

Л. Грищенко, канд. хім. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ua  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ НИЗШИХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ

Проведено модифікування активованого угля кислотними групами і отримано гетерогенні каталізатори кислотних основних реакцій. Исследована каталитическая активность синтезированных материалов в реакции дегидратации этилового и метилового спиртов. Изучено влияние предварительной окислительной обработки на активность полученных образцов.

Ключевые слова: активированный уголь, модифицирование поверхности, сульфирование, дегидратация спиртов

L. Grishchenko, PhD, liudmyla.grishchenko@yandex.ua  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### CATALYTIC ACTIVITY OF THE MODIFIED ACTIVATED CARBON IN THE DEHYDRATION OF SIMPLE SATURATED ALCOHOLS

Modification of activated carbon was carried out and catalysts with strong acidic groups on the carbon surface were obtained. By means of chemical analysis method and thermographic analysis with IR registration of desorption products method concentration of acid groups of the samples was determined and their thermodesorption properties were investigated. Their catalytic properties in methanol and ethanol dehydration were studied. It is shown that catalytic activity of the obtained samples in the dehydration reactions is determined by the concentration and thermal stability of acidic groups on the surface. The most stable under conditions of dehydration are the samples containing phosphotungstic acid and sulfopolystyrene. Preliminary oxidative treatment of activated carbon in case of supported sulfuric acid resulted in increase in catalytic activity while using these samples in both reactions. For activated carbon modified with phosphotungstic acid preliminary oxidation leads to a decrease in activity in ethanol and methanol dehydration while using samples pre-oxidized with hydrogen peroxide and to increase in activity for the samples pre-oxidized with nitric acid. A comparative analysis of the catalytic activity of modified samples in the reaction of ethanol and methanol dehydration compared to their activity in isopropyl alcohol dehydration was conducted. It was established that since dehydration reaction of methyl and ethyl alcohols proceeds at higher temperatures than the reaction of dehydration of isopropyl alcohol, the deactivation of the samples and reducing their catalytic activity during the repeated use under the influence of the reaction medium and higher temperatures occurred. The most rapidly lose their activity the samples modified with sulfuric acid, while the activity of the samples, modified with phosphotungstic acid and sulfopolystyrene decreases less significantly. The sample obtained by treatment with sulfur vapors with subsequent oxidation with hydrogen peroxide in terms of activity loss occupies an intermediate position.

Keywords: activated carbon, surface modification, sulfonation, alcohols dehydration.

УДК 547.814.5

О. Лозинський, канд. хім. наук,  
Т. Шокол, канд. хім. наук, shokol\_tv@univ.kiev.ua,  
Н. Горбуленко, канд. хім. наук,  
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ СИСТЕМИ 4Н,10Н-ПІРАНО[2,3-*f*]ХРОМЕН-4,10-ДІОНУ

Розроблено новий метод синтезу системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону на основі циклізації 8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)-7-гідрокси-4Н-хромен-4-ону в оцтовій кислоті.

Ключові слова: 8-ацетил-7-гідроксихромени, 7-гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)хромени, диметилацеталь диметилформаміду, 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону.

**Вступ.** Система 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону є основою структури світлостійких жовтих барвників для шовку артраксину і норартраксину, які були виділені з рослин сімейства злакових *Arthaxon histidus Makino* та *Miscantus tinctorius Hackel* [1-4]. Похідні цієї системи виявили вищу світлостійкість за природні аналоги [5; 6], були запропоновані в якості рідких кристалів [7], володіють антиалергічною активністю [8; 9]. Вони є активними проти екзогенної алергічної астми, сінної лихоманки, кропив'янки та аутоімунних хвороб [10] і запатентовані як антигістамінні [11], антиастматичні агенти [12-14].

