

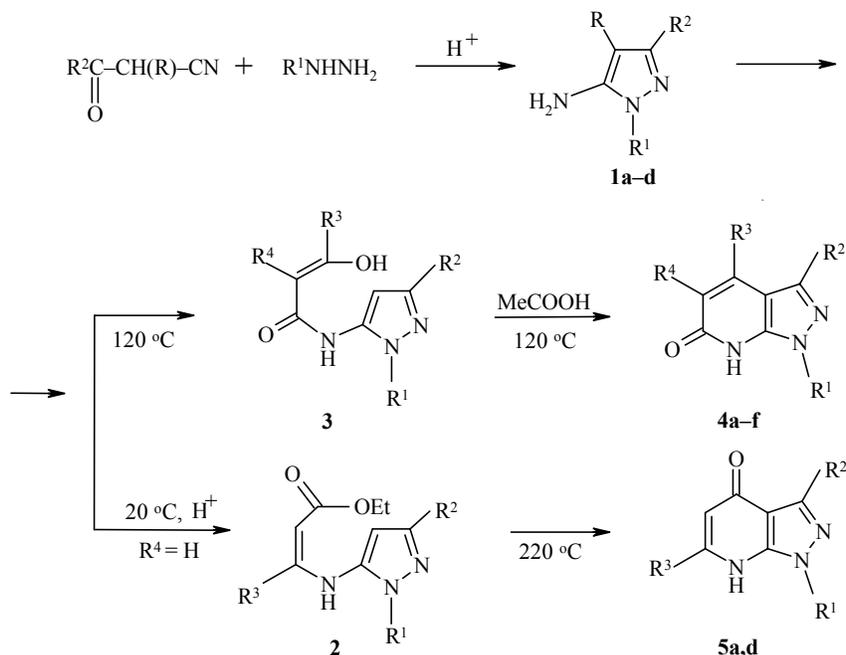
Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин

КОНДЕНСАЦИЯ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АМИНОПИРАЗОЛОВ
С β-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Конденсация N-замещенных 5-аминопиразолов с β-дикетонами протекает с образованием пиразоло[4,5-*b*]пиридинов; реакция с β-кетокислотами в зависимости от условий приводит либо к 6-оксо-, либо к 4-оксопиразоло[4,5-*b*]пиридинам.

Ключевые слова: 5-аминопиразолы, β-дикетоны, β-кетогэфиры, пиразолопиримидины.

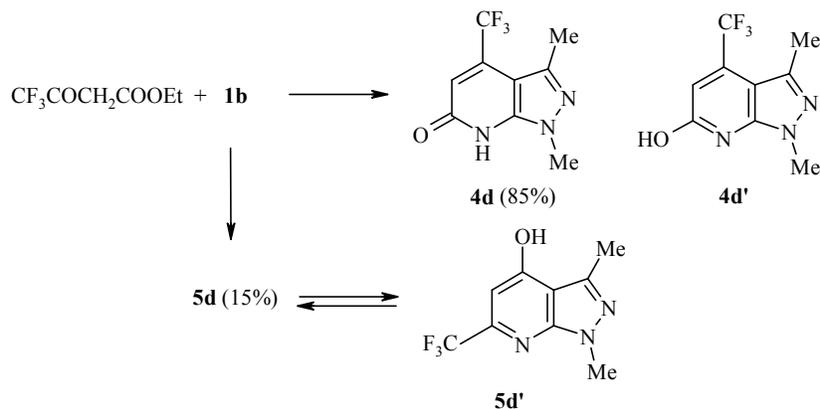
Конденсация ацетоуксусного эфира с аминопиразолами приводит на первой стадии в случае ацетоуксусного эфира и 5-амино-3-метил-1-фенилпиразола (**1a**) к амидам типа **3** или кротонатам типа **2**, а затем, при термической конденсации или конденсации под действием кислот, к пиразолопиридонам **4a** и **5a**, соответственно, [1, 2].



