



(51) МПК
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 217/76 (2006.01)
C07C 215/68 (2006.01)
C07D 295/033 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008103310/04, 29.01.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 29.01.2008

(45) Опубликовано: 27.08.2009 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **GB 1003907 A, 08.09.1965. JP 63208559 A,**
30.08.1988. US 5026634 A, 25.06.1991. SU
596159 A3, 28.02.1978.

Адрес для переписки:

**150000, г.Ярославль, ул. Советская, 14, ГОУ
 ВПО Ярославский государственный
 университет, каф. химии, к.х.н. Р.С. Бегунову**

(72) Автор(ы):

**Бегунов Роман Сергеевич (RU),
 Бродский Игорь Игоревич (RU),
 Кунтасов Александр Михайлович (RU)**

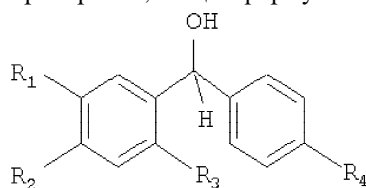
(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
 учреждение высшего профессионального
 образования Ярославский государственный
 университет им. П.Г. Демидова (RU)**

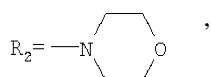
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОБЕНЗГИДРОЛОВ

(57) Реферат:

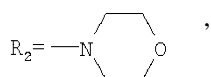
Изобретение относится к способу получения замещенных аминобензгидролов, которые могут быть использованы в качестве полупродуктов в синтезе лекарственных препаратов, общей формулы



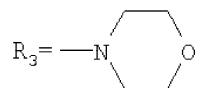
где $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=Cl$ (1); $R_1=R_3=H$,
 $R_2=NH_2$, $R_4=Br$ (2); $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$,
 $R_4=OCH_3$ (3); $R_1=R_4=H$, $R_2=NH_2$, $R_3=Cl$ (4);
 $R_1=H$, $R_2=NH_2$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$ (5); $R_1=NH_2$, $R_2=Cl$,
 $R_3=R_4=H$ (6); $R_1=NH_2$,



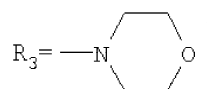
$R_3=R_4=H$ (7); $R_1=NH_2$, $R_2=Cl$, $R_3=H$, $R_4=Cl$ (8);
 $R_1=NH_2$,



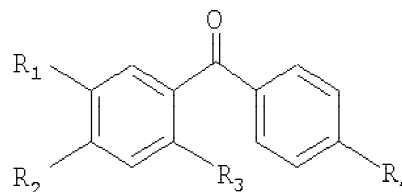
$R_3=H$, $R_4=Cl$ (9); $R_1=NH_2$, $R_3=Cl$, $R_2=R_4=H$
 (10); $R_1=NH_2$,



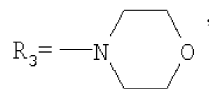
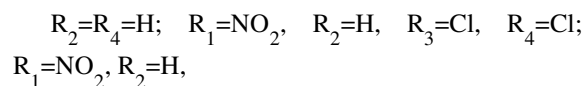
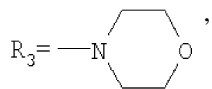
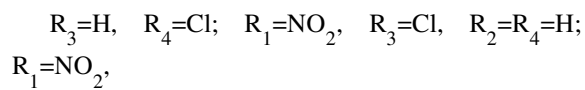
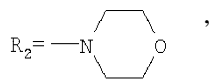
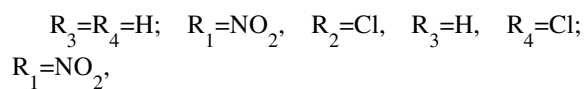
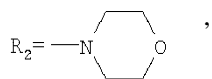
$R_2=R_4=H$ (11); $R_1=NH_2$, $R_2=H$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$
 (12); $R_1=NH_2$, $R_2=H$,



$R_4=Cl$ (13), заключающийся в
 одновременном восстановлении нитро- и
 карбонильной групп соответствующих
 нитробензофенонов общей формулы