Дизайн системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону можна здійснити як шляхом одночасного анелювання двох  $\gamma$ -піронових кілець до ядра бензену, так і шляхом анелювання  $\gamma$ -піронового циклу до системи хромену. Перевагою другого підходу є можливість одержання системи з різними замісниками в піронових циклах. Для синтезу системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону, виходячи з 8-ацил-7-гідроксихроменів, в літературі описано два шляхи, перший – реакція Костанецького (взаємодія з ангідрідами кислот) [6, 15-17], другий – реакція Кляйзена (конденсація з естерами карбонових кислот) [9].

Відомо, що *o*-гідроксиариленамінокетони при обробці розведеними розчинами мінеральних кислот циклізуються з утворенням хроменів [18]. Введення в цю реакцію енамінокетонних похідних, одержаних з 2,4-діацетилрезорцину та 2,4,6-триацетилфлороглюцину за

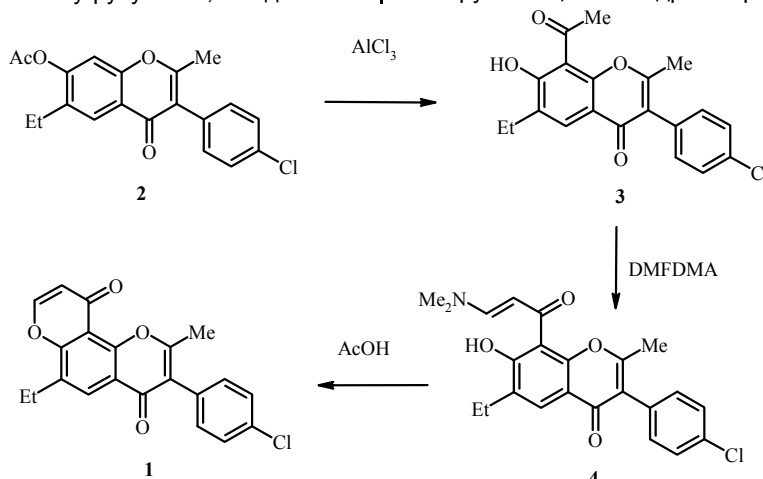
допомогою диметилацеталу диметилформаміду привело до утворення систем 4Н,6Н-пірано[3,2-*g*]хромен-4,6-діону та 4Н,8Н,12Н-дипірано[2,3-*f*:2',3'-*h*]хромен-4,8,12-триону, відповідно [19]. Застосування такого підходу до похідних 7-гідроксикумаринів дозволило одержати системи 2Н,6Н-пірано[3,2-*g*]хромен-2,6-діону та 2Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-2,10-діону [20].

**Метою** цієї роботи був синтез системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону (1) на основі похідних 7-гідроксихромену енамінокетонним методом.

Для цього, виходячи з 7-ацетоксихромену 2 за допомогою перегрупування Фріса було синтезовано 8-ацетил-7-гідроксихромен 3, який при кип'ятінні в толуені з диметилацеталем диметилформаміду дав 8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)-7-гідрокси-4Н-хромен-4-он 4. Енамінокетон 4 зі спиртовим розчином хлориду заліза (III) утворює синьо-зелене забарвлення на відміну від брунатного забарвлення, яке дає 8-ацетил-7-гідроксихромен 3. В ІЧ-спектрі енамінокетону 4 присутня сильна смуга поглинання при 1611 см<sup>-1</sup>, що відповідає карбонільній групі, супрЯженій з подвійним зв'язком. В спектрі <sup>1</sup>Н ЯМР енамінокетону 4 присутні сигнали протонів двох нееквівалентних метильних груп при 3,33 м.ч. та 3,05 м.ч., відповідно, дублети двох олефінових протонів 3-(диметиламіно)пропеноільного угруповання при 6,27 м.ч та 8,15 м.ч., відповідно, які розщеплюються з константою J=14,4 Гц. Синглет гідроксильної групи знаходиться при 16,67 м.ч. внаслідок утворення внутрішньомолекулярно-

го водневого зв'язку з карбонільною групою 3-(диметиламіно)пропеноїльного угруповання, а відтак він

зміщений у слабке поле на 2,61 м.ч. відносно синглету ОН-групи 8-ацетил-7-гідроксихромену 3.



