

В. Д. Орлов*, Д. Ю. Сидоренко

**РЕАКЦИИ КАРБО[3+3]-ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ –
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕТРАГИДРОПИРАЗОЛО-
[1,5-*b*]ХИНАЗОЛИНОВ И -[4,5-*b*]ХИНОЛИНОВ**

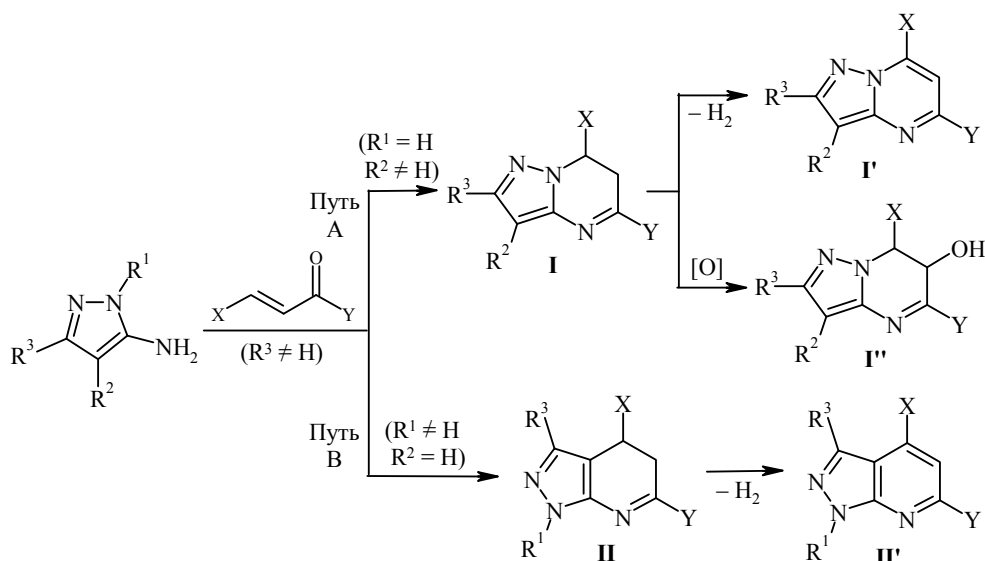
Циклоконденсацией замещённых 5-аминопиразолов с бензилиденацетоном осуществлён региоселективный синтез дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинов и дигидропиразоло[4,5-*b*]пиридинов, содержащих в шестичленном гетероцикле метильную группу. Соединения обеих групп легко вступают в реакции карбо[3+3]-циклоконденсации с халконами в бутаноле в условиях щелочного катализа и при нагревании с образованием арилзамещённых тетрагидропиразоло[1,5-*b*]хиназолинов и -[4,5-*b*]хинолинов. Иницирование реакций ультразвуком повышает скорость процессов и выход целевых продуктов.

Ключевые слова: 3-*R*-5-аминопиразолы, халконы, частично гидрированные пиразоло[1,5-*a*]пиримидины, -[4,5-*b*]пиридины, -[1,5-*b*]хиназолины и -[4,5-*b*]хинолины, домино-реакция, карбо[3+3]-циклоконденсация, региоселективный синтез.

Реакции карбо[3+3]-циклизации(циклоконденсации), проходящие с формированием шестичленного карбоцикла, достаточно редкое явление в органической химии. Недавно при исследовании реакций 5-*R*-7-арил-4,7-дигидротриазоло[1,5-*a*]пиримидинов с халконами, катализируемых метилатом натрия, была выявлена новая реакция карбо[3+3]-циклоконденсации [1]. Оказалось, что при $R = Ag$ процесс останавливается на стадии формирования аддукта Михаэля, а при $R = Me$ аддукт даже не фиксируется, а процесс завершается его циклизацией в производные триазолохиназолина. Позже мы показали, что аналогичные циклоконденсации проходят также с участием и ряда других дигидрированных азолопиримидинов при наличии в их шестичленном цикле 5-/7-метильной группы [2–6]. Таким образом в нашей лаборатории была открыта достаточно общая группа новых реакций карбо[3+3]-циклоконденсаций.

В настоящей работе мы продолжили исследование этой группы реакций на основе 3-замещённых 5-аминопиразолов. Молекула 3- R^3 -5-аминопиразола имеет четыре потенциальных нуклеофильных центра: аминогруппу, два эндоциклических атома азота и атом С-4. Участие всех трёх N-центров было продемонстрировано в реакции 5-амино-3-метилпиразола с (2*E*)-3-фенил-акрилоилхлоридом [7], но циклизация при этом не наблюдалась. Нуклеофильные центры, принадлежащие енаминному или амидиновому фрагменту, как показывает накопленный экспериментальный опыт [8], могут участвовать в указанной циклоконденсации с образованием соответственно либо дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинового, либо дигидропиразоло[4,5-*b*]пиридинового бициклов (**I** и **II** соответственно).