где $R_1=R_3=H$, $R_2=NO_2$, $R_4=Cl$; $R_1=R_3=H$,
 $R_2=NO_2$, $R_4=Br$; $R_1=R_3=H$, $R_2=NO_2$, $R_4=OCH_3$;
 $R_1=R_4=H$, $R_2=NO_2$, $R_3=Cl$; $R_1=H$, $R_2=NO_2$, $R_3=Cl$,
 $R_4=Cl$; $R_1=NO_2$, $R_2=Cl$, $R_3=R_4=H$; $R_1=NO_2$,



$R_4 = \text{Cl}$, восстанавливающей системой Zn-NaBH_4 в спирте при мольном соотношении субстрат: цинк: тетрагидроборат натрия, равном 1:3.5:0.25. Целью изобретения является снижение стоимости синтеза, сокращение времени и температуры проведения процесса, повышение выходов целевых продуктов. 2 табл.

R U 2 3 6 5 5 7 9 C 1

R U 2 3 6 5 5 7 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 217/76 (2006.01)
C07C 215/68 (2006.01)
C07D 295/033 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2008103310/04, 29.01.2008**

(24) Effective date for property rights:
29.01.2008

(45) Date of publication: **27.08.2009 Bull. 24**

Mail address:

**150000, g.Jaroslavl', ul. Sovetskaja, 14, GOU VPO
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet, kaf.
khimii, k.kh.n. R.S. Begunovu**

(72) Inventor(s):

**Begunov Roman Sergeevich (RU),
Brodskij Igor' Igorevich (RU),
Kuntasov Aleksandr Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet im.
P.G. Demidova (RU)**

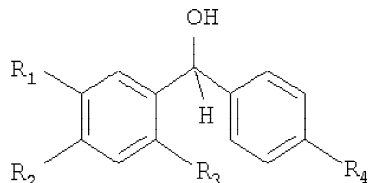
(54) **METHOD OF OBTAINING SUBSTITUTED AMINO BENZHYDROLS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

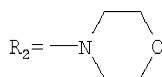
SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining substituted aminobenzhydrols, which can be used as semi-products in synthesis of medications of

general formula , where:



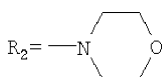
$R = R = H, R_2 = NH_2, R_4 = Cl$ (1); $R_1 = R_3 = H,$

$R_2 = NH_2, R_4 = Br$ (2); $R_1 = R_3 = H, R_2 = NH_2,$
 $R_4 = OCH_3$ (3); $R_1 = R_4 = H, R_2 = NH_2, R_3 = Cl$ (4);
 $R_1 = H, R_2 = NH_2, R_3 = Cl, R_4 = Cl$ (5); $R_1 = NH_2, R_2 = Cl,$
 $R_3 = R_4 = H$ (6); $R_1 = NH_2,$



$R = R = H$ (7); $R_1 = NH_2, R_2 = Cl, R_3 = H, R_4 = Cl$ (8);

$R_1 = NH_2,$



, $R = H, R = Cl$ (9);