В ході роботи було знайдено, що при недовготривалому кип'ятінні сполуки 4 в оцтовій кислоті відбувається добування  $\gamma$ -піронового кільця по зв'язку С(7)-С(8) хромонового циклу і утворюється 4*H*,10*H*-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діон 1. На користь того, що відбулася циклізація за участю гідроксильної групи та 3-(диметиламіно)пропеноїльного угруповання з відщепленням диметиламіно-фрагмента свідчить відсутність у спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки 1 сигналів протонів відповідних груп. При цьому сигнали протонів Н-9 і Н-8 знаходяться при 6,44 м.ч. та 8,36 м.ч., відповідно, а їх константа спінової взаємодії становить 5,2 Гц, що суттєво відрізняється від константи спінової взаємодії відповідних ім олефінових протонів 3-(диметиламіно)пропеноїльного угруповання у вихідній речовині 4 (14,4 Гц). В ІЧ-спектрі сполуки 1 міститься дві сильні смуги при  $1659\text{ см}^{-1}$  та  $1636\text{ см}^{-1}$ , які відповідають карбонільним групам двох  $\gamma$ -піронових циклів.

Таким чином, виходячи з 8-(3-диметиламіно-2-пропеноїл)-7-гідрокси-4*H*-хромен-4-ону, нами запропонований препаративно простий, ефективний метод синтезу системи 4*H*,10*H*-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону, який характеризується достатньо високими виходами за відносно м'яких умов.

**Експериментальна частина.** Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записані на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) в  $\text{DMSO}-d_6$ , внутрішній стандарт ТМС, ІЧ спектри – на приладі Perkin Elmer ВХ в КВр. Температури плавлення виміряні на малогабаритному спостерігальному столі типу Voetius зі спостерігальним приладом РНМК 0.5 фірми VEB Analytic.

**8-Ацетил-7-гідрокси-6-етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*-4-хроменон (3).** Суміш 3,57 г (10 ммоль) 7-ацетоксихромену 2 і 2,00 г (15 ммоль) безводного хлориду алюмінію нагрівають до утворення гомогенного розчину, витримують при  $150^\circ\text{C}$  2 год., обробляють 100 мл суміші соляної кислоти і води (4:1) та залишають на ніч, відфільтровують, сушать, перекристалізують з етанолу. Вихід 3,52 г (99%). Безбарвні кристали, т. пл.  $182\text{--}183^\circ\text{C}$  (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. ч. (*J*, Гц): 1,25 (3*H*, т, *J* = 7,2, 6- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,39 (3*H*, с, 2- $\text{CH}_3$ ), 2,72 (2*H*, к, *J* = 7,2, 6- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,89 (3*H*, с,  $\text{COCH}_3$ ), 7,27 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-3', Н-5'), 7,44 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-2', Н-6'), 8,01 (1*H*, с, Н-5), 14,06 (1*H*, с, 7-ОН). ІЧ спектр (КВр),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1634, 1621 (C=O). Знайдено, %: С 67,57; Н 4,88; Cl 10,09.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ . Розраховано, %: С 67,33; Н 4,80; Cl 9,94.

**7-Гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноїл)-6-етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*-4-хроменон (4).** До розчину 1,07 г (3 ммоль) 8-ацетил-7-гідроксихромену 3 в 30 мл