1 a–d R = H, **e, f** R = Me, **a, c, f** R¹ = Ph, **b, d, e** R¹ = Me, **a, b** R² = Me, **c, d** R² = Ph, **e, f** R² = Et; **4 a, b, e, f** R¹ = Ph, **c, d** R¹ = Me, **a–f** R² = Me, **a, c, e, f** R³ = Me, **b, d** R³ = CF₃, **a–d** R⁴ = H, **e** R⁴ = Et, **f** R⁴ = Me; **5 a** R¹ = Ph, R² = R³ = Me; **d** R¹ = R² = Me, R³ = CF₃

Мы расширили круг используемых в этой конденсации 5-аминопиразолов и синтезировали 1-замещенные 5-аминопиразолы **1b–d** из ди-ацетонитрила и бензоилацетонитрила. Используя в этой реакции α -метил- β -иминобутиронитрил (дипропионитрил), мы получили также два новых 5-аминопиразола, замещенных в положении 4 (**1e,f**). С целью выхода к пиразолопиридинам, представляющим интерес в качестве физиологически активных соединений, мы исследовали в реакции также другие β -дикетоны (метилацетилацетон и гексафторацетилацетон) и эфиры β -кетокислот (трифторацетоуксусный, метил- и этилацетоуксусные эфиры). Кроме того оставался открытым вопрос о направлении конденсации в случае кетоэфиров, а следовательно и о структурах типа **4** и **5**. Вопрос о положении окси- и метильных групп в ядре пиридина при этой циклизации авторами работ [3, 4] не был решен. Косвенным доказательством местоположения кетогруппы в ядре пиридина, помимо строения исходного продукта конденсации (амид или кротолат, см. схему), является наше наблюдение [2] – только один из пиразолопиридинов образует пикрат. Поскольку наиболее основным в структуре пиразолопиридина является атом азота пиридинового ядра, естественно предположить, что соединение **4a** обладает более слабыми основными свойствами, чем соединение **5a** (2-оксипиридин по сравнению с 4-оксипиридином в 1500 раз более слабое основание [5]).

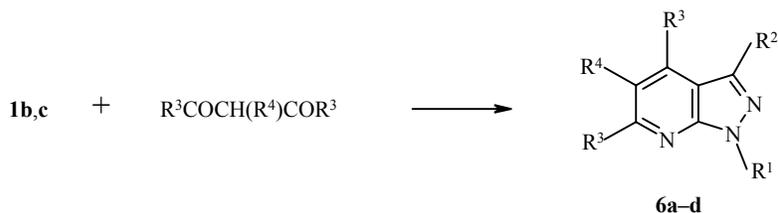
Известно [1, 2], что 4-оксопиразоло[4,5-*b*]пиридин **5a**, образующий пикрат, получается исключительно из кротолата **2** при медленном внесении его в кипящий даутерм, а при всех остальных вариантах циклизации реакция идет с образованием продукта **4a** – 6-оксопиразоло[4,5-*b*]пиридина. Таким образом, используемые в реакции условия циклизации (нагревание обоих компонентов до 150 °C без растворителя) должны приводить к 6-оксопиразоло[4,5-*b*]пиридинам. Во всех случаях, за исключением одного, были выделены индивидуальные соединения **4** (см. экспериментальную часть) без примеси изомеров и с высокими выходами. К сожалению, образующиеся 6-оксопиразолопиридины не образуют кристаллов, пригодных для РСА и поэтому абсолютного доказательства структур получить не удастся.



Однако в случае конденсации 5-амино-1,3-диметилпиразола (**1b**) с трифторацетоуксусным эфиром выделили смесь пиразолопиридонов. В спектре ЯМР ^1H , кроме сигналов пиразолопиридона **4d**, присутствовали дублирующие сигналы второго вещества (15%), которое вначале было принято за лактимную форму **4d'**.