$R = NH_2, R_3 = Cl, R_2 = R_4 = H$ (10); $R_1 = NH_2,$

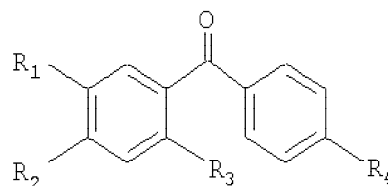
$R = R = H$ (11); $R = NH, R = H,$

$R_3 = Cl, R_4 = Cl$ (12); $R_1 = NH_2, R_2 = H,$

$R = Cl$ (13), which lies in

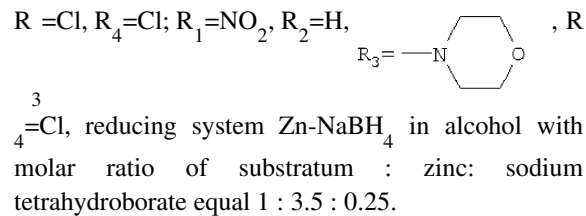
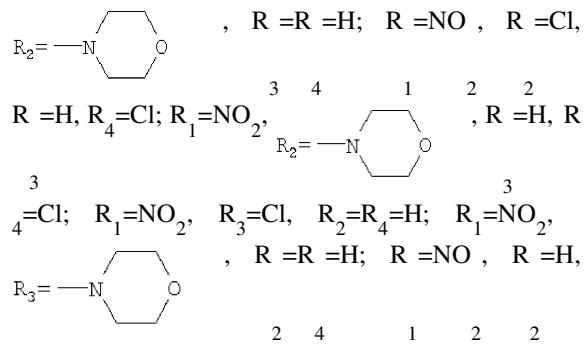
simultaneous reduction of nitro- and carbonyl groups of respective nitrobenzphenones of general formula

, where:



$R = R_3 = H, R_2 = NO_2, R_4 = Cl; R_1 = R_3 = H, R_2 = NO_2,$

$R_4 = Br; R_1 = R_3 = H, R_2 = NO_2, R_4 = OCH_3; R_1 = R_4 = H, R_2 = NO_2, R_3 = Cl; R_1 = H, R_2 = NO_2, R_3 = Cl, R_4 = Cl; R = NO_2, R_2 = Cl, R_3 = R_4 = H; R_1 = NO_2,$



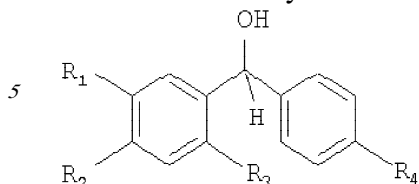
EFFECT: reduction of synthesis cost, reduction of time and temperature for process carrying out, increase of target products output.

1 cl, 2 tbl, 13 ex

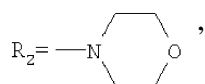
R U 2 3 6 5 5 7 9 C 1

R U 2 3 6 5 5 7 9 C 1

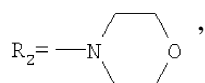
Изобретение относится к способу синтеза ароматических аминосоединений, в частности к получению замещенных аминокензгидролов общей формулы



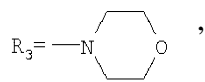
где $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=Cl$ (1); $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=Br$ (2); $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=OCH_3$ (3); $R_1=R_4=H$, $R_2=NH_2$, $R_3=Cl$ (4); $R_1=H$, $R_2=NH_2$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$ (5); $R_1=NH_2$, $R_2=Cl$, $R_3=R_4=H$ (6); $R_1=NH_2$,



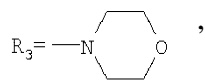
$R_3=R_4=H$ (7); $R_1=NH_2$, $R_2=Cl$, $R_3=H$, $R_4=Cl$ (8); $R_1=NH_2$,



$R_3=H$, $R_4=Cl$ (9); $R_1=NH_2$, $R_3=Cl$, $R_2=R_4=H$ (10); $R_1=NH_2$,



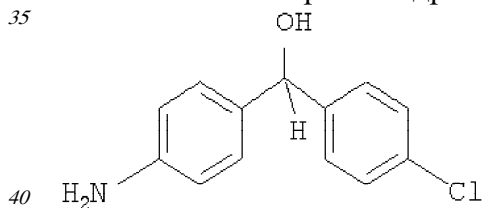
$R_2=R_4=H$ (11); $R_1=NH_2$, $R_2=H$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$ (12); $R_1=NH_2$, $R_2=H$,



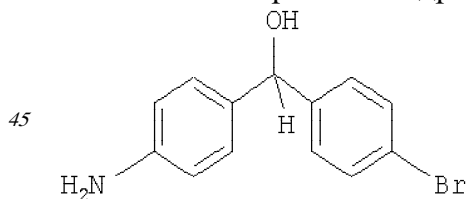
$R_4=Cl$ (13), которые могут быть использованы в качестве полупродуктов в синтезе лекарственных препаратов (Pei Y., Lilly M., Owen D., D'Sousa L., Tang X., Yu J., Nazarboghi R., Hunter A., Anderson C., Glasco S., Ede N., James I., Maitra U., Chandrasekaran S., Moos W., Ghoush S.S. // J. Org. Chem., 2003, 68, №1, p.92) и красителей (Пат. 5026634. США, 1991, Michio Ono, Hiroyuki Hirai, Nobutaka Onki, Kouichi Hanaki, Koki Nakamura).