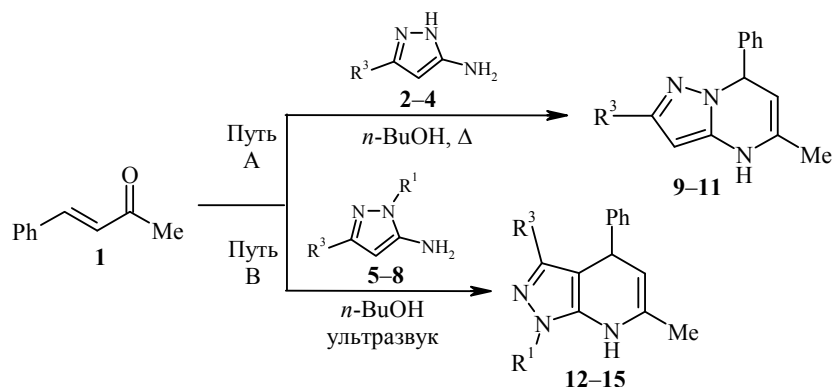
Однозначной направленности процесса легко достичь введением дополнительного заместителя в молекулу 5-аминопиразола: если заместитель находится в положении С-4, формируется бицикл **I** [9–11], если в положении N-1 – бицикл **II** [11–13]. Если же оба положения свободны, то картина резко усложняется: становится возможным образование как индивидуальных продуктов типа **I** и **II**, так и их смесей. Так, 3- R^3 -5- NH_2 -пиразолы ($R^3 = Ag, Me$) с халконами



[14, 15] в ДМФА, а с 3-формилхромонами в абсолютном этаноле образуют производные пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов (путь А) [16]. В то же время один из этих аминов (с $R^3 = \text{Ph}$) в реакции с халконами в этаноле, но в присутствии толуолсульфокислоты образует производные пиразоло[4,5-*b*]пиридина (путь В) [13].

Реакции гетероциклизации осложняются ещё и тем, что они сопровождаются дегидрогенизацией (образованием соединений типа **I'** и **II'**), а в случае 5-аминопиразолов ещё и окислением в устойчивые к дегидратации производные 6-гидрокси-6,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидина **I''** [14].

Для синтеза целевых соединений было необходимо предварительно осуществить взаимодействие бензилиденацетона **1** с аминопиразолами. В качестве исходных аминов с учетом представленных выше литературных данных были выбраны 1-замещённые и незамещённые 3- R^3 -5- NH_2 -пиразолы (соединения **2–4** и **5–8** соответственно). Взаимодействие осуществлялось кипячением смеси реагентов в *n*-бутаноле, поскольку выяснилось, что в ДМФА, ранее чаще всего используемого, выходы существенно ниже. Как и ожидалось, соединения **2–4** в этих условиях образуют исключительно 2- R -5- Me -7- Ph -4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидины **9–11**, а амины **5–8** – 1- R^1 -3- R -4- Ph -6- Me -4,7-дигидропиразоло[4,5-*b*]пиридины **12–15**. Состав и строение полученных соединений



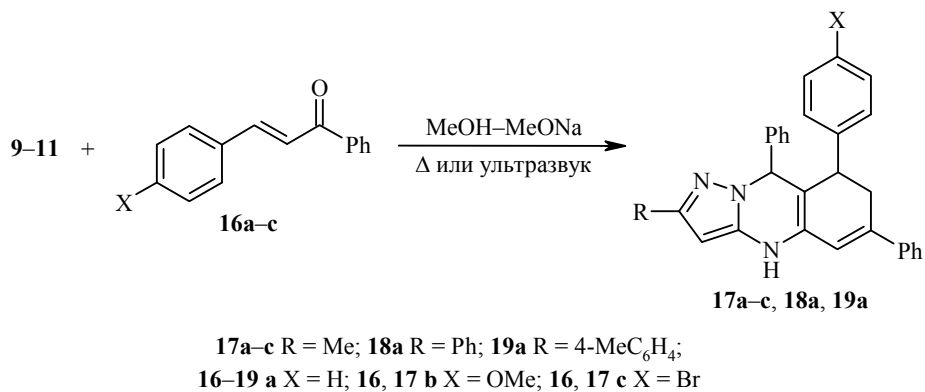
2, 9 $R^3 = \text{Me}$; **3, 10** $R^3 = \text{Ph}$; **4, 11** $R^3 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$; **5, 12** $R^3 = \text{Me}$, $R^1 = \text{Ph}$;
6, 13 $R^3 = \text{Ph}$, $R^1 = \text{Me}$; **7, 14** $R^3 = \text{Ph}$, $R^1 = \text{Ph}$; **8, 15** $R^3 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^1 = \text{Ph}$

хорошо согласуются с данными элементного анализа, спектрами ЯМР ^1H и масс-спектрами, представленными в экспериментальной части, а также с данными работ [14, 17], в которых описаны арилпроизводные этих бициклов.

