

В. В. Липсон, С. М. Десенко<sup>а</sup>, В. В. Бородина, М. Г. Широкова

СИНТЕЗ И ТАУТОМЕРИЯ  
3-ЦИАНО- И 3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-5,7-ДИАРИЛ-4,7(6,7)-ДИГИДРО-  
ПИРАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ

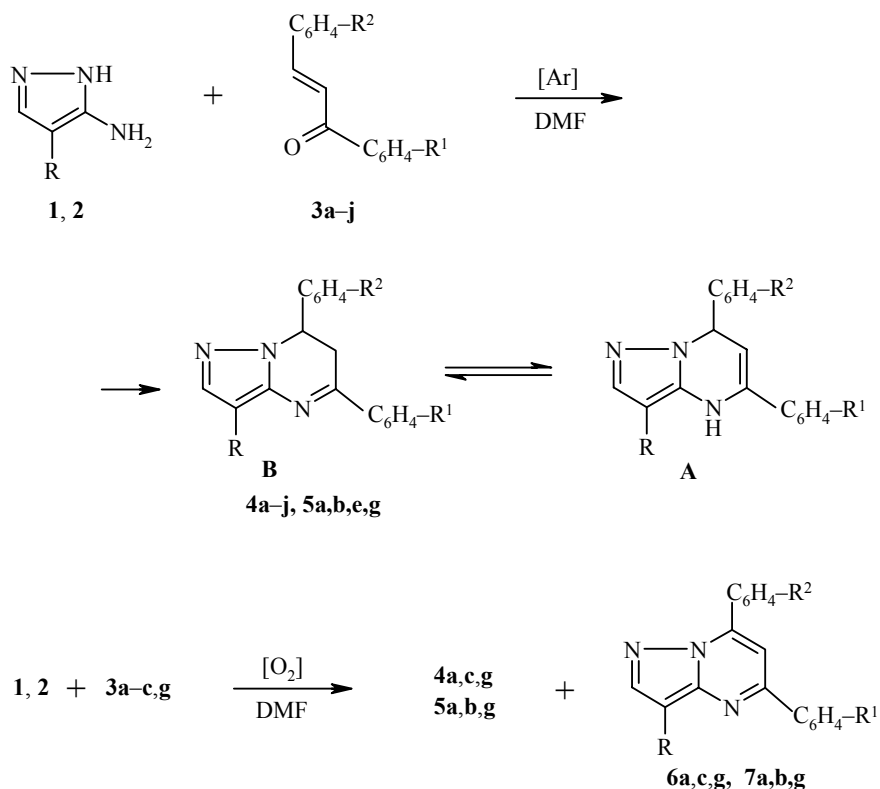
Циклоконденсацией 3-амино-4-цианопиразола и 3-амино-4-этоксикарбонилпиразола с 1,3-диарил-2,3-пропен-1-онами получены соответствующие 3-замещенные 5,7-диарил-4,7(6,7)-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидины и исследован таутомерный состав их растворов методом ЯМР <sup>1</sup>H.

**Ключевые слова:** дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидиновая система, синтез, имин-енаминная таутомерия.

Ранее циклоконденсацией 5-замещенных 3-аминопиразолов с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами нами были получены арилпроизводные 2-метил- и 2-фенилдигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинов и показано, что эти соединения как в твердой фазе, так и в растворах существуют, главным образом, в иминной 6,7-дигидроформе [1–3]. В продолжение этих исследований с целью выяснения влияния заместителей в пиразольном фрагменте на состояние имин-енаминного таутомерного равновесия дигидроазолопиримидинов синтезированы 3-циано- и 3-этоксикарбонил-5,7-диарилдигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидины и изучен таутомерный состав их растворов.

Целевые соединения **4a–j** и **5a,b,e,g** получены кипячением эквимольных количеств, соответственно, 3-амино-4-цианопиразола **1** или 3-амино-4-этоксикарбонилпиразола **2** с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами **3a–j** в ДМФА в атмосфере аргона в течение 15–20 мин. В случае свободного доступа кислорода воздуха наблюдается образование дигидропроизводных **4a,c,g** или **5a,b,e,g** в смеси с их гетероароматическими аналогами **6a,c,g** или **7a,b,g** соответственно.