Поскольку, при снятии спектра смена растворителя с ДМСО- d_6 на C_6D_6 не изменила соотношения всех пиков (85 и 15%), очевидно, соединение представляет собой второй изомер – **5d**. При детальном исследовании спектра смеси в C_6D_6 оказалось, что сигнал группы CH_3 в третьем положении ядра пиразола при 2.43 м. д. основного вещества (85%) расщеплен в нечеткий квадруплет ($J = 1.65$ Гц), что может объясняться только расщеплением на группе CF_3 через пространство. Это является дополнительным доказательством того, что конденсация протекает с образованием в качестве основного продукта 6-оксопиразолопиридина **4d**, так как для изомера **5d** такое расщепление невозможно. Следует также отметить, что при снятии спектра в C_6D_6 метильные группы ядра пиразола в соединении **5d** претерпевают заметный сдвиг в сильное поле (1- CH_3 с 3.84 до 2.99, а 3- CH_3 с 2.42 до 1.60 м. д.). Это обусловлено тем, что в неполярном растворителе равновесие между окси- и кетоформами **5d'** и **5d** сдвигается в сторону оксиформы **5d'**. В то же время влияние растворителя на положение сигналов соединения **4** сказывается мало, что, по-видимому, свидетельствует в пользу кетоформы и также косвенно подтверждает наши предположения о направлении циклизации.

Конденсация всех β -дикетонных (за исключением дибензоилметана) с 5-аминопиразолами протекает без всяких осложнений при нагревании эквимольных количеств обоих компонентов до 150–160 $^\circ\text{C}$ с отгонкой воды. Все пиразоло[4,5-*b*]пиридины **6** образуются с высокими выходами (60–95%).



6 a-c $\text{R}^1 = \text{Ph}$, **d** $\text{R}^1 = \text{Me}$, **a-d** $\text{R}^2 = \text{Me}$, **a, b, d** $\text{R}^3 = \text{Me}$, **c** $\text{R}^3 = \text{CF}_3$, **a, c, d** $\text{R}^4 = \text{H}$, **b** $\text{R}^4 = \text{Me}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer (в таблетках KBr), УФ спектры – на спектрометре Spesord M-40 в спирте; спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 . ТСХ выполнялась на пластинках Silufol, проявление иодом или спиртовым раствором FeCl_3 с последующим нагреванием.

5-Амино-3-метил-1-фенилпиразол (1a) получают по методике [6].

α -Метил- β -иминобутиронитрил. В трехгорлую 2 л колбу с мощным обратным холодильником и мешалкой Хершберга помещают 27.6 г (1.2 моль) мелкоизмельченного натрия в 200 мл абсолютного эфира. При интенсивном перемешивании прибавляют по

каплям раствор 110 г (2 моль) сухого пропионитрила в 150 мл абсолютного эфира и 1 мл абсолютного спирта (осторожно, выделяется H_2 . Вся работа проводится в вытяжном шкафу). После окончания добавления реакционную смесь при перемешивании кипятят 24 ч, осадок натриевой соли отфильтровывают и промывают 200 мл абсолютного эфира. Затем эту соль осторожно вносят в 150 мл воды. Выделившееся масло экстрагируют эфиром и сушат сульфатом натрия. После перегонки получают 36.7 г (33.4%) α -метил- β -иминобутиронитрила с т. кип. 109–111 °С (4 мм рт. ст.), который застывает в кристаллическую массу с т. пл. 46–47 °С (т. пл. 46–48 °С [7]). R_f 0,74 (метанол–ацетон, 1:1). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 256 (4.38). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 2280, 3300. Найдено, %: С 65.3; Н 9.1; N 25.3. $C_6H_{10}N_2$. Вычислено, %: С 65.5; Н 9.1; N 25.5.