Ранее мы сообщали, что активация реакции ультразвуком ускоряет процесс циклоконденсации, снижает вероятность дегидрирования и благоприятствует повышению выхода целевых соединений [5]. Поэтому все эксперименты были продублированы с одновременным использованием нагревания и ультразвука; в этих условиях реакции проходят в течение 15–20 мин, а выходы приближаются к количественным. В обоих случаях (тепловая и ультразвуковая активация) из реакционных смесей кристаллизуются индивидуальные соединения, не загрязнённые описанными выше возможными примесными продуктами окисления или дегидрирования, а в случае соединений **9–11** отсутствуют и продукты альтернативной реакции В.

Сведения о соединениях **9–15** в литературе отсутствуют. Поэтому совершенно неожиданным оказалось то, что они по данным спектров ЯМР ^1H , зарегистрированным в растворах ДМСО- d_6 , находятся исключительно в енаминной таутомерной форме, о чём свидетельствует наличие сигнала в области 9.8–10.1 м. д., исчезающего при добавках CD_3OD , а также отсутствие сигналов, характерных для протонов $\text{CH}-\text{CH}_2$ -фрагмента. Эти результаты вступают в полное противоречие с данными работ [9, 13], согласно которым при наличии в молекулах соответствующих дигидропиразолопиримидинов или -пиридинов двух ароматических заместителей в шестичленном гетероцикле он предпочтительно находится в иминной таутомерной форме. Объяснить это можно лишь тем, что иминная форма по сравнению с енаминной более благоприятна для π -сопряжения ароматического заместителя в положении 5 с пиразольным циклом; кстати, это проявляется и внешне – окраска имино-таутомера более глубокая (жёлтая), чем енамина (бежевая). Для метильной группы такое сопряжение отсутствует.

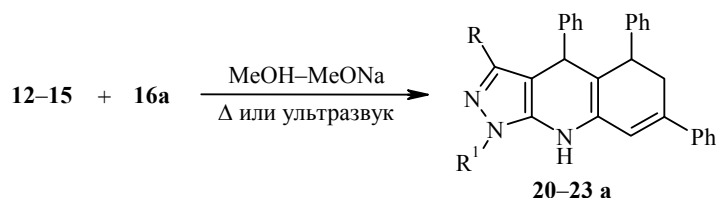
Соединения **9–11** эффективно вступают во взаимодействие с халконами **16a–c** в растворе метилата натрия в метаноле при кратковременном (10–15 мин) кипячении в атмосфере аргона (во избежание процессов окисления). Из кипящих реакционных смесей выпадают кристаллические осадки соединений **17a–c**, **18a**, **19a**, что позволяет контролировать время протекания процессов. Проведение реакции в ультразвуковой бане позволяет сократить время процесса до 1–2 мин, проводить реакцию не только в среде аргона, но и на воздухе и в то же время поднять выходы целевых продуктов до близких к количественным.



Образование 4,7,8,9-тетрагидропиразоло[1,5-*a*]хиназолинового трицикла в этой реакции подтверждается прежде всего спектрами ЯМР ^1H соединений **17–19**. В них весьма характеристичными являются сигналы протона NH-группы, AMX-системы протонов циклогексадиенового цикла, H-5 и H-9. Наличие в спектрах сигналов NH-группы свидетельствует о том, что в соединениях **17–19** сохраняется енаминная таутомерная форма. В масс-спектрах соединений **17–19** наблюдается молекулярный ион, соответствующий предполагаемым структурам.

Известно, что в подобных реакциях, проводимых в тех же условиях, 5,7-диарилдигидроазолопиримидины с халконами образуют исключительно β -аддукты Михаэля по положению 6 пиримидинового ядра [1–4]. Точно также ведёт себя 2-метил-5,7-дифенил-6,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин [17], что свидетельствует о высокой нуклеофильности атома C-6. Обычно такие аддукты легко идентифицируются по характеристичной полосе $\nu_{\text{C=O}}$ в их ИК спектрах. Однако в наших исследованиях их зафиксировать не удалось.

Пиразолопиримидины **12–15** в тех же условиях щелочного катализа (метанол, метилат натрия, аргон, кратковременное нагревание) также эффективно с высокими выходами реагируют с халконом **16a**, образуя производные тетрагидропиразоло[4,5-*b*]хинолина **20–23 a**.