Строение синтезированных соединений доказано спектральными методами (табл. 1–3), содержание азота подтверждено элементным анализом (табл. 1). В ИК спектрах 3-цианопиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **4a–j** и **6a,c,g** наиболее характерной является полоса поглощения группы CN в области 2268–2256 см<sup>-1</sup>. Существенные различия, информативные в плане дифференциации структур **4** и **6**, в них наблюдаются лишь в том случае, когда дигидропродукты **4** в твердой фазе находятся в енаминной 4,7-дигидроформе **A**. При этом в спектре присутствуют полосы колебаний NH– и –C=C– фрагментов дигидропиримидинового цикла с  $\nu$  3320–3248 и 1668–1676 см<sup>-1</sup> соответственно. Таким образом, согласно данным ИК спектров, в енаминной дигидроформе **A** в твердой фазе существуют



**1, 4, 6** R = CN; **2, 5, 7** R = COOEt; **a, f-i** R<sup>1</sup> = H, **b** R<sup>1</sup> = 4-Cl, **c** R<sup>1</sup> = 4-Me, **d, j** R<sup>1</sup> = 4-OMe, **e** R<sup>1</sup> = 4-NMe<sub>2</sub>; **a-e** R<sup>2</sup> = H, **f** R<sup>2</sup> = 4-Br, **g** R<sup>2</sup> = 4-Cl, **h** R<sup>2</sup> = 2,4-(Cl)<sub>2</sub>, **i** R<sup>2</sup> = 4-F, **j** R<sup>2</sup> = 4-OMe

пиразолопиримидины **4d,f-i**. В спектрах иминных таутомеров **B** (соединения **4a-c,e,j**) и гетероароматических производных **6a,c,g** отмечен набор полос поглощения, характерный для конденсированных азолазиновых систем, содержащих несколько связей C=N [1, 3].

В ИК спектрах этоксикарбонилпиразолопиримидинов **5a,b,e,g** характерными являются полосы поглощения групп NH и -C=O при 3421–3425 и 1678–1698 см<sup>-1</sup> соответственно. В спектрах их гетероароматических аналогов **7a,b,g** колебания группы NH отсутствуют.

Наиболее полную информацию о строении рассматриваемых соединений несут их спектры ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 2, 3). Спектры гетарилпроизводных **6a,c,g** (табл. 2) содержат три группы сигналов – мультиплет протонов арильных заместителей и синглеты 2-СН и 6-СН фрагментов пиразольного и пиримидинового циклов. В спектрах продуктов **7a,b,g** наряду с указанными выше присутствуют также сигналы этоксигруппы. У соединений **6a,c,g** и **7a,b,g**, как и следовало ожидать, резонанс метиновых протонов наблюдается в более слабом поле по сравнению с соответствующими сигналами в спектрах дигидропроизводных **4a-j** и **5a,b,e,g** (табл. 2, 3).

## Характеристики соединений 4a–j, 5a,b,e,g, 6a,c,g, 7a,b,g

Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т. пл., ° С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Выход, %
4a	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4$	<u>18.82</u> 18.79	170–172	2268, 1592	75* 34**
4b	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$	<u>16.78</u> 16.84	202–203	2258, 1586	66
4c	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4$	<u>17.73</u> 17.78	142–144	2262, 1592	72* 57**
4d	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	<u>17.15</u> 17.07	187–190	3320, 2264, 1668	47
4e	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5$	<u>20.68</u> 20.53	198–200	2260, 1610	50
4f	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_4$	<u>14.94</u> 14.85	235–237	3248, 2258, 1670	64
4g	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$	<u>16.88</u> 16.84	220–221	3272, 2256, 1672, 1592	64* 27**
4h	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4$	<u>15.17</u> 15.26	240–243	3248, 2264, 1676, 1596	68
4i	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{FN}_4$	<u>17.80</u> 17.83	200–201	3256, 2260, 1672, 1592	64
4j	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	<u>15.71</u> 15.64	150–152	2263, 1628	43
5a	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	<u>12.06</u> 12.17	84–86	3421, 1680	67* 23**
5b	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$	<u>11.12</u> 11.07	98	3423, 1678	85* 63**
5e	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$	<u>14.37</u> 14.43	131–134	3425, 1698	45
5g	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$	<u>11.02</u> 11.07	122–124	3423, 1682	82* 66**
6a	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4$	<u>18.87</u> 18.91	195–196	2258, 1646	45
6c	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4$	<u>18.09</u> 18.12	197–199	2261, 1608	29
6g	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$	<u>16.89</u> 16.94	256–258	2256, 1616	51
7a	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	<u>12.28</u> 12.24	96–98	1688	53
7b	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$	<u>11.17</u> 11.13	102	1690	17
7g	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$	<u>11.09</u> 11.13	182–184	1694	13

\* В атмосфере аргона.