К заявляемым соединениям относятся:

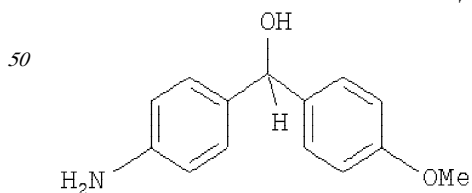
35 4-амино-4'-хлорбензгидрол (1):



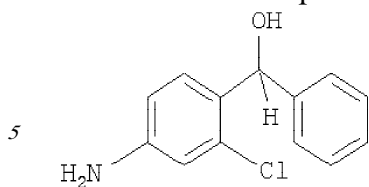
4-амино-4'-бромбензгидрол (2):



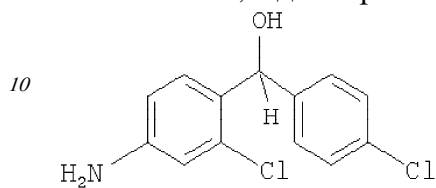
4-амино-4'-метоксибензгидрол (3):



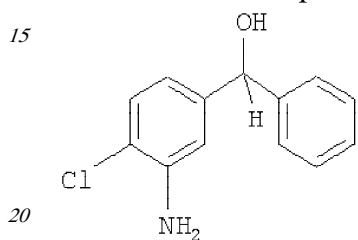
4-амино-2-хлорбензгидрол (4):



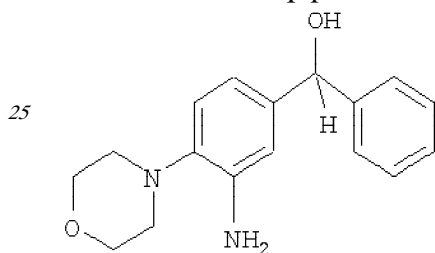
4-амино-2,4'-дихлорбензгидрол (5):



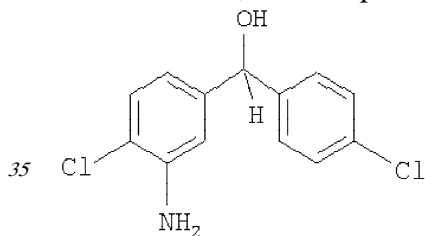
3-амино-4-хлорбензгидрол (6):



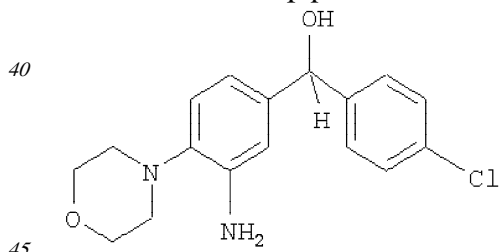
3-амино-4-морфолинобензгидрол (7):



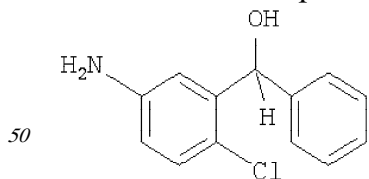
3-амино-4,4'-дихлорбензгидрол (8):



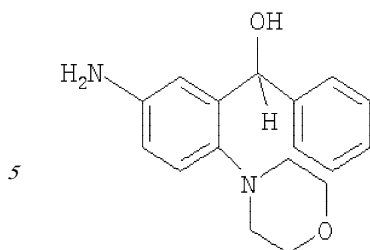
3-амино-4-морфолино-4'-хлорбензгидрол (9):