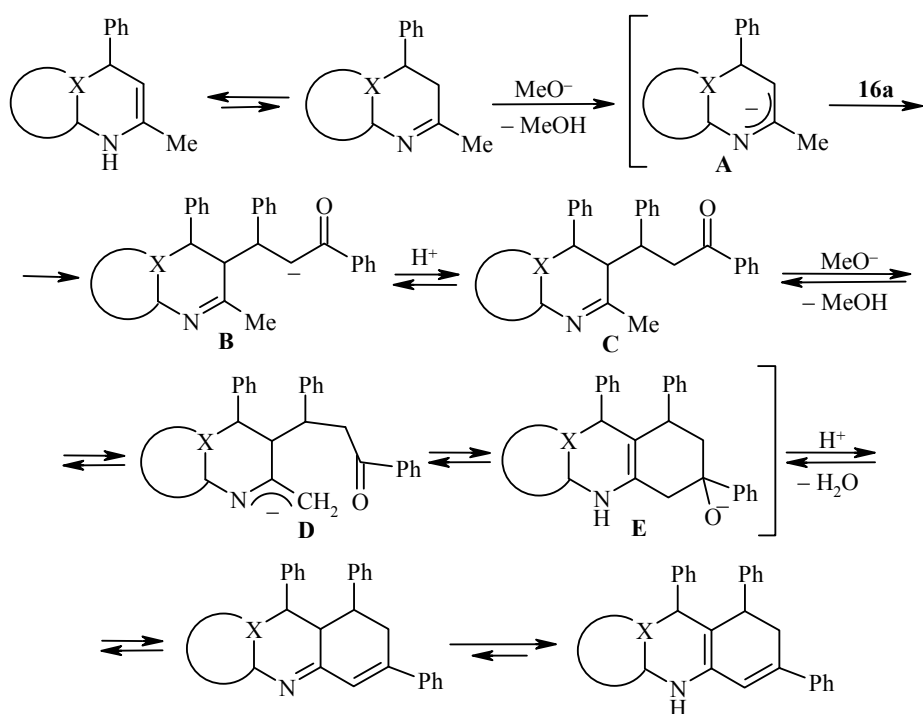
20a R = Me, R¹ = Ph; **21a** R = Ph, R¹ = Me; **22a** R = Ph, R¹ = Ph; **23a** R = 4-MeC₆H₄, R¹ = Ph

Их образование подтверждается прежде всего спектрами ЯМР ^1H , в которых весьма характеристичными являются сигналы протонов AMX-системы циклогексадиенового фрагмента, протонов H-4 и H-8, а также уширенный синглет NH-группы, подтверждающий енаминную форму соединений **20–23**. Также наблюдаются сигналы протонов ароматических колец и заместителей. Данные элементного анализа и масс-спектров также подтверждают структуру продуктов **20–23**.

Инициирование ультразвуком процесса отразилось на синтезе соединений **20–23** столь же эффективно, как и в случае соединений **17–19**: время реакции сократилось, выход увеличился.

В этой реакции, как и в случае азолопиримидинов, зафиксировать образование β -аддуктов не удаётся. Вместе с тем есть основание предполагать, что на первой стадии они должны образовываться, но затем за счёт последующего депротонирования метильной группы и её пространственной сближенности с карбонильной группой происходит циклоконденсация. Последний фактор, вероятно, принципиально значим, поскольку сама по себе метильная группа соединений **17–23** в реакцию конденсации не вступает даже с весьма активными альдегидами, что было проверено нами неоднократно. Эта жёсткая взаимосвязь двух стадий: михаэлевского присоединения и циклоконденсации, позволяет отнести эту группу реакций к домино-процессам.

По нашему мнению, возможный механизм обеих изучаемых реакций может включать следующие стадии:



На первой стадии образуется аддукт Михаэля **C**, что подтверждено РСА в случае аналогичного продукта взаимодействия 5,7-дифенил-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина с халконом [1]. Электроноакцепторное влияние атома азота, усиленное электронодефицитным азольным циклом, способствует депротонированию метильной группы в интермедиате **D**, а её пространственная сближенность с карбонильной группой благоприятствует формированию ненапряжённого шестичленного карбоцикла в интермедиате **E**, который при последующей дегидратации переходит в целевой продукт.

Такой механизм хорошо поясняет региоселективность процессов формирования соединений **17–23**, а также реакций карбо[3+3]-циклоконденсаций, описанных ранее на основе других азолопиримидинов [1–6].