\*\* При свободном доступе кислорода воздуха.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6a,c,g** и **7a,b,g**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*			
	2-СН (1H, с)	$\text{H}_{\text{аром}}$	Н-6 (1H, с)	Сигналы заместителей**
<b>6a</b>	8.37	7.40–8.25 (10H, м)	7.51	–
<b>6c</b>	8.80	7.42 (2H, д), 8.32 (2H, д), $J = 8.4$ ; 7.64–8.18 (5H, м)	8.08	2.43 (3H, с)
<b>6g</b>	8.80	7.70 (2H, д), 8.20 (2H, д), $J = 8.4$ ; 7.58–8.38 (5H, м)	8.10	–
<b>7a</b>	8.62	7.41–8.32 (10H, м)	7.25	4.44 (2H, кв); 1.47 (3H, т)
<b>7b</b>	8.60	7.53–7.62 (5H), 8.08 (2H, д), 8.27 (2H, д), $J = 7.8$	7.26	4.48 (2H, кв); 1.47 (3H, т)
<b>7g</b>	8.59	7.33–7.62 (9H, м)	7.26	4.52 (2H, кв); 1.51 (3H, т)

\* Спектры соединений **6a** и **7a,b,g** зарегистрированы в  $\text{CDCl}_3$ , а соединений **6c,g** – в  $\text{DMSO-d}_6$ .

\*\* Для соединений **7a,b,g** в этильном фрагменте  $J = 7.0$  Гц.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  позволяют оценить равновесный таутомерный состав растворов дигидропроизводных **4a–j** и **5a,b,e,g** (табл. 3). Спектры дигидроформ **A** и **B** соединений **4a–j**, **5a,b,e,g** существенно разнятся в области резонанса азометинового и алифатических протонов. Для таутомерных форм **A** карбонитрилов **4a–j** характерно наличие синглета NH и двух дублетов =CH–CH– фрагмента пиримидинового цикла. В случае енаминной формы этоксикарбонилпроизводных **5a,b,e,g** синглет протона NH отсутствует, вероятно, из-за обмена. Косвенным доказательством наличия группы NH является дополнительное расщепление сигнала 6-СН с  $^4J \sim 1.3\text{--}2.0$  Гц. Это расщепление исчезает при добавлении к растворам этоксикарбонилпроизводных **5a,b,e,g** дейтерометанола.

В спектрах иминных таутомеров **B** соединений ряда **4** и **5** отсутствует сигнал азометиновой группы, а резонанс протонов –CH<sub>2</sub>–CH– проявляется как АВХ или как А<sub>2</sub>Х система. При наличии смеси таутомеров **A** и **B** спектр представляет собой суперпозицию сигналов обеих форм. Сопоставление интегральных интенсивностей соответствующих групп сигналов позволяет оценить таутомерный состав исследуемых соединений в растворах (табл. 3). Из полученных данных следует, что в растворах  $\text{CDCl}_3$  цианопроизводные **4a–e** находятся в иминной 6,7-дигидроформе **B**, а этоксикарбонилпроизводные **5a,b,g** – в енаминной 4,7-дигидроформе **A** в пределах чувствительности спектроскопии ЯМР. Смеси **A** и **B** форм в  $\text{CDCl}_3$  отмечены для соединений **4i** и **5e**.

