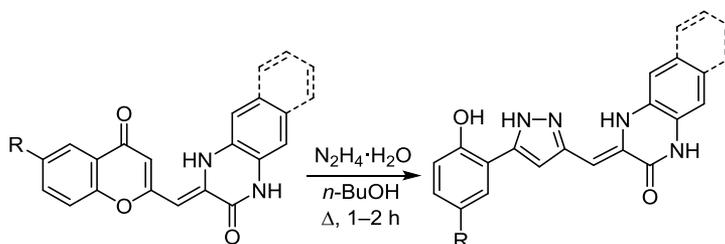


Новый метод синтеза 3-[(3-арилпиразол-5-ил)метилен]-хиноксалин-2-онов на основе 2-метилхромонов

Александр В. Сафрыгин¹, Дарья А. Ветюгова¹, Вячеслав Я. Сосновских^{1*}

¹Институт естественных наук Уральского федерального университета
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
пр. Ленина, 51, Екатеринбург 620000, Россия; e-mail: vy.sosnovskikh@urfu.ru

Поступило 14.10.2016
Принято 7.11.2016



3-(Хромон-2-илметилен)хиноксалин-2-оны реагируют с гидразином в кипящем *n*-BuOH по хромоновому фрагменту и с выходами 47–86% образуют 3-(3-арилпиразол-5-илметилен)хиноксалин-2-оны.

Ключевые слова: гидразингидрат, диэтилоксалат, 2-метилхромоны, 3-(пиразолилметилен)хиноксалин-2-оны, *o*-фенилендиамин, 3-(хромонилметилен)хиноксалин-2-оны.

Несмотря на то, что 2-алкилхромоны не так широко распространены в растительном мире, как флавоны (2-арилхромоны), среди них найдено достаточно много веществ, проявляющих различные виды биологической активности и применяемых в производстве красителей.¹ Кроме того, присутствие в пирановом фрагменте 2-метилхромонов **1** двух электрофильных центров и активной метильной группы делает эти соединения ценными субстратами для получения на их основе более сложных гетероциклических систем.² Особый интерес для настоящего исследования представляет способность 2-метилхромонов **1** вступать в реакции конденсации за счет винилогичной метильной группы с различными карбонильными компонентами, в частности с диэтилоксалатом, что ведет к получению малоизученных эфиров 3-(хромонил)пировиноградной кислоты **2**.^{3,4} Ранее об этих соединениях было известно, что они легко гидролизуются до соответствующих кислот, которые, в свою очередь, реагируют с *o*-фенилендиамином и бензилиденанилином, образуя хромоны **3** и **4** с хиноксалиновым и хинолиновым фрагментами соответственно (схема 1).⁴

Недавно нами было показано,⁵ что реакция 6-арилкомановых кислот **5** с *o*-фенилендиамином приводит к получению 3-(1,5-бензодиазепин-2-илиденметил)хиноксалин-2-онов **6**, при взаимодействии которых с гидразином образуются ранее неизвестные 3-(пиразолилметилен)хиноксалин-2-оны **7** (схема 2). За счет метиле-

нового мостика эти соединения существуют в виде двух таутомерных форм и представляют интерес для изучения таутомерных превращений в ряду дигетарилметанов, а также в качестве перспективных оптических материалов, обладающих флуоресценцией, индуцированной агрегацией.⁶

Настоящее исследование предпринято с целью расширения круга производных соединения **7** путем изменения набора заместителей в арильном фрагменте пиразольного цикла. В частности, представляли интерес пиразолилхиноксалинилметаны **7**, содержащие в положении 3 пиразольного цикла 2-гидроксиарильный

Схема 1

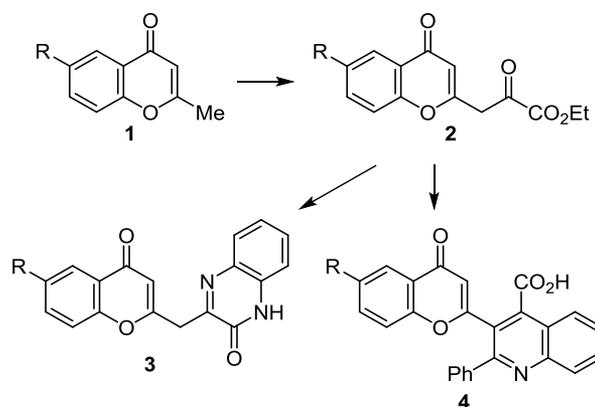
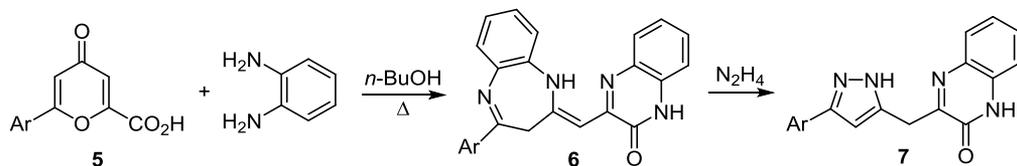


Схема 2



заместитель, группа OH которого за счет образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС) с пиразольным атомом азота способна повлиять на положение имин-енаминного таутомерного равновесия в метиленовом мостике. Мы показали, что такие соединения могут быть получены взаимодействием 3-(хромонилметил)хиноксалин-2-онов **3** с гидразингидратом, который атакует положение 2 хромоновой системы с последующим раскрытием пиранового цикла и циклизацией в соединения **7** с 2-гидроксиарильным заместителем в пиразольном цикле.

