₃, ДМСО-*d*₆ и CD₃COOD, внутренний стандарт — ГМДС. Контроль чистоты и индивидуальности полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент — спирт, обнаружение парами иода и в УФ-свете).

N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-

ил)-фенил]2,3-пиридин-диамин (III). Смесь, состоящую из 4.0 г (12.05 ммоль) N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридина (XI), 2 г красного фосфора и 25 мл концентрированной иодистоводородной кислоты, нагревали до 130—140 °С в течение 4 ч. Затем охлаждали и раствор нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды с активированным углем. Продукт реакции вначале выпадал в виде светло-коричневого масла, а затем в присутствии затравки кристаллизовался. Выход 3.45 г (91 %), т.пл. 222—224 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.56 с (3H, CH₃); 6.32 уш.с (2H, NH₂); 6.76 к (1H, H⁶, *J*=4.9 Гц); 7.03 д (1H, H⁴, *J*=7.7 Гц); 7.18 д (1H, H⁵, *J*=4.9 Гц); 7.21 д (1H, H⁶, *J*=4.5 Гц); 7.40 т (1H, H⁵, *J*=8.0 Гц); 7.82 д (1H, H³, *J*=4.9 Гц); 8.00 д (1H, H⁵, *J*=8.0 Гц); 8.07 д (1H, H⁷, *J*=7.9 Гц); 8.19 т (1H, H²); 8.36 д (1H, H⁵, *J*=4.8 Гц).

Найдено, %: С 71.32; Н 5.28; N 23.01. С₁₈H₁₆N₅. Вычислено, %: С 71.50; Н 5.33; N 23.16.

*Нитрат 2-метил-3-фенилимидазо[4,5-*b*]пиридина (V)*. Смесь 40 г (234.6 ммоль) 2-хлор-3-ацетиламинопиридина IV и 21.5 мл (235.5 ммоль) анилина нагревали до 240 °С, а затем температуру реакционной массы снижали до 180—200 °С и выдерживали при этих условиях в течение 20 мин. Затем реакционную массу выливали в фарфоровую ступку, охлаждали и промывали петролейным эфиром. Остаток растирали в ступке с 20 мл 20 %-й HNO₃. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом и кристаллизовали из 20 %-й HNO₃. Выход 40.87 г (64 %), т.пл. 168—170 °С (разл). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.94 с (3H, CH₃); 7.57 т (1H, H⁶, *J*=2.6 Гц); 7.60 т (2H, H³, H⁵, *J*=4.0 Гц); 7.75 д (2H, H², H⁶, *J*=2.3 Гц); 7.71 д (1H, H⁴, *J*=1.0 Гц); 8.31 д (1H, H⁷, *J*=8.2 Гц); 8.57 д (1H, H⁵, *J*=4.8 Гц).

Найдено, %: С 57.25; Н 4.47; N 20.73. С₁₃H₁₁N₃·HNO₃. Вычислено, %: С 57.34; Н 4.44; N 20.58.

*2-Метил-3-(3-нитрофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (VI)*. К раствору 15 мл концентрированной H₂SO₄ при перемешивании и температуре 20—25 °С прибавляли по частям 3 г (11 ммоль) соединения V. По окончании прибавления нитрата V реакционную смесь перемешивали еще 5 ч при комнатной температуре и оставляли на ночь. Затем красно-оранжевый раствор выливали на 70 г тонко измельченного льда и нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и сушили. Выход 1.98 г

(71 %), т.пл 179—181 °С (2-пропанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.67 с (3H, CH_3); 7.34 т (1H, H^5); 7.86 т (1H, H^6 , $J=3.1$ Гц); 7.89 с (1H, H^2); 8.09 д (1H, H^7 , $J=8.0$ Гц); 8.36 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц); 8.41—8.46 м (3H, H^4 , H^5 , H^6).

Найдено, %: С 61.19; Н 3.90; N 21.88. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61.41; Н 3.96; N 22.04.

*2-Метил-3-(3-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (VII)*. А. Смесь 10 г (39.21 ммоль) нитросоединения (VI) и 100 мл гидразин-гидрата кипятят в течение 2—2.5 ч до полного растворения нитросоединения. Затем охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и сушили. Выход 7.91 г (90 %), т.пл 91—93 °С (из воды). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.28 т (3H, CH_3); 4.81 уш.с (2H, NH_2); 6.71 к (1H, H^2); 6.74—6.85 м (2H, H^4 , H^6); 7.26 т (1H, H^2); 7.36 т (1H, H^5); 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.37 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 69.49; Н 5.34; N 24.71. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 69.62; Н 5.39; N 24.79.