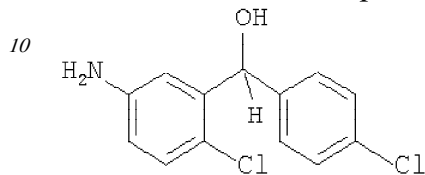
5-амино-2-хлорбензгидрол (10):



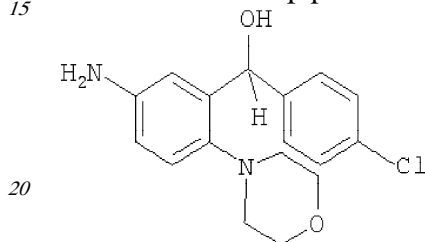
5-амино-2-морфолинобензгидрол (11):



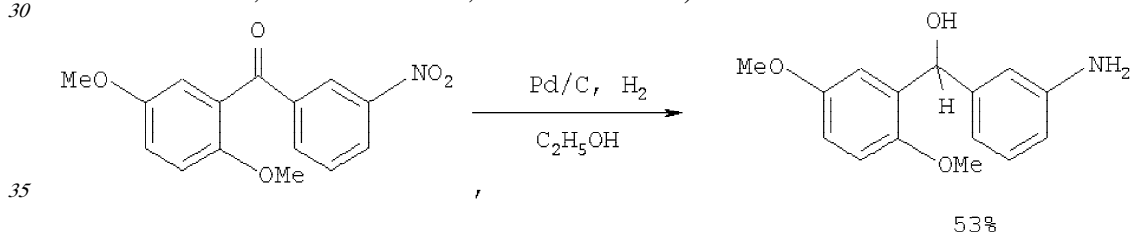
5-амино-2,4'-дихлорбензгидрол (12):



5-амино-2-морфолино-4'-хлорбензгидрол (13):



Известен способ получения 2,5-диметокси-3'-аминобензгидрола, основанный на
 25 одностадийном восстановлении нитро- и карбонильной групп соответствующего
 бензофенона, заключающийся в каталитическом гидрировании субстрата при
 использовании в качестве катализатора 10% Pd/C. Процесс проводят при давлении
 водорода 100 кг/см², в этиловом спирте, при температуре 130°C, в течение 8 ч. Выход
 продукта составляет 53%. (Пат. 5026634. США, 1991, Michio Ono, Hiroyuki Hirai,
 Nobutaka Onki, Kouichi Hanaki, Koki Nakamura).



Недостатками известного способа синтеза замещенных аминобензгидролов
 является использование дорогостоящего палладия, высокие температура и давление,
 40 длительность процесса, а также низкий выход целевого соединения.

Цель изобретения - снижение стоимости синтеза, сокращение времени и
 температуры проведения процесса, повышение выходов целевых продуктов.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве восстанавливающего агента
 используется более дешевая система реагентов цинк - тетрагидридоборат натрия,
 45 процесс проводят при атмосферном давлении, температуре 60°C в течение 2 часов и
 мольном соотношении субстрат: цинк: тетрагидридоборат натрия, равном 1:3.5:0.25,
 что позволяет снизить температуру реакции с 130°C до 60°C и сократить время
 процесса с 8 ч до 2 ч, при этом выходы целевых соединений составляют 94.8-98.5%.

50 Строение и чистоту целевых аминобензгидролов анализировали методом ПМР,
 масс-спектрологии, определением температуры плавления и элементного состава.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 4-амино-4'-хлорбензгидрол (1)

К взвеси 1 г (1 моль) 4-нитро-4'-хлорбензофенона в 20 мл этилового спирта при температуре 20°C вносят 0.86 г (3.5 моль) Zn и 0.03 г (0.25 моль) NaBH_4 , и ведут процесс в течение 2 ч при температуре 60°C. Отфильтровывают реакционную смесь от окиси Zn и обрабатывают фильтрат раствором HCl концентрацией 0.1 моль/л до pH=7. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают 10 мл этилового спирта. Получают 0.86 г (97% от теории) 4-амино-4'-хлорбензгидрола - белый порошок, т.пл. 108-110°C.