Т а б л и ц а 3

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 4a–j, 5a,b,c,g

Соединение	Растворитель	Таутомер	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (J, Гц)*					Сигналы заместителя**	Содержание таутомера, %
			NH (1H, уш. с)**	2-H (1H, с)	7-H (1H)	6-H (1H, д) для А, (2H) для В			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
4a	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.10	5.85 (д. д, $J_{\text{AX}} = 6.0$ , $J_{\text{BX}} = 7.4$ )	3.80 (д. д, $J_{\text{BX}} = 7.4$ ), 3.73 (д. д, $J_{\text{AX}} = 6.0$ ), $J_{\text{AB}} = -18.0$	–	90	
	DMCO-d <sub>6</sub> CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b> <b>B</b>	10.10 –	7.67 8.04	6.16 (д, $J = 3.9$ ) 5.64 (т, $J_{\text{A2X}} = 6.8$ )	5.23 ( $^4J = 1.3$ ) 3.58 (д, $J_{\text{A2}} = -17.6$ )	– –	10 100	
4b	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.10	5.04 (д. д, $J_{\text{AX}} = 6.5$ , $J_{\text{BX}} = 7.5$ )	3.83 (д. д, $J_{\text{BX}} = 7.5$ ); 3.75 (д. д, $J_{\text{AX}} = 6.5$ ), $J_{\text{AB}} = -16$	–	20	
	DMCO-d <sub>6</sub> CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b> <b>B</b>	10.17 –	7.80 8.02	6.16 (д, $J_{\text{AB}} = 4.7$ ) 5.63 (д. д, $J_{\text{AX}} = 6.3$ , $J_{\text{BX}} = 7.8$ )	5.2 ( $J_{\text{AB}} = 4.7$ ) 3.56 (д. д; $J_{\text{BX}} = 7.8$ ), 3.50 (д. д, $J_{\text{AX}} = 6.3$ ), $J_{\text{AB}} = -17.8$	– –	80 100	
4c	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.11	5.83 (т, $J_{\text{A2X}} = 6.5$ )	3.72 (д, $J_{\text{A2}} = -17.3$ )	2.36 (3H, с)	30	
	DMCO-d <sub>6</sub> CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b> <b>B</b>	10.1 –	7.81 8.05	6.15 (д, $J_{\text{AB}} = 3.9$ ) 5.72 (т, $J_{\text{A2X}} = 6.5$ )	5.19 ( $J_{\text{AB}} = 3.9$ ) 3.45 (д, $J_{\text{A2}} = -17.3$ )	2.32 (3H, с) 2.36 (3H, с)	70 100	
4d	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.07	5.81 (т, $J_{\text{A2X}} = 6.5$ )	3.70 (д, $J_{\text{A2}} = -16.8$ )	3.82 (3H, с)	50	
	DMCO-d <sub>6</sub> CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b> <b>B</b>	10.06 –	7.79 8.06	6.13 (д, $J_{\text{AB}} = 4.4$ ) 5.59 (т, $J_{\text{A2X}} = 6.8$ )	5.13 ( $J_{\text{AB}} = 4.4$ ) 3.51 (д, $J_{\text{A2}} = -16.6$ )	3.77 (3H, с) 3.87 (3H, с)	50 100	
4e	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.00	5.77 (д. д, $J_{\text{AX}} = 7.3$ , $J_{\text{BX}} = 5.0$ )	3.68 (д. д, $J_{\text{BX}} = 5.0$ ), 3.59 (д. д, $J_{\text{AX}} = 7.3$ ), $J_{\text{AB}} = -17.5$	2.96	90	
	DMCO-d <sub>6</sub> CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b> <b>B</b>	9.94 –	7.78 7.74	6.11 (д, $J_{\text{AB}} = 3.6$ ) 5.55 (т, $J_{\text{A2X}} = 6.6$ )	5.06 ( $J_{\text{AB}} = 3.6$ ) 3.48 (д, $J_{\text{A2}} = -16.6$ )	2.91 3.07 (6H, с)	10 100	
4f	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.11	5.83 (т, $J_{\text{AX}} = 5.8$ ; $J_{\text{BX}} = 7.7$ )	3.79 (д. д, $J_{\text{BX}} = 7.7$ ); 3.68 (д. д, $J_{\text{AX}} = 5.8$ ), $J_{\text{AB}} = -18.5$	–	20	