В заключение отметим, что в результате проведённых региоселективных реакций замещённых 5-аминопиразолов с бензилиденацетоном получены дигидропроизводные пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов и пиразоло[4,5-*b*]пиримидинов с метильной группой в дигидроазининовом цикле. В сильнощелочной среде эти соединения взаимодействуют с халконами по типу [3+3]-циклоконденсации с формированием нового аннелированного шестичленного карбоцикла. По нашим предположениям, этот процесс протекает по принципу домино-реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian-VX200R Mercury (200 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT 4651P с непосредственным вводом образца, ионизация ЭУ при 70 эВ. Температуры плавления определены на приборе Кофлера и не исправлены. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – CHCl_3 или ацетон (соединения **9–15**), EtOAc–гексан, 1:1, или EtOAc–толуол, 1:1 (соединения **17–23**). Исходные аминокпиразолы и α,β -ненасыщенные кетоны – коммерческие.

2,5-Диметил-7-фенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин (9). А (кипячение). Раствор 8.76 г (0.06 моль) бензилиденацетона (**1**) и 4.85 г (0.05 моль) 5-амино-3-метилпиразола (**2**) в 20 мл BuOH кипятят в течение 1–1.5 ч в атмосфере аргона, затем отгоняют при пониженном давлении 12–15 мл BuOH и разбавляют остаток 10 мл ацетона. Белый осадок соединения **9** отфильтровывают, кристаллизуют из 2-PrOH. Выход 6.98 г (62%), т. пл. 286–288 °С.

Б (ультразвук). Раствор 8.76 г (0.06 моль) бензилиденацетона (**1**) и 4.85 г (0.05 моль) 5-амино-3-метилпиразола (**2**) в 20 мл BuOH или 2-PrOH помещают в ультразвуковую баню с температурой воды 70–75 °С на 15–25 мин, затем обрабатывают как в методе А. Получают 9.56 г (85%) соединения **9**, т. пл. 286–288 °С (без очистки). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.31 (3H, с, CH₃); 2.53 (3H, с, CH₃); 5.50 (1H, д, *J* = 7.2, H-7); 6.12 (1H, д, *J* = 7.2, H-6); 6.73 (1H, с, H-3); 7.10–7.25 (3H, м, H Ph); 7.42 (2H, т, *J* = 8.0, H Ph); 9.90 (1H, с, NH). Найдено, %: С 74.61; Н 6.69; N 18.67. C₁₄H₁₃N₃. Вычислено, %: С 74.64; Н 6.71; N 18.65;

Соединения **10–15** получают аналогично.

5-Метил-2,7-дифенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин (10). Выход 8.41 г (67%, метод А), 11.55 г (92%, метод Б). Т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.31 (3H, с, CH₃); 5.63 (1H, д, *J* = 7.1, H-7); 6.23 (1H, д, *J* = 7.1, H-6); 6.81 (1H, с, H-3), 6.80–7.43 (10H, м, H Ph); 10.02 (1H, с, NH). Найдено, %: С 79.49; Н 6.02; N 14.67. C₁₉H₁₇N₃. Вычислено, %: С 79.41; Н 5.96; N 14.62.

5-Метил-2-(4-метилфенил)-7-фенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин (11). Выход 9.78 г (65%, метод А), 13.39 г (89%, метод Б). Т. пл. 292–294 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.33 (3H, с, CH₃); 2.41 (3H, с, CH₃); 5.30 (1H, д, *J* = 8.2, H-7); 5.91 (1H, д, *J* = 8.2, H-6); 6.72 (1H, с, H-3); 7.12–7.44 (9H, м, H Ar); 10.12 (1H, с, NH). Найдено, %: С 79.61; Н 6.39; N 13.87. C₂₀H₁₉N₃. Вычислено, %: С 79.70; Н 6.35; N 13.94.

3,6-Диметил-1,4-дифенил-4,7-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (12). Выход 10.23 г (68%, метод А), 13.09 г (87%, метод Б). Т. пл. 288–290 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.30 (3H, с, CH₃); 3.32 (3H, с, CH₃); 5.41 (1H, д, *J* = 7.0, H-4); 6.02 (1H, д, *J* = 7.0, H-5); 7.02–7.50 (10H, м, H Ph); 9.91 (1H, с, NH). Найдено, %: С 79.73; Н 6.28; N 13.97. C₂₀H₁₉N₃. Вычислено, %: С 79.70; Н 6.35; N 13.94

1,6-Диметил-3,4-дифенил-4,7-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (13). Выход 10.68 г (71%, метод А), 12.79 г (85%, метод Б). Т. пл. 278–280 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.43 (3H, с, CH₃); 3.21 (3H, с, CH₃); 5.10 (1H, д, *J* = 6.2, H-4); 5.71 (1H, д, *J* = 6.2, H-5); 7.10–7.42 (10H, м, H Ar); 10.00 (1H, с, NH). Найдено, %: С 79.68; Н 6.29; N 13.96; C₂₀H₁₉N₃; Вычислено, %: С 79.70; Н 6.35; N 13.94.