Найдено, %: C 66.84; H 5.14; N 6.02

Вычислено, %: C 66.81; H 5.17; N 5.99

^1H ПМР (DMSO-d6) δ , мд: 7.51 (d, 2H, H³, H⁵, J=9.0), 7.30 (d, 2H, H², H⁶, J=7.0), 6.96 (d, 2H, H², H⁶, J=8.0), 6.52 (d, 2H, H³, H⁵, J=7.0), 5.65 (m, 1H, CH), 5.49 (m, 1H, OH), 5.05 (s, 2H, NH₂).

Примеры 2-13. Замещенные аминокбензгидролы получают аналогично примеру 1.

Физико-химические характеристики аминокбензгидролов приведены в таблицах 1 и 2.

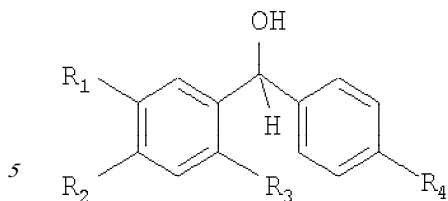
Таблица 1

№ соединения	Тпл., °C	Выход, %	Найдено			Брутто-формула	Вычислено		
			C	H	N		C	H	N
1	108-110	98.5	66.84	5.14	6.02	C ₁₃ H ₁₂ ClNO	66.81	5.17	5.99
2	130-133	97.4	56.18	4.39	5.10	C ₁₃ H ₁₂ BrNO	56.14	4.34	5.03
3	129-131	97.7	73.28	6.52	6.07	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂	73.34	6.58	6.10
4	121-123	95.7	66.79	5.18	6.09	C ₁₃ H ₁₂ ClNO	66.81	5.17	5.99
5	106-108	98.3	58.25	4.07	5.19	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO	58.23	4.13	5.22
6	74-76	95.8	66.89	5.21	6.03	C ₁₃ H ₁₂ ClNO	66.81	5.17	5.99
7	120-123	97.8	71.88	7.13	9.83	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂	71.81	7.08	9.85
8	97-99	97.7	58.18	4.06	5.16	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO	58.23	4.13	5.22
9	118-120	96.4	57.59	5.36	7.85	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	57.64	5.40	7.90
10	115-118	97.1	66.70	5.29	5.91	C ₁₃ H ₁₂ ClNO	66.81	5.17	5.99
11	113-116	94.8	71.86	7.11	9.93	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂	71.81	7.08	9.85
12	86-88	98.2	58.30	4.05	5.27	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO	58.23	4.13	5.22
13	154-155	96.0	57.68	5.49	7.94	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	57.64	5.40	7.90