<b>4g</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	10.07	7.77	6.19 (д, $J_{AB} = 3.6$ )	5.20 ( $J_{AB} = 3.6$ )	–	80
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.08	5.85 (д. д, $J_{AX} = 6.2$ ; $J_{BX} = 6.8$ )	3.78 (д. д, $J_{BX} = 6.8$ ); 3.72 (д. д, $J_{AX} = 6.2$ ), $J_{AB} = -17.8$	–	20
<b>4h</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	10.12	7.79	6.20 (д, $J_{AB} = 4.0$ )	5.22 ( $J_{AB} = 4.0$ )	–	80
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.10	6.09 (д. д, $J_{AX} = 6.6$ ; $J_{BX} = 8.2$ )	3.92 (д. д, $J_{BX} = 8.2$ ); 3.56 (д. д, $J_{AX} = 6.6$ ), $J_{AB} = -18.1$	–	10
<b>4i</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	10.30	7.78	6.51 (д, $J_{AB} = 3.7$ )	5.13 ( $J_{AB} = 3.7$ )	–	90
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.10	5.84 (т, $J_{AX} = 7.4$ , $J_{BX} = 7.6$ )	3.83 (д. д, $J_{BX} = 7.6$ ); 3.65 (д. д, $J_{AX} = 7.4$ ), $J_{AB} = -18.0$	–	20
<b>4j</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	10.18	7.80	6.20 (д, $J_{AB} = 3.6$ )	5.23 ( $J_{AB} = 3.6$ )	–	80
	CDCl <sub>3</sub>	<b>B</b>	–	8.09	5.61 (д. д, $J_{AX} = 5.8$ ; $J_{BX} = 7.8$ )	3.58 (д. д, $J_{BX} = 7.8$ ); 3.51 (д. д, $J_{AX} = 5.8$ ), $J_{AB} = -18.1$	–	10
	CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b>	10.24	7.58	6.10 (д, $J_{AB} = 3.7$ )	5.14 ( $^4J = 1.6$ )	–	90
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.07	5.72 (т, $J_{AX} = J_{AB} = 7.2$ )	–***	3.70 (3H, c), 3.85 (3H, c)	55
<b>5a</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	10.0	7.75	6.07 (д, $J = 4.0$ )	5.01 ( $^4J = 2.0$ )	3.75 (3H, c), 3.80 (3H, c)	45
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.64	5.75 (д. д, $J_{AX} = 5.8$ ; $J_{BX} = 5.0$ )	3.88 (д. д, $J_{BX} = 5.0$ ); 3.76 (д. д, $J_{AX} = 5.8$ ), $J_{AB} = -17.2$	4.30 (2H, KB), 1.33 (3H, T)	28
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	8.31	6.18 (д, $J_{AB} = 4.0$ )	5.34 ( $^4J = 2.0$ )	4.25 (2H, KB), 1.29 (3H, T)	72
	CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	7.70	6.15 (д, $J_{AB} = 3.8$ )	5.17 ( $J_{AB} = 3.8$ )	4.30 (2H, KB), 1.33 (3H, T)	100

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>5b</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.64	5.80 (т, $J_{A2X} = 6.6$ )	3.67 (д, $J_{A2} = -16.8$ )	4.27(2H, кв), 1.32 (3H, т)	5
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	8.43	6.17 (д, $J_{AB} = 4.0$ )	5.35 ( <sup>4</sup> $J = 1.8$ )	4.24 (2H, кв), 1.28 (3H, т)	95
	CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	7.71	6.13 (д, $J_{AB} = 4.1$ )	5.14 ( <sup>4</sup> $J = 2.0$ )	4.25 (2H, кв), 1.30 (3H, т)	100
<b>5e</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>B</b>	–	8.51	5.72 (д. д, $J_{AX} = 7.9$ ; $J_{BX} = 4.3$ )	3.66 (д. д, $J_{BX} = 4.3$ ); 3.46 (д. д, $J_{AX} = 7.9$ ), $J_{AB} = -17.6$	4.28 (2H, кв), 1.33 (3H, т), 2.99 (3H, с)	14
	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	7.65	6.13 (д, $J_{AB} = 4.2$ )	5.16 ( <sup>4</sup> $J = 1.9$ )	4.22 (2H, кв), 1.29 (3H, т), 2.85 (3H, с)	86
	CDCl <sub>3</sub>	<b>B</b>	–	8.01	5.58 (т, $J_{A2X} = 6.3$ )	3.46 (д, $J_{A2} = -17.6$ )	4.45 (2H, кв), 1.47 (3H, т), 3.08 (6H, с)	20
	CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	7.70	6.10 (д, $J_{AB} = 3.5$ )	5.03 ( $J_{AB} = 3.5$ )	4.37 (2H, кв), 1.37 (3H, т), 3.05 (6H, с)	80
<b>5g</b>	DMCO-d <sub>6</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	7.68	6.22 (д, $J_{AB} = 4.0$ )	5.33 ( <sup>4</sup> $J = 1.4$ )	4.24 (2H, кв), 1.29(3H, т)	100
	CDCl <sub>3</sub>	<b>A</b>	–* <sup>4</sup>	7.71	6.12 (д, $J_{AB} = 3.6$ )	5.03 ( $J_{AB} = 3.6$ )	4.30 (2H, кв), 1.37 (3H, т)	100