Б. Смесь 1.17 г (5.85 ммоль) 2-амино-3-(3-аминофенил)аминопиридина (X) и 1.65 мл (17.5 ммоль) уксусного ангидрида в 3 мл ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 2 ч, уксусную кислоту отгоняли досуха, к остатку приливали 10 мл 15 %-й HCl и раствор кипятят в течение 7 ч, а затем упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в воде и нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший в осадок амин VII отфильтровывали. Выход 1.05 г (80 %), т.пл. 90—91 °С (из воды). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.58 т (3H, CH_3); 4.81 уш.с (2H, NH_2); 6.71 к (1H, H^2); 6.74—6.85 м (2H, H^4 , H^6); 7.26 т (1H, H^6); 7.36 т (1H, H^5); 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.37 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц); 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.37 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 69.52; Н 5.35; N 24.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 69.62; Н 5.39; N 24.99.

3-Нитро-2-(3-нитрофенил)аминопиридин (IX). Смесь 0.75 г (4.73 ммоль) 3-нитро-2-хлорпиридина (VIII) и 0.65 г (4.73 ммоль) *m*-нитроанилина нагревали при температуре 160—180 °С до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционную смесь охлаждали. Продукт реакции отфильтровывали и перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 0.86 г (70 %), т.пл. 149—150 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.03 к (1H, H^5 , $J=4.9$ Гц); 7.58 т (1H, H^5); 7.94 д (1H, H^6 , $J=8.1$ Гц); 8.09 д (1H, H^4 , $J=8.2$ Гц); 8.61—8.66 м (2H, H^4 , H^6); 8.85 т (1H, H^2).

Найдено, %: С 50.61; Н 3.03; N 21.41.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.77; Н 3.10; N 21.53.

3-Амино-2-(3-аминофенил)аминопиридин (X). Смесь, состоящую из 0.8 г (3.07 ммоль) 3-нитро-2-(3-нитрофенил)аминопиридина (IX), 7 мл концентрированной иодистоводородной кислоты и 1 г красного фосфора, кипятили 3—4 ч при 140—150 °С. Затем раствор красного цвета фильтровали в горячем виде, охлаждали и нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Выход 0.52 г (85 %), т.пл. 130—131 °С. Спектр ЯМР ^1H (CD_3COOD , δ , м.д.): 6.37 к (1H, H^6); 6.66 д (1H, H^4 , $J=8.1$ Гц); 6.75 т (1H, H^5); 6.79 с (1H, H^2); 7.01 д (1H, H^6 , $J=7.9$ Гц); 7.09 д (1H, H^4 , $J=7.0$ Гц); 7.59 д (1H, H^6 , $J=4.9$ Гц).

Найдено, %: С 65.82; Н 5.98; N 27.81. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 65.97; Н 6.04; N 27.99.

*N-[3-(2-метил-3H-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридин (XI)*. Смесь 3.55 г (15.85 ммоль) 2-метил-3-(3-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридина (VII), 2.51 г (15.85 ммоль) 2-хлор-3-нитропиридина (VIII) и 3 мл триэтиламина в 8 мл хлороформа кипятят в течение 5 ч. Затем растворитель отгоняли, а температуру реакционной смеси доводили до 160 °С, выдерживали 2 ч и охлаждали. Застывший плав красно-оранжевого цвета измельчали и перекристаллизовывали из бензола. Выход 4.26 г (81 %), т.пл. 151—153 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.68 с (3H, CH_3); 6.94 к (1H, H^6); 6.71 к (1H, H^6 , $J=4.5$ Гц); 7.27 д (1H, H^5 , $J=5.2$ Гц); 7.31 д (1H, H^4 , $J=4.9$ Гц); 7.64 т (1H, H^5 , $J=7.8$ Гц); 7.72 д (1H, H^6 , $J=8.0$ Гц); 8.05 т (1H, H^4); 8.09 с (1H, H^2); 8.37 д (1H, H^7 , $J=4.9$ Гц); 8.52 д (1H, H^5 , $J=4.5$ Гц); 8.59 д (1H, H^4 , $J=5.3$ Гц); 10.35 с (1H, NH).

Найдено, %: С 64.87; Н 4.20; N 20.83. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65.05; Н 4.24; N 21.07.

*Полициклизация N-[3-(2-метил-3H-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)-фенил]2,3-пиридиндиамина (III) в производное полиимидазо[4,5-*b*]пиридина (XII)*. Смесь 1.84 г (6.08 ммоль) соединения III и 0.56 г (18.29 ммоль) элементарной серы в 5 мл пиридина нагревали при 190—210 °С до прекращения выделения сероводорода. По окончании реакции пиридин отгоняли, а стекловидный остаток светло-коричневого цвета измельчали, обрабатывали 2-пропанолом и сушили. Выход 1.65 г, температура размягчения 140—150 °С.