5-Амино-1,3-диметилпиразол (1b). Смесь 20 мл воды, 30 мл изопропилового спирта, 47.5 г (0.33 моль) сульфата метилгидразина и 24.6 г (0.3 моль) β -аминокротононитрила нагревают на кипящей водяной бане 30 мин. Затем к смеси добавляют 70 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником 8 ч. Реакционную массу нейтрализуют 40% раствором гидроксида натрия и упаривают досуха на роторном испарителе. Сухой остаток экстрагируют в аппарате Сокслета изопропиловым спиртом 18 ч. При перегонке в вакууме получают 19.3 г (58%) аминопиразола с т. кип. 121–123 °С (9 мм рт. ст.); закристаллизовывается при стоянии в белую кристаллическую массу с т. пл. 52–54 °С. R_f 0.57 (метанол–ацетон, 1:1). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 233 (3.81). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1550, 1630, 3200. Найдено, %: С 53.7; Н 8.3; N 37.8. $C_5H_9N_3$. Вычислено, %: С 54.1; Н 8.1; N 37.8.

5-Амино-1,3-дифенилпиразол (1c). В горячую смесь 8 мл воды и 2 мл конц. HCl вносят сначала 2.1 г (0.02 моль) фенилгидразина, а затем 2.9 г (0.02 моль) бензоилацетонитрила и перемешивают 15 мин. Затем к смеси добавляют еще 8 мл конц. HCl и нагревают до кипения с обратным холодильником 2 ч. Нейтрализуют водным аммиаком до появления запаха. Выделившиеся кристаллы сушат и перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 1:2. Получают 3.1 г (66%) аминопиразола с т. пл. 124 °С (т. пл. 124–125 °С [7]). R_f 0.67 (бензол–ацетон, 5:1). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 261 (4.40); 281 (4.24). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1490, 1560, 1620, 3200. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 5.85 (с, 4-H); 7.4–8.2 (м, $H_{аром}$).

5-Амино-1-метил-3-фенилпиразол (1d). Смесь 5.2 г (0.0346 моль) бензоилацетонитрила, 5 г (0.036 моль) сульфата метилгидразина и 10 мл воды нагревают 30 мин до кипения с обратным холодильником. Затем добавляют 20 мл конц. HCl и нагревают еще 3 ч, нейтрализуют водным аммиаком до появления запаха. Выделившиеся кристаллы сушат и перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 1:2. Получают 3.6 г (60%) аминопиразола с т. пл. 129 °С. R_f 0.24 (бензол–ацетон, 5:1). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 251 (4.35); 333 (2.76). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510, 1560, 1620, 3200. Найдено, %: С 68.9; Н 6.4; N 24.6. $C_{10}H_{11}N_3$. Вычислено, %: С 69.4; Н 6.4; N 24.3.

5-Амино-4-метил-1-фенил-3-этилпиразол (1f) получают аналогично соединению **1c** из 0.03 моль фенилгидразина и 0.03 моль α -метил- β -иминобутиронитрила (см. выше) с выходом 81%. Перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 2:1, т. пл. 62 °С (т. пл. 63 °С [7]). R_f 0.54 (бензол–ацетон, 5:1). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 251 (4.22). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1630, 3200, 3300.

5-Амино-1,4-диметил-3-этилпиразол (1e). Смесь 3.92 г (0.04 моль) соединения **1a**, 15 мл воды и 6 г (0.042 моль) сульфата метилгидразина кипятят 30 мин. Затем добавляют 25 мл конц. HCl, кипятят еще 3 ч. Реакционную массу подщелачивают избытком гидроксида натрия. Выделившиеся кристаллы сушат и перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 1:2. Получают 4.1 г (74%) аминопиразола **1e** с т. пл. 111 °С. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 231 (3.77). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 3200, 3300. Найдено, %: С 59.8; Н 9.4; N 30.1. $C_7H_{13}N_3$. Вычислено, %: С 60.4; Н 9.4; N 30.2.