6-Метил-1,3,4-трифенил-4,7-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (14). Выход 13.43 г (74%, метод А), 17.24 г (95%, метод Б). Т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH₃); 5.20 (1H, д, *J* = 7.2, H-4); 6.02 (1H, д, *J* = 7.2, H-5); 6.70–7.30 (15H, м, H Ar); 10.10 (1H, с, NH). Найдено, %: С 82.65; Н 5.79; N 11.62. C₂₅H₂₁N₃. Вычислено, %: С 82.62; Н 5.82; N 11.56.

6-Метил-3-(4-метилфенил)-1,4-дифенил-4,7-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]пиридин (15). Выход 14.71 г (78%, метод А), 17.53 (93%, метод Б). Т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.30 (3H, с, CH₃); 2.82 (3H, с, CH₃); 5.31 (1H, д, *J* = 8.2, H-4); 5.92 (1H, д, *J* = 8.2, H-5); 6.80–7.40 (14H, м, H Ar); 9.82 (1H, с, NH). Найдено, %: С 82.71; Н 6.09; N 11.16. C₂₆H₂₃N₃. Вычислено, %: С 82.73; Н 6.14; N 11.13.

2-Метил-6,8,9-трифенил-4,7,8,9-тетрагидропиразоло[5,1-*b*]хиназолин (17а). А (кипячение). Смесь 0.42 г (2 ммоль) халкона **16а** и 0.45 г (2 ммоль) пиразолопиримидина **9** растворяют в растворе NaOMe (25 мг Na в 10 мл MeOH), кипятят в течение 15 мин в атмосфере аргона в колбе с обратным холодильником, выпавший осадок фильтруют, промывают MeOH, затем ацетоном. Слегка желтоватое вещество **17а** кристаллизуют из 2-PrOH с добавкой 10% ДМФА. Выход 0.71 г (85%), т. пл. 202–204 °С.

Б (ультразвук). Смесь 0.42 г (2 ммоль) халкона **16а** и 0.45 г (2 ммоль) пиразолопиримидина **9** растворяют в растворе NaOMe (25 мг Na в 10 мл MeOH), помещают в ультразвуковую баню с температурой воды 70–75 °С на 1–2 мин. Выпавший белый осадок

отфильтровывают. Выход 0.76 г (92%). Т. пл. 202–204 °С (без очистки). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.30 (3H, с, CH₃); 2.51 (1H, д. д., J = 12.3, J = 5.1) и 3.52 (1H, д. д., J = 12.2, J = 6.2, 7-CH₂); 4.60 (1H, д. д., J = 6.2, J = 5.0, H-8); 5.71 (1H, с, H-9); 6.32 (1H, д., J = 2.0, H-5); 6.74 (1H, с, H-3); 6.80–7.42 (15H, м, H Ph); 10.21 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 415 [M]⁺ (100), 414 (94), 338 (70), 261 (32), 209 (24), 206 (21), 77 (46). Найдено, %: C 83.79; H 6.09; N 10.07. C₂₉H₂₅N₃. Вычислено, %: C 83.82; H 6.06; N 10.11.

Соединения **17b,c** и **18–23 a** получены аналогично.

2-Метил-8-(4-метоксифенил)-6,9-дифенил-4,7,8,9-тетрагидропиразоло[5,1-b]-хиназолин (17b). Выход 0.73 г (82%, метод А), 0.83 г (93%, метод Б). Т. пл. 198–200 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.32 (3H, с, CH₃); 2.60 (1H, д. д., J = 12.4, J = 5.2) и 3.71 (1H, д. д., J = 12.4, J = 6.4, 7-CH₂); 3.81 (3H, с, OCH₃); 4.50 (1H, д. д., J = 6.4, J = 5.2, H-8); 5.58 (1H, с, H-9); 6.19 (1H, д., J = 1.8, H-5); 6.71 (1H, с, H-3); 6.70–7.52 (14H, м, H Ar); 10.10 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 445 [M]⁺ (100), 444 (78), 368 (56), 338 (26), 209 (36), 132 (45), 77 (63). Найдено, %: C 80.81; H 6.13; N 9.47. C₃₀H₂₇N₃O. Вычислено, %: C 80.87; H 6.11; N 9.43.

8-(4-Бромфенил)-2-метил-6,9-дифенил-4,7,8,9-тетрагидропиразоло[5,1-b]хиназолин (17c). Выход 0.84 г (85%, метод А), 0.94 г (95%, метод Б). Т. пл. 220–222 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.28 (3H, с, CH₃); 2.67 (1H, д. д., J = 14.4, J = 5.8) и 3.45 (1H, д. д., J = 14.4, J = 6.3, 7-CH₂); 4.57 (1H, д. д., J = 6.3, J = 5.8, H-8); 5.73 (1H, с, H-9); 6.31 (1H, д., J = 2.1, H-5); 6.70 (1H, с, H-3); 6.70–7.55 (14H, м, H Ar); 10.21 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 495/493 [M]⁺ (⁸¹Br/⁷⁹Br) (100), 494 (88), 493 [M]⁺ (98), 492 (85), 338 (42), 286 (56), 284 (54), 209 (30), 156 (34), 154 (33), 77 (42). Найдено, %: C 70.41; H 4.91; Br 16.14; N 8.47. C₂₉H₂₄BrN₃. Вычислено, %: C 70.45; H 4.89; Br 16.16; N 8.50.