\* Сигналы протонов арильных фрагментов соединений **4a–j** и **5a,b,e,g** наблюдаются в области 6.85–8.20 м. д.

\*\* В этильном фрагменте у всех соединений ряда **5**  $J = 7.6$  Гц.

\*\*\* Сигналы 6-CH<sub>2</sub> протонов соединения **4j** перекрыты сигналами группы ОСН<sub>3</sub>.

\*<sup>4</sup> Сигналы группы NH отсутствуют по причине образования внутримолекулярной Н-связи.

В ДМСО- $d_6$  цианопроизводные **4a–j** и их этоксикарбонильные аналоги **5a,b,e** образуют смеси 4,7- и 6,7-дигидроформ, в то время как соединение **5g** присутствует исключительно в таутомерной форме **A**.

Ранее показано, что на таутомерный состав дигидроазолопиримидинов решающее воздействие оказывает природа аннелированного азольного цикла [4, 5]. Равновесная концентрация иминной формы **B** растет в ряду дигидропроизводных тетраоло[1,5-*a*]- ≤ 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]- < 1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиримидина < пиримидо[1,2-*a*]бензимидазола < имидазо[1,2-*a*]пиримидина ≤ пиразоло[1,5-*a*]пиримидина симбатно снижению электроноакцепторных свойств азольного фрагмента [4–6]. Следовательно, введение в пиразольный цикл электроноакцепторных циано- и этоксикарбонильных групп должно приводить к росту равновесной концентрации таутомера **A**. Действительно, наличие енаминной таутомерной формы в растворах отмечено у всех соединений ряда **4** и **5**, в то время как у описанных в литературе [3] ближайших структурных аналогов – 2-метил-6,7(4,7)-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинов – таутомерная форма **A** встречается лишь в 40% случаев.

В ряду этоксикарбонилпроизводных **5** дополнительным фактором, стабилизирующим дигидроформу **A**, является внутримолекулярная водородная связь с участием протона NH дигидропиримидинового кольца и карбонильного атома кислорода этоксикарбонильной группы. Это приводит к заметно более высоким концентрациям енаминных форм **A** в случае соединений **5a,b,e,g** по сравнению с соединениями **4a,b,e,g**.

В ряду карбонитрилов **4** влияние растворителя на положение таутомерного равновесия проявляется в его смещении в сторону форм NH в протонноакцепторном ДМСО по сравнению с  $CDCl_3$ , что объясняется образованием водородных связей NH...ДМСО. В случае этоксикарбонилпроизводных **5**, напротив, при переходе от  $CDCl_3$  к ДМСО- $d_6$  имеет место сдвиг равновесия в сторону формы **B**, что обусловлено конкуренцией между молекулами ДМСО и этоксикарбонильной группой за связывание с протоном NH енаминной формы.

Кроме выше перечисленных факторов, на положение имин-енаминного равновесия существенное влияние оказывают заместители  $R^1$  и  $R^2$ . Например, в случае соединения **4a** ( $R^1 = R^2 = H$ ) содержание формы **A** в ДМСО не превышает 10%, тогда как в растворах метоксизамещенных соединений **4d,j** ( $d R^1 = 4-OMe, R^2 = H; j R^1 = R^2 = 4-OMe$ ) соотношение между концентрациями форм **A** и **B** выравнивается. Рост концентрации дигидроформы **A** по сравнению с **4a** наблюдается и в случае галогензамещенных **4b,f,g,i** (см. табл. 3).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord M-82 для таблеток KBr. Спектры ЯМР  $^1H$  соединений **4a–j**, **6a,c,g** снимали на спектрометре Varian 200 (200 МГц), соединений **5a,b,e,g**, **7a,b,g** – на спектрометре Varian VX-300 (300 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль состава реакционных смесей и чистоты полученных веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ–метанол, 5:1.