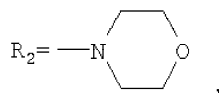
№	¹ H ПМР (DMSO-d6) δ, мд:
5	1 7.51 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=9.0), 7.30 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=7.0), 6.96 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=8.0), 6.52 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=7.0), 5.65 (m, 1H, CH), 5.49 (m, 1H, OH), 5.05 (s, 2H, NH ₂).
	2 7.47 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=9.0), 7.27 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=7.0), 6.97 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=8.0), 6.49 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=7.0), 5.67 (m, 1H, CH), 5.50 (m, 1H, OH), 4.99 (s, 2H, NH ₂).
10	3 7.22 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=10.0), 6.96 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=8.0), 6.84 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=9.0), 6.49 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=10.0), 5.46 (m, 1H, CH), 5.38 (m, 1H, OH), 4.87 (s, 2H, NH ₂), 3.73 (s, 3H, OCH ₃).
15	4 7.3 (m, 4H, H ² , H ⁶ , H ³ , H ⁵), 7.19 (m, 2H, H ⁶ , H ⁴), 6.57 (d, 1H, H ³ , J=1.5), 6.52 (d.d., 1H, H ⁵ , J=7.0, 1.2), 5.87 (m, 1H, CH), 5.65 (m, 1H, OH), 5.25 (s, 2H, NH ₂).
20	5 7.34 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=9.0), 7.3 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=8.55), 7.15 (d, 1H, H ⁶ , J=7.0), 6.56 (d, 1H, H ³ , J=1.5), 6.52 (d.d., 1H, H ⁵ , J=6.0, 1.2), 5.86 (m, 1H, CH), 5.77 (m, 1H, OH), 5.29 (s, 2H, NH ₂).
25	6 7.34 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=10.0), 7.29 (m, 2H, H ³ , H ⁵), 7.2 (m, 1H, H ⁴), 7.09 (d, 1H, H ⁵ , J=9.0), 6.83 (d, 1H, H ² , J=1.0), 6.55 (d.d., 1H, H ⁶ , J=6.0, 1.2), 5.80 (m, 1H, CH), 5.54 (m, 1H, OH), 5.25 (s, 2H, NH ₂).
30	7 7.35 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=10.0), 7.28 (m, 2H, H ³ , H ⁵), 7.19 (m, 1H, H ⁴), 6.81 (d, 1H, H ⁵ , J=9.0), 6.69 (d, 1H, H ² , J=1.0), 6.56 (d.d., 1H, H ⁶ , J=7.0, 1.1), 5.61 (m, 1H, CH), 5.50 (m, 1H, OH), 4.74 (s, 2H, NH ₂), 3.73 (m, 4H, O(CH ₂) ₂), 2.75 (m, 4H, N(CH ₂) ₂).
35	8 7.35 (m, 4H, H ² , H ⁶ , H ³ , H ⁵), 7.09 (d, 1H, H ⁵ , J=10.0), 6.79 (d, 1H, H ² , J=1.2), 6.53 (d.d., 1H, H ⁶ , J=8.0, 1.0), 5.87 (m, 1H, CH), 5.54 (m, 1H, OH), 5.25 (s, 2H, NH ₂).
40	9 7.34 (m, 4H, H ² , H ⁶ , H ³ , H ⁵), 6.83 (d, 1H, H ⁵ , J=9.0), 6.66 (d, 1H, H ² , J=1.4), 6.55 (d.d., 1H, H ⁶ , J=7.0, 1.0), 5.7 (m, 1H, CH), 5.5 (m, 1H, OH), 4.74 (s, 2H, NH ₂), 3.73 (m, 4H, O(CH ₂) ₂), 2.75 (m, 4H, N(CH ₂) ₂).
45	10 7.32 (m, 4H, H ² , H ⁶ , H ³ , H ⁵), 7.21 (m, 1H, H ⁴), 6.97 (d, 1H, H ³ , J=9.0), 6.88 (d, 1H, H ⁶ , J=1.4), 6.45 (d.d., 1H, H ⁴ , J=6.0, 1.2), 5.89 (m, 1H, CH), 5.8 (m, 1H, OH), 5.2 (s, 2H, NH ₂).
50	11 7.35 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=10.0), 7.27 (m, 2H, H ³ , H ⁵), 7.16 (m, 1H, H ⁴), 6.92 (d, 1H, H ³ , J=8.0), 6.69 (d, 1H, H ⁶ , J=1.4), 6.44 (d.d., 1H, H ⁴ , J=7.0, 1.0), 6.1 (m, 1H, CH), 5.62 (m, 1H, OH), 4.87 (s, 2H, NH ₂), 3.65 (m, 4H, O(CH ₂) ₂), 2.75 (m, 4H, N(CH ₂) ₂).
	12 7.38 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=9.0), 7.32 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=9.0), 6.97 (d, 1H, H ³ , J=10.0), 6.84 (d, 1H, H ⁶ , J=1.5), 6.45 (d.d., 1H, H ⁴ , J=7.0, 1.0), 5.99 (m, 1H, CH), 5.86 (m, 1H, OH), 5.27 (s, 2H, NH ₂).
	13 7.34 (m, 4H, H ² , H ⁶ , H ³ , H ⁵), 6.93 (d, 1H, H ³ , J=8.0), 6.55 (d, 1H, H ⁶ , J=1.5), 6.44 (d.d., 1H, H ⁴ , J=7.0, 1.0), 6.09 (m, 1H, CH), 5.69 (m, 1H, OH), 4.86 (s, 2H, NH ₂), 3.65 (m, 4H, O(CH ₂) ₂), 2.75 (m, 2H, NCH ₂), 2.55 (m, 2H, NCH ₂).