2,6,8,9-Тетрафенил-4,7,8,9-тетрагидропиразоло[5,1-b]хиназолин (18a). Выход 0.84 г (88%, метод А), 0.92 г (96%, метод Б). Т. пл. 302–304 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.72 (1H, д. д., J = 14.2, J = 5.9) и 3.40 (1H, д. д., J = 14.1, J = 7.0, 7-CH₂); 4.89 (1H, д. д., J = 7.0, J = 6.0, H-8); 5.76 (1H, с, H-9); 6.51 (1H, д., J = 2.2, H-5); 6.70 (1H, с, H-3); 7.05–7.85 (20H, м, H Ph); 10.51 (1H, с, NH); Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 477 [M]⁺ (100), 476 (89), 400 (75), 271 (43), 194 (32), 77 (45). Найдено, %: C 85.52; H 5.69; N 8.78. C₃₄H₂₇N₃. Вычислено, %: C 85.50; H 5.70; N 8.80.

2-(4-Метилфенил)-6,8,9-трифенил-4,7,8,9-тетрагидропиразоло[5,1-b]хиназолин (19a). Выход 0.83 г (85%, метод А), 0.92 г (94%, метод Б). Т. пл. 286–288 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.43 (3H, с, CH₃); 2.81 (1H, д. д., J = 13.2, J = 6.1) и 3.60 (1H, д. д., J = 13.2, J = 7.4, 7-CH₂); 4.53 (1H, д. д., J = 7.4, J = 6.1, H-8); 6.10 (1H, с, H-9); 6.42 (1H, д., J = 2.0, H-5); 6.68 (1H, с, H-3); 7.00–7.75 (19H, м, H Ar); 10.7 (1H, с, NH); Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 491 [M]⁺ (100), 490 (95), 414 (53), 400 (15), 337 (26), 285 (29), 91 (23), 77 (43). Найдено, %: C 85.53; H 5.93; N 8.57. C₃₅H₂₉N₃. Вычислено, %: C 85.51; H 5.95; N 8.55.

3-Метил-1,4,5,7-тетрафенил-4,5,6,9-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]хинолин (20a). Выход 0.81 г (82%, метод А), 0.91 г (92%, метод Б). Т. пл. 264–266 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.40 (1H, д. д., J = 14.5, J = 7.6) и 3.70 (1H, д. д., J = 14.5, J = 6.4, 6-CH₂); 2.81 (3H, с, CH₃); 4.53 (1H, д. д., J = 7.6, J = 6.4, H-5); 5.92 (1H, с, H-4); 6.65 (1H, д., J = 1.8, H-8); 6.80–7.50 (20H, м, H Ph); 10.11 (1H, с, NH); Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 491 [M]⁺ (100), 490 (85), 414 (84), 386 (27), 337 (42), 285 (36), 180 (23), 77 (42). Найдено, %: C 85.50; H 5.96; N 8.57. C₃₅H₂₉N₃. Вычислено, %: C 85.51; H 5.95; N 8.55.

1-Метил-3,4,5,7-тетрафенил-4,5,6,9-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]хинолин (21a). Выход 0.79 г (80%, метод А), 0.91 г (92%, метод Б). Т. пл. 240–242 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.53 (1H, д. д., J = 14.3, J = 5.2) и 3.78 (1H, д. д., J = 14.2, J = 6.0, 6-CH₂); 3.71 (3H, с, NCH₃); 4.42 (1H, д. д., J = 6.0, J = 5.2, H-5); 5.83 (1H, с, H-4); 6.56 (1H, д., J = 1.9, H-8); 6.65–7.55 (20H, м, H Ph); 10.00 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 491 [M]⁺ (100), 490 (90), 448 (23), 414 (74), 337 (42), 285 (26), 208 (34), 131 (21), 77 (53). Найдено, %: C 85.52; H 5.94; N 8.54. C₃₅H₂₉N₃. Вычислено, %: C 85.51; H 5.95; N 8.55.