3,4,6-Триметил-1-фенилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (6a). Смесь 1.75 г (0.01 моль) пиразола **1a**, 1.1 г (0.011 моль) ацетилацетона, 6 мл уксусной кислоты нагревают 8 ч. В горячий раствор добавляют 5 мл воды и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 1:1. Получают 1.75 г (74%) пиразолопиридина **6a** с т. пл. 127–128 °С (т. пл. 128 °С [2]). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.60 (3H, с, 3- CH_3); 2.62 (3H, с, 4- CH_3); 2.64 (3H, с, 6- CH_3); 6.78 (с, 5-H); 7.23 (т, p - $H_{аром}$); 7.48 (д, m - $H_{аром}$); 8.31 (д, o - $H_{аром}$).

3,4,5,6-Тетраметил-1-фенилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (6b) получают аналогично пиразолопиридину **6a** из 0.01 моль пиразола **1a** и 0.011 моль метилацетилацетона с

выходом 98%. Т. пл. 133–134 °С. R_f 0.42 (бензол). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 260 (4.54); 317 (3.92). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.28 (3H, с, 3- CH_3); 2.62 (3H, с, 5- CH_3); 2.68 (3H, с, 6- CH_3); 7.29 (т, p - $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.44 (д, д, m - $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.32 (д, o - $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 76.5; Н 6.9; N 16.7. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Вычислено, %: С 76.5; Н 6.8; N 16.7.

4,6-Ди(трифторметил)-3-метил-1-фенилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (6с) получают аналогично соединению **6а** из 0.01 моль аминокпиразола **1а** и 0.011 моль гексафторацетилацетона с выходом 94% и т. пл. 78–79 °С. R_f 0.91 (этилацетат–гексан, 1:2.5). Проявление в УФ свете. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 221 (4.02); 255 (4.48); 282 (3.88); 291 (3.17); 357 (3.50). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.75 (3H, с, 3- CH_3); 7.85 (с, 5-Н); 7.38 (т, p - $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.62 (д, д, m - $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.31 (д, o - $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 51.8; Н 2.7; N 12.1. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3$. Вычислено, %: С 76.5; Н 6.8; N 16.7.

Гидрохлорид 1,3,4,6-тетраметилпиразоло[4,5-*b*]пиридина (6д) получают аналогично пиразолопиридину **6а** из 0.02 моль пиразола **1б** и 0.022 моль ацетилацетона. После нагревания реакционную массу перегоняют в вакууме. Получают 2.39 г некристаллизующегося пиразолопиридина **6д** с т. кип. 161–162 °С (9 мм рт. ст.), который растворяют в 30 мл абсолютного эфира и высаживают гидрохлорид пропуская ток сухого HCl . Получают 2.6 г (61%) гидрохлорида **6д** с т. пл. 242–243 °С (в запаяном капилляре). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 222 (4.46); 268 (3.65); 275 (3.68); 305 (3.82). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610, 1630. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.15 (3H, с, 1- CH_3); 2.59 (3H, с, 3- CH_3); 2.69 (3H, с, 4- CH_3); 2.69 (3H, с, 6- CH_3); 6.82 (с, 5-Н). Найдено, %: С 56.3; Н 6.8; N 19.9. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$. Вычислено, %: С 56.7; Н 6.2; N 19.9.

3,4-Диметил-6-оксо-1-фенил[4,5-*b*]пиридин (4а) получают аналогично пиразолопиридину **6а** из 0.01 моль соединения **1а** и 0.011 моль ацетоуксусного эфира. Перекристаллизовывают из 60% этанола. Выход 65%, т. пл. 189–190 °С (т. пл. 188–190 °С [2]). R_f 0.10 (этилацетат–гексан, 1:2.5). Это же соединение можно получить с выходом 35%, смешивая оба компонента без растворителя, при нагревании в течение 3 ч с отгонкой воды и спирта [2]. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 221 (4.10); 259 (4.57); 292 (4.16). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (с), 2960. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.58 (3H, с, 3- CH_3); 2.58 (3H, с, 4- CH_3); 6.31 (с, 5-Н); 7.20 (т, p - $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.48 (д, д, m - $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.22 (д, o - $\text{H}_{\text{аром}}$).