РЕЗЮМЕ. Вперше здійснено міжмолекулярну поліциклізацію *N*-[3-(2-метил-3H-імідазо[4,5-*b*]піридин-3-іл)феніл]2,3-піридиндіаміну з використанням елемент-

ної сірки в похідне поліімідазо[4,5-*b*]піридину. В якості вихідної сполуки для отримання даного діаміну було застосовано 2-хлор-3-ацетиламінопіридин. Запропоновано альтернативний шлях синтезу 2-метил-3-(3-амінофеніл)імідазо[4,5-*b*]піридину.

SUMMARY. The intermolecular polycyclization of a N-[3-(2-methyl-3H-imidazo[4,5-*b*]pyridin-3-yl)phenyl]2,3-pyridindiamine to the polyimidazo[4,5-*b*]pyridine derivative was carried out first by means of the elemental sulphur. A 2-chloro-3-acetylaminopyridine was used as starting compound for obtaining the present diamine. The present compound forms 2-methyl-3-(3-nitrophenyl)imidazo[4,5-*b*]pyridine on nitration under mild conditions, and its heating with the hydrazine-hydrate leads to a 2-methyl-3-(3-aminophenyl)imidazo[4,5-*b*]pyridine. The alternative way for obtaining this amino compound was proposed.

1. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. -М.: Химия, 1972.
2. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М. //

Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

- Усп. химии. -1971. -40, № 3. -С. 513—576.
3. Hill J.R., Levi D.W. // Plastic Report. -1965. -№ 1. -Р. 28—53.
 4. Foks H., Ianowicz M. // Acta pol. Pharm. -1978. -35, № 3. -Р. 281—287.
 5. А.с. 545646, СССР, МКИ С 07 D 471/02. -Опубл. 1977. -Бюл. № 5. -С. 91—92.
 6. Ютилов Ю.М., Ковалева Л.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1977. -№ 4. -С. 553—554.
 7. Schick D., Binz A., Shulz A. // Ber. -1936. -12. -S. 2593—2605.
 8. Rolinski Z., Klimont E., Tusinska E. // Pol. I. Pharmacol. Pharm. -1992. -42, № 1. -Р. 85—89.
 9. А.с. 387992, СССР, МКИ С 07 D 31/40. -Опубл. 1973. -Бюл. № 28. -С. 73.
 10. Ломов Д.А., Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М. Тез. докл. междунар. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. -Харьков, 2006. -С. 295.
 11. Snyder L.R., Kirkland J.J. Introduction Liquid Chromatography. Second Ed. -New York, Chichester, Brisbane, Toronto: Wiley-Intersc. Publ., 1979. -Р. 864.

Поступила 03.12.2007

УДК 547.824; 547.825

В.Д. Дяченко, А.Д. Дяченко

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА И АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОНИКОТИНАМИДА

Конденсацией енаминов 1,3-дикарбонильных соединений с монотиомалондиамидом, этиловым эфиром 3-амино-3-тиоксопропановой кислоты и 2-(4-фенилтиазол-2-ил)тиоацетамидом синтезированы производные 4-метил-2-меркаптоникотинамида, при алкилировании которых получены соответствующие замещенные 2-алкилтионикотинамиды.

Нитрилы 2-меркаптотинотиновой кислоты хорошо изучены и нашли практическое применение, в первую очередь, в качестве препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения [1—3]. В то же время химия ее амидов представлена в литературе только несколькими работами, в которых предложены следующие методы синтеза указанного класса органических соединений: взаимодействие производных акрилонитрила с монотиомалондиамидом в условиях реакции Михаэля [4, 5], конденсация 1,3-дикарбонильных соединений с монотиомалондиамидом [6] и взаимодействие функционально замещенных этоксиалкенов с монотиомалондиамидом по схеме реакции S_NVin [7, 8].

В настоящем исследовании разработан новый метод синтеза замещенных 4-метил-2-меркаптотинотинамидов I, II и изучено их алкилирование. Найдено, что енамины 1,3-дикарбонильных соединений III взаимодействуют с СН-кислотами IV при 20 °С в присутствии пиперидина, или этилата натрия, с образованием пиперидиний 6-гидрокси-3-карбамоил-4-метилпиридин-2-тиолата I, амида 2-меркаптотинотиновой кислоты II а и ее этилового эфира II б,в. Путь реакции включает, вероятно, возникновение интермедиата V как результат реализации процесса S_NVin [9, 10] с его дальнейшей хемоселективной гетероциклизацией в соединения I, II.

© В.Д. Дяченко, А.Д. Дяченко, 2008