толуену додають 0,4 г (4 ммоль) диметилацетату диметилформаміду, кип'ятять 5 год. Відфільтровують осад, що утворився, сушать. Вихід 0,91 г (74%). Жовті кристали, т. пл.  $275\text{--}276^\circ\text{C}$  (толуен). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. ч. (*J*, Гц): 1,14 (3*H*, т, *J* = 7,2, 6- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,32 (3*H*, с, 2- $\text{CH}_3$ ), 2,62 (2*H*, к, *J* = 7,21, 6- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3,05 (3*H*, с,  $\text{NCH}_3$ ), 3,33 (3*H*, с,  $\text{NCH}_3$ ), 6,27 (1*H*, д, *J* = 14,4,  $\text{CHNMe}_2$ ), 7,32 (2*H*, д, *J* = 9,6, Н-3', Н-5'), 7,50 (2*H*, д, *J* = 9,6, Н-2', Н-6'), 7,83 (1*H*, с, Н-5), 8,15 (1*H*, д, *J* = 14,4,  $\text{COCH}_3$ ), 16,67 (1*H*, с, 7-ОН). ІЧ спектр (КВр),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640, 1611 (C=O). Знайдено, %: С 67,06; Н 5,62; Cl 8,66; N 3,22.  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$ . Розраховано, %: С 67,07; Н 5,38; Cl 8,61; N 3,40.

**6-Етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*,10*H*-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діон (1).** Розчин 0,41 г (1 ммоль) 7-гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноїл)-6-етил-2-метил-3-(4-хлорофеніл)-4*H*-4-хроменону (3) в 10 мл оцтової кислоти кип'ятять 20 хв, відфільтровують осад, що утворився, промивають метанолом, перекристалізують з AcOH. Вихід 0,3 г (82%). Безбарвні кристали, т. пл.  $297\text{--}298^\circ\text{C}$  (AcOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. ч. (*J*, Гц): 1,25 (3*H*, т, *J* = 7,2, 6- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,32 (3*H*, с, 2- $\text{CH}_3$ ), 2,88 (2*H*, к, *J* = 7,2, 6- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6,44 (1*H*, д, *J* = 5,2, Н-9), 7,36 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-3', Н-5'), 7,51 (2*H*, д, *J* = 7,6, Н-2', Н-6'), 8,17 (1*H*, с, Н-5), 8,36 (1*H*, д, *J* = 5,2, Н-8). ІЧ спектр (КВр),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1659, 1636 (C=O). Знайдено, %: С 68,49; Н 4,30; Cl 9,57.  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ . Розраховано, %: С 68,77; Н 4,12; Cl 9,67.

#### Список використаних джерел

- Kaneta M., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42(7), 2084.
- Kaneta M., Sugiyama N. J. Chem. Soc. (C), 1971, 10, 1982–1986.
- Kaneta M., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45(2), 528–531.
- Sugiyama N., Kaneta M. JP Patent 7300164, Japan, 1973.
- Kaneta M., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, 46(7), 2265–2266.
- Kaneta M., Hikichi H., Endo S., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, 51(6), 1784–1787.
- Murthy Y.L.N., Srinivas A.S.S.V. Indian. J. Het. Chem., 1991, 1(2), 91–94.
- Bantick J.R., Cairns H., Chambers A., Hazard R., King J., Lee T.B., Minshull R. J. Med. Chem., 1976, 19(6), 817–821.
- Kumar K.A., Srimannarayana G. Indian. J. Chem., Sect. B, 1984, 23(10), 969–972.
- Cairns H., Minshull R. ZA Patent 6804981, S. Africa, 1969.
- Cairns H., Roders N.H. Patent 2247969, Germany, 1973.
- Cairns H., Minshull R. GB Patent 1230087, Brit., 1971.
- Cairns H., Minshull R. US Patent 3718668, U.S.A., 1973.
- Cairns H., Johnson P.B., Minshull R. DE Patent 2235572, Germany, 1973.
- Wittig G. Chem. Ber., 1926, 59(1), 116–119.
- Rao Ch.B., Subramanyam G., Venkateswarlu V. J. Org. Chem., 1959, 24, 685–687.
- Omote Y., Takizawa Y., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44(4), 1160.
- Fohlisch B. Chem. Ber., 1971, 104, 348–349.
- Eiden F., Schaumburg E.-A. Tetrahedron Lett., 1972, 16, 1593–1596.
- Moskvina V.S., Khilya V.H., Turov O.V., Groth U.M. Synthesis, 2009, 8, 1279–1286.