3,6-Диметил-4-оксо-1-фенилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (5а). Кротонат из пиразола **1а** и ацетоуксусного эфира получают по методике [1]. В 30 мл слабокипящего дифенилового эфира медленно по частям вводят 2.85 г (0.01 моль) кротоната и нагревают при слабом кипении 20 мин. Охлаждают и разбавляют 100 мл гексана. Отделяют осадок, кипятят его с 20 мл гексана в течение 10 мин, снова отделяют, сушат и перекристаллизовывают из 60% спирта. Получают 2.05 г (86%) пиразолопиридина с т. пл. 214 °С. Пикраг, т. пл. 184 °С (из метанола) (т. пл. 184 °С [2]). R_f 0.3 (этилацетат–гексан, 1:1). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 250 (4.60); 300 (3.80). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 ср, 2960. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.62 (3H, с, 3- CH_3); 3.11 (3H, с, 6- CH_3); 6.42 (с, 5-Н); 7.18 (т, p - $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.43 (д, д, m - $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.32 (д, o - $\text{H}_{\text{аром}}$); 11.08 (с, NH).

3-Метил-6-оксо-4-трифторметил-1-фенилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (4б) получают аналогично 6-оксопроизводному **4а**, нагревая в уксусной кислоте, из 0.01 моль 5-аминопиразола **1а** и 0.011 моль трифторацетоуксусного эфира с выходом 93%, перекристаллизовывают из 70% спирта, т. пл. 175–176 °С. R_f 0.53 (этилацетат–гексан, 1:5). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 258 (4.55); 294 (4.12). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615, 1660 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.57 (3H, с, 3- CH_3); 6.85 (с, 5-Н); 11.9 (с, NH); 7.27 (т, p - $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.48 (д, д, m - $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.15 (д, o - $\text{H}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 57.4; Н 3.5; N 14.3. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 57.4; Н 3.4; N 14.3.

6-Оксо-1,3,4-триметилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (4с) получают аналогично соединению **4а** из пиразола **1б** и ацетоуксусного эфира с выходом 67%, перекристаллизовывают из 70% спирта, т. пл. 261–263 °С. R_f 0.65 (метанол). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 233 (3.82); 300 (4.08); 320 (3.86). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1640. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.72 (3H, с, 1- CH_3); 2.44 (3H, с, 3- CH_3); 2.44 (3H, с, 4- CH_3); 6.06 (с, 5-Н); 11.35 (с, NH). Найдено, %: С 59.5; Н 6.2; N 23.2. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 61.0; Н 6.2; N 23.7.

1,3-Диметил-6-оксо-4-трифторметил-1-фенилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (4д) получают аналогично производному **4а** с выходом 57%, перекристаллизовывают из 50% спирта, т. пл. 210–211 °С. R_f 0.39 (этилацетат–гексан, 1.5:2.5). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 247 (3.34); 306 (4.11). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.87 (3H, с, 1- CH_3); 2.39 (3H, с, 3- CH_3); 6.72 (с, 5-Н); 12.18 (шир. с, NH). Образуется также 15% 1,3-диметил-4-оксо-6-трифторметилпиразоло[4,5-*b*]пиримидина (**5д**). Спектр ЯМР ^1H (в DMSO-d_6), δ , м.