1,3,4,5,7-Пентафенил-4,5,6,9-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]хинолин (22a). Выход 0.97 г (88%, метод А), 1.08 г (92%, метод Б). Т. пл. 282–284 °С. Спектр ЯМР ¹H,

δ , м. д. (J , Гц): 2.72 (1H, д. д., $J = 14.4, J = 6.5$) и 3.50 (1H, д. д., $J = 14.4, J = 5.0$, 6-CH₂); 4.90 (1H, д. д., $J = 6.5, J = 5.0$, H-5); 5.89 (1H, с, H-4); 6.67 (1H, д., $J = 1.9$, H-8); 6.80–7.90 (25H, м, H Ph); 10.50 (1H, с, NH); Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 553 [M]⁺ (100), 552 (95), 476 (73), 399 (41), 347 (34), 270 (41), 242 (35), 165 (26), 77 (65). Найдено, %: С 86.73; Н 5.69; N 7.57. С₄₀Н₃₁Н₃. Вычислено, %: С 86.77; Н 5.64; N 7.59.

3-(4-Метилфенил)-1,4,5,7-тетрафенил-4,5,6,9-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-*b*]-хинолин (23а). Выход 0.96 г (85%, метод А), 1.09 г (92%, метод Б). Т. пл. 274–276 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (3H, с, CH₃); 2.61 (1H, д. д., $J = 14.0, J = 6.3$) и 3.60 (1H, д. д., $J = 14.0, J = 7.1$, 6-CH₂); 4.82 (1H, д. д., $J = 7.1, J = 6.3$, H-5); 6.05 (1H, с, H-4); 6.78 (1H, д., $J = 2.0$, H-8); 6.90–7.95 (24H, м, H Ar); 10.40 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 567 [M]⁺ (100), 566 (92), 490 (72), 476 (28), 361 (43), 256 (31), 153 (32), 104 (41), 91 (25), 77 (68). Найдено, %: С 86.71; Н 5.89; N 7.43. С₄₁Н₃₃Н₃. Вычислено, %: С 86.74; Н 5.86; N 7.40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. V. Lipson, I. V. Ignatenko, S. M. Desenko, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, S. A. Komykhov, N. V. Logvinenko, V. D. Orlov, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 1081 (2003).
2. Д. Ю. Сидоренко, В. Д. Орлов, в кн. *IV Всероссийская конференция "Енамины в органическом синтезе"*, Пермь, 2007, с. 215.
3. В. Д. Орлов, Д. Ю. Сидоренко, М. А. Колосов, в кн. *Новые направления в химии гетероциклических соединений. Материалы международной конференции*, Кисловодск, 2009, с. 84.
4. Д. Ю. Сидоренко, В. Д. Орлов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **57**, 1971 (2008). [*Russ. Chem. Bull.*, **57**, 2005 (2008).]
5. D. Yu. Sidorenko, V. D. Orlov, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 300 (2011).
6. D. Yu. Sidorenko, V. D. Orlov, *Mendeleev Commun.*, **20**, 170 (2010).
7. V. V. Lipson, T. M. Karnozhitskaya, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, A. V. Turov, *Журн. орган. химии*, **44**, 1717 (2008).
8. V. A. Chebanov, K. A. Gura, S. M. Desenko, *Top Heterocycl. Chem.*, **23**, 41 (2010).
9. В. Д. Орлов, Х. Кироба, В. Н. Колос, С. М. Десенко, *ХГС*, 962 (1988). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **24**, 1008 (1988).]
10. V. V. Lipson, N. V. Svetlichnaya, V. V. Borodina, M. G. Shirobokova, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, V. I. Musatov, *Журн. орган. химии*, **46**, 1385 (2010).
11. V. A. Chebanov, Y. I. Sakhno, S. M. Desenko, V. N. Chernenko, V. I. Musatov, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, С. О. Карпе, *Tetrahedron*, **63**, 1229 (2007).
12. В. Д. Орлов, Х. Кироба, В. Н. Колос, *ХГС*, 363 (1987). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **23**, 304 (1987).]
13. T. S. Saleh, T. M. A. Eldebss, H. M. Albishri, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 49 (2012).
14. С. М. Десенко, В. Д. Орлов, В. В. Липсон, О. В. Шишкин, Л. А. Потехин, Ю. Т. Стручков, *ХГС*, 109 (1993). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **29**, 95 (1993).]
15. J. Quiroga, B. Insuasty, R. Rincon, M. Larrahondo, N. Hanold, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **31**, 1333 (1994).
16. J. Quiroga, D. Mejia, B. Insuasty, R. Abonia, M. Nogueras, A. Sanchez, J. Cobo, J. N. Low, *J. Heterocycl. Chem.*, **39**, 51 (2002).
17. В. В. Липсон, С. М. Десенко, М. Г. Широбокова, В. В. Бородина, В. И. Мусатов, *ХГС*, 577 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 492 (2005).]

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина
e-mail: orlov@univer.kharkov.ua

Поступило 3.02.2012