О. Лозинский, канд. хим. наук,  
Т. Шokol, канд. хим. наук, shokol\_tv@univ.kiev.ua,  
Н. Горбуленко, канд. хим. наук,  
В. Хилия, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СИСТЕМЫ 4Н,10Н-ПИРАНО[2,3-*f*]ХРОМЕН-4,10-ДИОНА

*Разработан новый метод синтеза системы 4Н,10Н-пирано[2,3-*f*]хромен-4,10-диона на основе циклизации 8-(3-диметиламино-2-пропеноил)-7-гидрокси-4Н-хромен-4-она в уксусной кислоте.*

*Ключевые слова: 8-ацетил-7-гидроксихромоны, 7-гидрокси-8-(3-диметиламино-2-пропеноил)хромоны, диметилацеталь диметилформамида, 4Н,10Н-пирано[2,3-*f*]хромен-4,10-дионы.*

O. Lozinski, PhD,  
T. Shokol, PhD, shokol\_tv@univ.kiev.ua,  
N. Gorbulyenko, PhD,  
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### A NOVEL METOD OF SYNTHESIS OF THE 4H,10H-PYRANO[2,3-*f*]CHROMEN-4,10-DIONE SYSTEM

*A simple and efficient method for the synthesis of 4H,10H-pyrano[2,3-*f*]chromen-4,10-dione system, which is characterized by rather high yields on relatively mild conditions was offered. Design of that system has been carried out by annelation of  $\gamma$ -piron cycle to chromone core. 4H,10H-Pyrano[2,3-*f*]chromen-4,10-dione system was elaborated using 8-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-7-hydroxy-4H-chromen-4-one cyclization in acetic acid. The starting enaminketone derivative was synthesized in two stages from 7-acetoxychromone. 3-(4-Chlorophenyl)-6-ethyl-2-methyl-4-oxo-4H-7-chromenyl acetate was converted into 8-acetyl-3-(4-chlorophenyl)-6-ethyl-7-hydroxy-2-methyl-4H-4-chromenone by Fricke rearrangement. Subsequent heating of the latter with N,N-dimethylformamide dimethyl acetal in toluene gave the desired 3-(4-chlorophenyl)-8-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-6-ethyl-7-hydroxy-4H-chromen-4-one. The advantage of such approach is the ability to obtain biopotent systems with different substituents in pyrone cycles, that will contribute to the search for new biologically active compounds. The structures of synthesized compounds have been assigned on the basis of analytical and spectra data.*

*Key words: 8-acetyl-7-hydroxychromones, 8-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-7-hydroxychromones, N,N-dimethylformamide dimethyl acetal, 4H,10Hpyrano[2,3-*f*]chromen-4,10-diones.*

УДК 547.814.5

T. Shokol, PhD, shokol\_tv@univ.kiev.ua,  
N. Gorbulyenko, PhD,  
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### FEATURES OF THE $\alpha$ -AZAHETARYL-2-HYDROXYACETOPHENONES REACTION WITH CHLOROACETYL CHLORIDE

*The reaction of  $\alpha$ -azoyl-2-hydroxyacetophenones with chloroacetyl chloride in acetonitrile in the presence of pyridine resulted in 2-chloromethyl-3-azoylchromones, while both the  $\alpha$ -(2-pyridyl) and  $\alpha$ -(2-quinolyl) derivatives formed the products of the subsequent intramolecular cyclization with annelation of indolizine or pyrroloquinoline ring to the chromone core.*

*Key words: acylation, intramolecular cyclization,  $\alpha$ -azahetaryl-2-hydroxyacetophenones, 3-azoyl-2-chloromethyl-7-hydroxy-4H-chromen-4-ones, 12H-chromeno[3,2-*a*]indolizin-12-ones, 7H-chromeno[3',2':3,4]pyrrolo[1,2-*a*]quinolin-7-ones.*