д.: 3.84 (3H, с, 1-CH₃); 2.42 (3H, с, 3-CH₃); 6.43 (с, 5-H); 12.18 (шир. с, NH). Спектр ЯМР ¹H (в C₆D₆), δ, м. д. (J, Гц): **4d** – 3.63 (3H, с, 1-CH₃); 2.43 (3H, J = 1.65, 3-CH₃); 6.54 (с, 5-H); 13.2. (шир. с, NH); **5d** (15%) – 2.99 (3H, с, 1-CH₃); 1.60 (3H, с, 3-CH₃); 6.65 (с, 5-H); 13.2 (шир. с, NH). Найдено, %: С 46.8; Н 3.5; N 18.3. C₉H₈F₃N₃O. Вычислено, %: С 46.8; Н 3.5; N 18.2.

3,4-Диметил-6-оксо-1-фенил-5-этилпиразоло[4,5-*b*]пиридин (4e). В колбу для перегонки помещают 1.75 г (0.01 моль) пиразола **1a**, 10 мл пропионовой кислоты, 1.9 г (0.011 моль) этилацетоуксусного эфира и 1 каплю SOCl₂. Нагревают 12 ч с отгонкой воды и спирта так, чтобы температура реакционной смеси была не ниже 140 °С, добавляя при необходимости пропионовую кислоту. Затем реакционную массу разбавляют 5 мл воды и оставляют в холодильнике на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 80% спирта. Получают 1.21 г (45%) пиразолопиридина **4e** с т. пл. 182–183 °С. R_f 0.62 (бензол–ацетон, 5:1). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 260 (4.54); 297 (4.15). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1625. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.56 (3H, с, 3-CH₃); 2.62 (3H, с, 4-CH₃); 1.11 (3H, т, 5-CH₃); 2.68 (2H, к, 5-CH₂); 7.19 (т, *p*-H_{аром}); 7.45 (д, д, *m*-H_{аром}); 8.21 (д, *o*-H_{аром}). Найдено, %: С 71.4; Н 6.3; N 15.7. C₁₆H₁₇N₃O. Вычислено, %: С 71.9; Н 6.4; N 15.7.

6-Оксо-3,4,5-триметил-1-фенил[4,5-*b*]пиридин (4f) получают аналогично пиридину **4a** с выходом 47%. Перекристаллизовывают из 60% этанола, т. пл. 234–235 °С. R_f 0.59 (бензол–ацетон, 5:1). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 258 (4.27); 261 (4.28); 263 (4.28); 266 (4.27) 300 (4.00). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1635. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.19 (3H, с, 3-CH₃); 2.54 (3H, с, 4-CH₃); 2.62 (3H, с, 5-CH₃); 7.20 (т, *p*-H_{аром}); 7.42 (д, д, *m*-H_{аром}); 8.24 (д, *o*-H_{аром}); 10.95 (шир. с, NH). Найдено, %: С 71.5; Н 5.9; N 16.8. C₁₅H₁₅N₃O. Вычислено, %: С 71.1; Н 5.9; N 16.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Табак, И. И. Грандберг, А. Н. Кост, *ЖОХ*, **34**, 2756 (1964).
2. С. В. Табак, И. И. Грандберг, А. Н. Кост, *ХГС*, 116 (1965).
3. S. Checchi, M. Ridi, P. Papini, *Gazz. Chim. Ital.*, **85**, 1160 (1955).
4. M. Ridi, P. Papini, S. Checchi, *Gazz. Chim. Ital.*, **91**, 973 (1961).
5. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. проф. Л. С. Эфроса, Химия, Ленинград, 1966, 92.
6. Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин, *Изв. ТСХА*, 172 (2000).
7. И. И. Грандберг, Дин-Вей-Пы, А. Н. Кост, *ЖОХ*, **21**, 2311 (1961).
8. И. И. Грандберг, Н. Ф. Крохина, *Хим.-фарм. журн.*, № 1, 16 (1968).

Московская сельскохозяйственная
академия им. К. А. Тимирязева,
Москва 127550, Россия
e-mail: intelbioscan@mtu-net.ru

Поступило в редакцию 05.09.2000
После переработки 19.02.2003