Формула изобретения

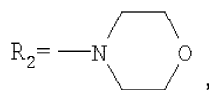
Способ получения замещенных аминобензгидролов общей формулы



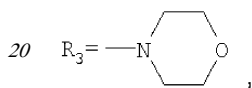
где $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=Cl$ (1); $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=Br$ (2); $R_1=R_3=H$, $R_2=NH_2$, $R_4=OCH_3$ (3); $R_1=R_4=H$, $R_2=NH_2$, $R_3=Cl$ (4); $R_1=H$, $R_2=NH_2$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$ (5); $R_1=NH_2$, $R_2=Cl$, $R_3=R_4=H$ (6); $R_1=NH_2$,



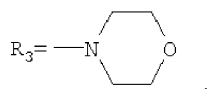
$R_3=R_4=H$ (7); $R_1=NH_2$, $R_2=Cl$, $R_3=H$, $R_4=Cl$ (8); $R_1=NH_2$,



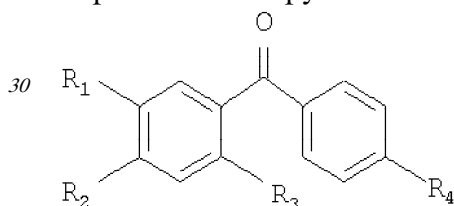
$R_3=H$, $R_4=Cl$ (9); $R_1=NH_2$, $R_3=H$, $R_2=R_4=H$ (10); $R_1=NH_2$,



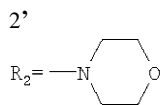
$R_2=R_4=H$ (11); $R_1=NH_2$, $R_2=H$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$ (12); $R_1=NH_2$, $R_2=H$,



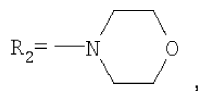
$R_4=Cl$ (13), заключающийся в одновременном восстановлении нитро- и карбонильной групп соответствующих нитробензофенонов общей формулы



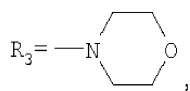
35 где $R_1=R_3=H$, $R_2=NO_2$, $R_4=Cl$; $R_1=R_3=H$, $R_2=NO_2$, $R_4=Br$; $R_1=R_3=H$, $R_2=NO_2$, $R_4=OCH_3$; $R_1=R_4=H$, $R_2=NO_2$, $R_3=Cl$; $R_1=H$, $R_2=NO_2$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$; $R_1=NO_2$, $R_2=Cl$, $R_3=R_4=H$; $R_1=NO$



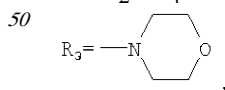
$R_3=R_4=H$; $R_1=NO_2$, $R_2=Cl$, $R_3=H$, $R_4=Cl$; $R_1=NO_2$,



45 $R_3=H$, $R_4=Cl$; $R_1=NO_2$, $R_3=H$, $R_2=R_4=H$; $R_1=NO_2$,



$R_2=R_4=H$; $R_1=NO_2$, $R_2=H$, $R_3=Cl$, $R_4=Cl$; $R_1=NO_2$, $R_2=H$,



$R_4=Cl$, восстанавливающей системой $Zn-NaBH_4$ в спирте при мольном соотношении

субстрат:цинк:тетрагидридоборат натрия, равном 1:3.5:0.25.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50