**Introduction.** Isoflavones are naturally occurring products that possess a wide spectrum of biological activity [1]. 3-Hetarylchromones, heterocyclic analogs of natural isoflavones, are known for their inflammatory, antiviral, anabolic, analeptic, hypoglycemic and hypolipidemic activities [2].  $\alpha$ -Azahetaryl-2-hydroxyacetophenones are the key precursors for the synthesis of 3-azahetarylchromones. We have previously reported that  $\alpha$ -azahetaryl-2-hydroxyacetophenones underwent acylation, followed by cyclization with acetic anhydride, trifluoroacetic anhydride and ethoxalyl chloride to give 2-substituted 3-azahetarylchromones [3]. Treatment of  $\alpha$ -aryl-2-hydroxyacetophenones with chloroacetic anhydride gave 2-chloromethyl chromones [4].

As part of our ongoing interest in the synthesis of the new 3-azahetarylchromones and to extend our earlier work on acylation of  $\alpha$ -azahetaryl-2-hydroxyacetophenones, the compounds **1.1a-1.10f** were treated with the excess of chloroacetyl chloride in acetonitrile in the presence of pyridine. Formation of 3-azoyl-7-chloroacetyl-2-chloromethylchromones **2.1a-2.6d** from  $\alpha$ -azoyl-2-hydroxyacetophenones **1.1a-1.6d** occurs smoothly in 37-60 % yields. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of products **2.1a-2.6d** revealed the resonances of two methylene groups at 4.65-4.68 ppm ( $\text{ClCH}_2\text{CO}$ ) and 5.10-5.58 ppm ( $2\text{-ClCH}_2$ ) correspondingly.

Next we progressed on to elaboration of the hydrolysis of chloroacetates **2.1a-2.6d** to provide 3-azoyl-2-chloromethyl-7-hydroxychromones **3.1a-3.6d**. As expected, the  $^1\text{H}$  NMR

spectra of compounds **3.1a-3.6d** showed disappearance of the signal at 4.65-4.68 ppm of the starting material, while  $2\text{-ClCH}_2$  signal remained intact. Finally, a new singlet at 10.77-10.96 ppm was assigned to the 7-OH group.

In contrast with  $\alpha$ -azoyl derivatives, both the  $\alpha$ -(2-pyridyl) (**1.7e-1.9e**) and  $\alpha$ -(2-quinolyl) (**1.10f**) derivatives were found to form the products of the subsequent intramolecular cyclization with annelation of indolizine or pyrroloquinoline ring to the chromone core. This was confirmed by the presence of the characteristic signal of H6 at 7.70-7.80 ppm in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of the products **4.1e-4.3e** and H13 at 7.88 ppm in the spectrum of the product **6f**. Hydrolysis of compounds **4.1e, 4.2e** with 5 % NaOH afforded the 9-OH derivatives **5.1e, 5.2e**.

In conclusion we have reported that the resultant structures in reaction of  $\alpha$ -azahetaryl-2-hydroxyacetophenone with chloroacetyl chloride relied upon the structure of heterocycle in starting material.

**Experimental part.** Reaction progress and identity of obtained compounds were monitored by TLC on Merc 60 F<sub>254</sub> silica gel plates using  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$  (9:1) system. NMR spectra were recorded on Mercury-400 spectrometer (spectrometer frequency for  $^1\text{H}$ : 400 MHz) from  $\text{DMSO-}d_6$  and  $\text{CDCl}_3$  solns. The TMS signal was used as an internal standart. Elemental analyses for C, H, and N were performed using Perkin-Elmer C, H, N Analyser.

Compounds **2.1a, 2.2a, 2.4b, 2.5c, 3.1a, 3.2a** and **3.4b** were synthesized according to a procedure reported in the literature [5-7].