**5,7-Дифенил-3-циано-6,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин (4a)**. Смесь 0.22 г (2 ммоль) амина **1** и 0.42 г (2 ммоль) 1,3-дифенил-2-пропен-1-она **3a** в 1 мл ДМФА кипятят 20 мин в атмосфере аргона, охлаждают, добавляют 7–10 мл воды. Смесь экстрагируют



хлороформом, экстракт сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, удаляют избыток растворителя при пониженном давлении, остаток – светло-желтое масло – кристаллизуют из метанола и отфильтровывают 0.45 г соединения **4a**.

**Соединения 4b–j** получают аналогично.

**3-Этоксикарбонил-5,7-дифенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин (5a)**. Смесь 0.16 г (1 ммоль) амина **2** и 0.21 г (1 ммоль) соединения **3a** в 0.5 мл ДМФА кипятят 20 мин в атмосфере аргона, охлаждают, добавляют 7–10 мл воды. Смесь экстрагируют хлороформом, экстракт сушат, удаляют избыток растворителя при пониженном давлении. Маслянистый остаток растворяют при нагревании в 5 мл 2-пропанола и выдерживают при температуре –5–0 °С в течение 3 сут, отфильтровывают 0.23 г соединения **5a**.

**Соединения 5b,e,g** получают аналогично.

**5,7-Дифенил-3-цианопиразоло[1,5-*a*]пиримидин (6a)**. Смесь 0.11 г (1 ммоль) амина **1** и 0.21 г (1 ммоль) соединения **3a** в 0.5 мл ДМФА кипятят 15 мин в условиях свободного доступа кислорода воздуха, охлаждают, добавляют 5–7 мл метанола выдерживают при температуре ниже 0 °С в течение 1 сут и отфильтровывают 0.13 г соединения **6a**. Дополнительно из фильтрата выделяют 0.1 г дигидропроизводного **4a**.

**Соединения 6c,g** получают аналогично.

**3-Этоксикарбонил-5,7-дифенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (7a)**. Смесь 0.32 г (2 ммоль) амина **2** и 0.42 г (2 ммоль) соединения **3a** в 1 мл ДМФА кипятят 15 мин в условиях свободного доступа кислорода воздуха, охлаждают, добавляют 10 мл 2-пропанола, выдерживают при температуре ниже 0 °С в течение 1 сут и отфильтровывают 0.35 г соединения **7a**. Из фильтрата дополнительно извлекают 0.1 г дигидропроизводного **5a**.

**Соединения 7b,g** получают аналогично.

*Работа выполнена при поддержке ФФИ Украины (проект № 0307/00154).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. М. Десенко, В. Д. Орлов, В. В. Липсон, О. В. Шишкин, К. А. Потехин, Ю. Т. Стручков, *ХТС*, 109 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 95 (1993)].
2. S. V. Lindeman, Yu. T. Struchkov, O. V. Shishkin, S. M. Desenko, V. V. Lipson, V. D. Orlov, *Acta Crystallogr.*, **C49**, 896 (1993).
3. В. В. Липсон, С. М. Десенко, М. Г. Широкова, В. В. Бородин, Т. М. Карножицкая, Д. А. Крупчицкий, *Вестн. ХНУ*, **28**, № 477, вып. 5, 97 (2000).
4. С. М. Десенко, *ХТС*, 147 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 125 (1995)].
5. С. М. Десенко, В. Д. Орлов, *Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов*, Фолио, Харьков, 1998.
6. Е. С. Гладков, *Автореф. дис. канд. хим. наук*, Харьков, 2001.

*Институт проблем эндокринной патологии  
им. В. Я. Данилевского АМН Украины,  
Харьков 61002  
e-mail: lipson@ukr.net*

*Поступило 27.08.2004  
После доработки 26.11.2007*

*<sup>a</sup>НТК "Институт монокристаллов",  
Харьков 61001, Украина*