

УДК 547.779.1

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4,6-ТЕТРААРИЛ-4,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРАЗОЛО[3,4-*b*]ПИРИДИНА

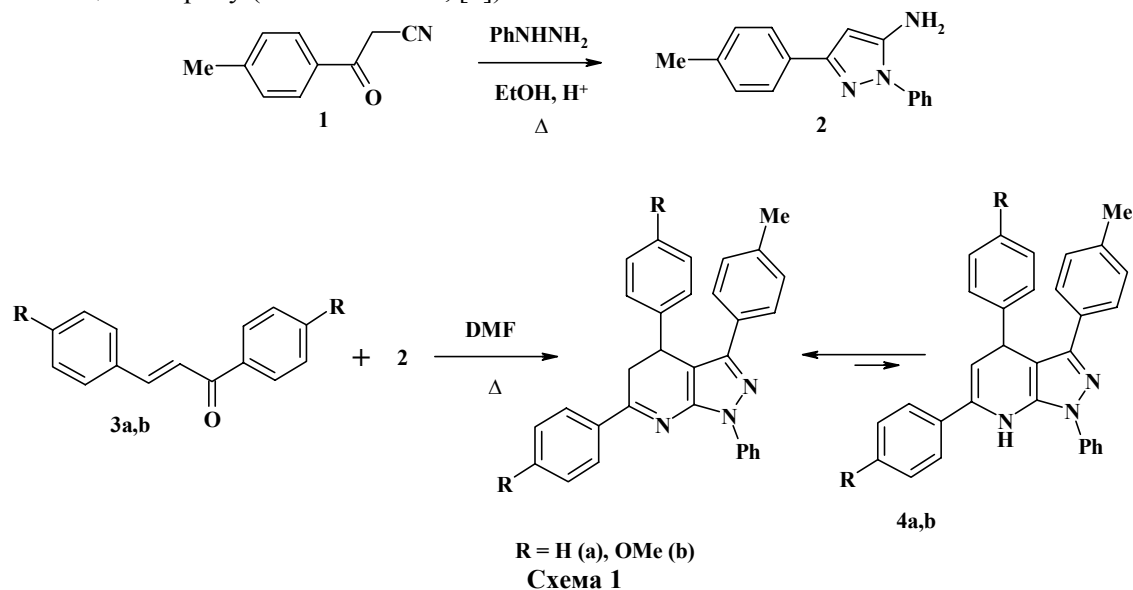
© 2007 М.А. Колосов, В.Д. Орлов

Получены новые производные 1,3,4,6-тетраарил-4,5-дигидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридина. По данным ПМР и ИК спектроскопии эти соединения существуют в виде смеси иминной и енаминной таутомерных форм (10:1).

Известно, что такие 1,3-*N,C*-бинуклеофилы, как производные 1-фенил-5-аминопиразола, способны реагировать с ароматическими  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами (халконами) с образованием производных дигидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридина [1, 2]. В указанных сообщениях в качестве бинуклеофила исследовался 5-амино-3-метил-1-фенилпиразол, причем следует отметить, что авторы [1] отмечают енаминную форму продуктов реакции, тогда как в сообщении [2] указывается иминная форма дигидропиридинового фрагмента.

Мы изучили взаимодействие 5-амино-3-(*n*-толил)-1-фенилпиразола **2** с халконами **3a,b** в среде ДМФА при нагревании. Оказалось, что реакция проходит подобно [1, 2], а продуктами являются неописанные до настоящего времени 1,3,4,6-тетраарилпроизводные 4,5-дигидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридина **4a,b**.

5-Амино-3-(*n*-толил)-1-фенилпиразол **2** получен нами в спиртовой среде конденсацией фенилгидразина с *n*-толуилацетонитрилом **1**, который, в свою очередь, синтезирован аналогично бензоилацетонитрилу (см. эксп. часть, [3]):



Оба полученных соединения **4a,b** существуют, согласно спектрам ПМР, в виде смеси двух таутомерных (иминной и енаминной) форм (схема 1). Преобладающей среди них (10:1) является иминная форма, которой соответствуют сигналы в районе 4.7 м.д. (C(4)H) и 3.5 м.д. (CH<sub>2</sub>). Это хорошо согласуется с ИК-спектрами соединений **4a,b**, которые содержат полосы поглощения, соответствующие как валентным колебаниям C=N-связи (1585 см<sup>-1</sup> для соединения **4a** и 1600 см<sup>-1</sup> для **4b**), так и группе NH в области 3400 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, кипячением 5-амино-3-(*n*-толил)-1-фенилпиразола с халконами в среде ДМФА нами получены новые производные 1,3,4,6-тетраарил-4,5-дигидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридина.

## Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюенты – смеси этилацетат-октан в различных соотношениях. Измерение ПМР-спектров проводили на приборе Varian Mercury VX-200 (200 МГц) в растворах ДМСО- $d_6$ , ИК-спектров – на приборе Specord IR-75 в таблетках KBr.

***n*-Толуилацетонитрил (1)** получали, исходя из цианукусного эфира и *n*-толуилхлорида аналогично методике [3]. Его т. пл. 92-4°C, что согласуется с литературными данными [4], выход 50 % (в расчете на индивидуальный продукт). Вместе с тем (по данным ПМР-спектроскопии), полученный по методике [3] толуилацетонитрил всегда содержит до 30 % толуиловой кислоты.

**5-Амино-3-(*n*-толил)-1-фенилпиразол (2)**. Раствор толуилацетонитрила **1** (1 г, 6.3 ммоль, в пересчете на чистый продукт), фенилгидразина (1.48 мл, 15 ммоль) и двух капель уксусной кислоты в 7 мл этанола кипятят 8 часов. Осадок продукта фильтруют, промывают этанолом (3 раза порциями по 5 мл), получают 1.0 г (64 %) соединения **2** с т. пл. 175-7 °С. ПМР-спектр,  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 7.6-7.7 (4H, м, ArH), 7.48 (2H, т, 8 Гц, ArH), 7.31 (1H, т, 6.8 Гц, ArH), 7.18 (2H, д, 6.8 Гц, ArH), 5.88 (1H, с, C(4)H), 5.41 (2H, с, NH<sub>2</sub>), 2.30 (3H, с, CH<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1590, 1625, 3200.

**Соединения 4a,b**. Раствор соединения **2** (0.3 г, 1.2 ммоль) и халкона **3a** (0.25 г, 1.2 ммоль, [5]) в 0.25 мл ДМФА кипятят 2 часа. Смесь охлаждают, разбавляют 3 мл этанола, осадок фильтруют, промывают этанолом (3 раза порциями по 3 мл). Получают 0.31 г (59 %) соединения **4a** с т. пл. 178-80 °С. Аналогично получают соединение **4b** (52 %) с т. пл. 158-60 °С.

**3-(*n*-Толлил)-1,4,6-трифенил-4,5-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (4a)**. ПМР-спектр,  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 8.07 (2H, д, 7.4 Гц, ArH), 7.95 (2H, д, 7.4 Гц, ArH), 7.5-7.65 (4H, м, ArH), 7.3-7.5 (5H, м, ArH), 7.05-7.25 (7H, м, ArH), 4.71 (1H, д, 8.4 Гц, C(4)H), 3.51 (2H, т, 15 Гц, CH<sub>2</sub>), 2.26 (1H, с, CH<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1585, 3003, 3400.

**4,6-Ди-(4-метоксифенил)-3-(*n*-толил)-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (4b)**. ПМР-спектр,  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 7.7-8.2 (4H, м, ArH), 7.3-7.7 (5H, м, ArH), 6.7-7.4 (6H, м, ArH), 6.74 (2H, д, 8 Гц, ArH), 4.6 (1H, д, 7.2 Гц, C(4)H), 3.78 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 3.6 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 3.3-3.5 (1H, м, CH<sub>2</sub>), 3.0-3.2 (1H, м, CH<sub>2</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1600, 2830, 2923, 3400.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы №01.15.06.

## Литература

1. S.A.Metwally, M.I.Younes, A.M.Nour // *Heterocycles*, **1986**, 24, 6, 1631-1636.
2. В.Д.Орлов, Х.Кирога, Н.Н.Колос // *XTC*, **1987**, 9, 1247-1251.
3. Д.А.Драпкина, В.Г.Брудзь, Н.И.Дорошина, Н.И.Соколова, в сб.: Методы синтеза органических реактивов и препаратов, вып. 25. М., ИРЕА, **1972**, с. 27.
4. A.R.Katritzky, A.A.A.Abdel-Fattah, M.Wang // *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 12, 4932-4934.
5. С.М.Десенко, В.Д.Орлов. Азагетероциклы на основе  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов. Харьков, **1998**. – 148 с.

Поступила в редакцию 14 сентября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). M. A. Kolosov, V. D. Orlov. Synthesis of the derivatives of 1,3,4,6-tetraaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine.

New derivatives of 1,3,4,6-tetraaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine are synthesized. According to <sup>1</sup>H NMR and IR spectroscopy data these compounds exist as the mixture of imine and enamine tautomeric forms (10:1).