С целью разработки нового метода получения 3-(пиразолилметил)хиноксалин-2-онов **7** в первую очередь мы осуществили конденсацию 2-метилхромон-ов **1** с диэтилоксалатом в Et_2O в присутствии натрия. Образующиеся при этом с выходами 63–88% хромонилпируваты **2a–d** были получены ранее (за исключением соединения **2d**), но не полностью охарактеризованы.^{3,4} Оказалось, что благодаря ВВС они существуют в растворе $DMCO-d_6$ полностью в *Z*-енольной форме (форма **B**, δ_{OH} 10.00–12.50 м. д., соединения **2a–d**), а в $CDCl_3$ – в виде кетонной (форма **A**, δ_{CH_2} 4.15 м. д.) и *Z*-енольной (форма **B**, δ_{OH} 8.6–8.9 м. д., соединения **2b**) форм в соотношении **A**:**B** = 3:7 (схема 3).

Пируваты **2a–d**, минуя стадию гидролиза до соответствующей кислоты, были использованы для получения 3-(хромонилметилен)хиноксалин-2-онов **3** путем взаимодействия с *o*-фенилендиамином или 2,3-диаминонафталином при кипячении в $EtOH$ в течение 3 ч. При этом с выходами 70–86% образуются высокоплавкие, окрашенные в цвета от желтого до красного соединения **3a–h**, из которых ранее был описан только продукт **3a**, полученный из хромон-2-илпировиноградной кислоты (изомерный и таутомерный состав не исследовался⁴).

В растворе $DMCO-d_6$ эти соединения находятся в виде смеси иминной (**C**) и енаминной (**D**) таутомерных форм с преобладанием последней. В случае нафталиновых производных **3e–h**, в которых появляется дополнительный бензольный цикл, стабилизирующий сопряженную систему, содержание формы **D** составляет 90–94% (схема 4, табл. 1). Указанные в табл. 1 соотношения таутомерных форм **C** и **D** определялись по интенсивностям сигналов группы CH_2 , а также протонов =CH и H-3 в спектрах ЯМР 1H . Для иминной формы **C** наиболее характерными сигналами являются синглеты группы CH_2 (4.25–4.33 м. д.) и амидного протона (12.52–12.56 м. д.). Переход от формы **C** к форме **D** сопровождается изменением химического сдвига не только протона NHCO, который в спектре енаминной формы **D** находится при 11.61–11.88 м. д., но и ароматического протона H-5' (7.70 м. д. для формы **C** и 7.05 м. д. для формы **D**). Судя по химическому сдвигу аминного протона NH (10.09–10.29 м. д.), таутомер **D** имеет *Z*-конфигурацию двойной связи, при которой пиразольный водород принимает участие в образовании ВВС с пирановым атомом кислорода.⁵

Имея достаточно широкий ряд хромонилхиноксалинилметанов **3**, мы изучили их взаимодействие с 60% гидразингидратом при кипячении в *n*-BuOH. Известно,^{1,7} что нуклеофильные реакции хромон-ов обычно идут по атому C-2 и сопровождаются раскрытием пиранового цикла. В случае хромон-ов **3** и гидразингидрата эта реакция должна протекать через открытый интермедиат **I**, дальнейшая трансформация которого может идти либо по пути *a* через пиразолиновый интермедиат **II** и давать целевые пиразолилхиноксалинилметаны **8**, либо по пути *b* с сужением хиноксалинового цикла через спироинтермедиат **III** в бензимидазол-

Схема 3

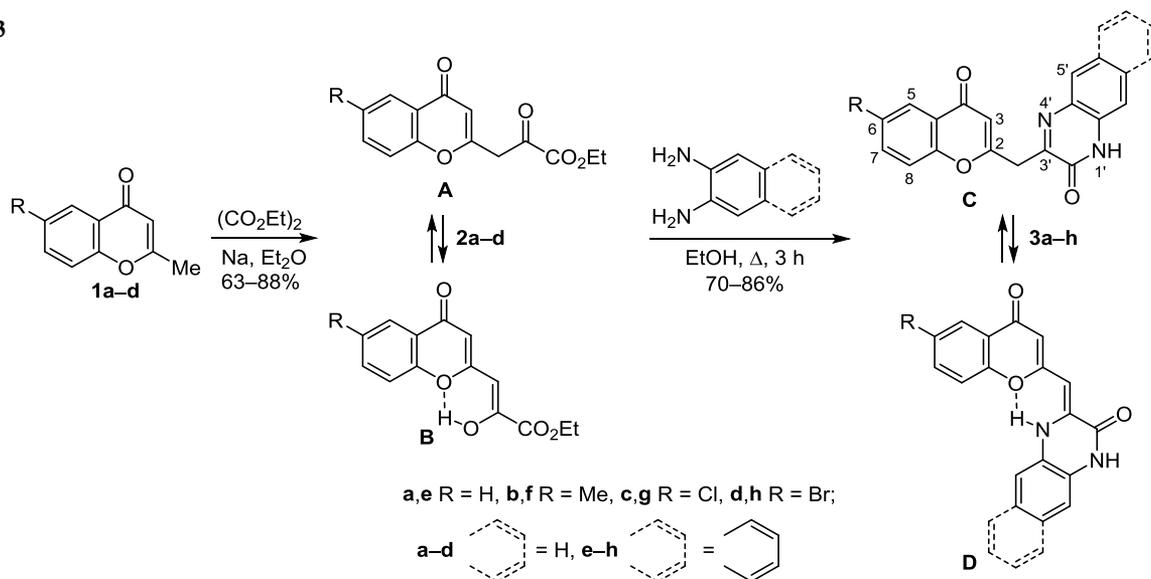
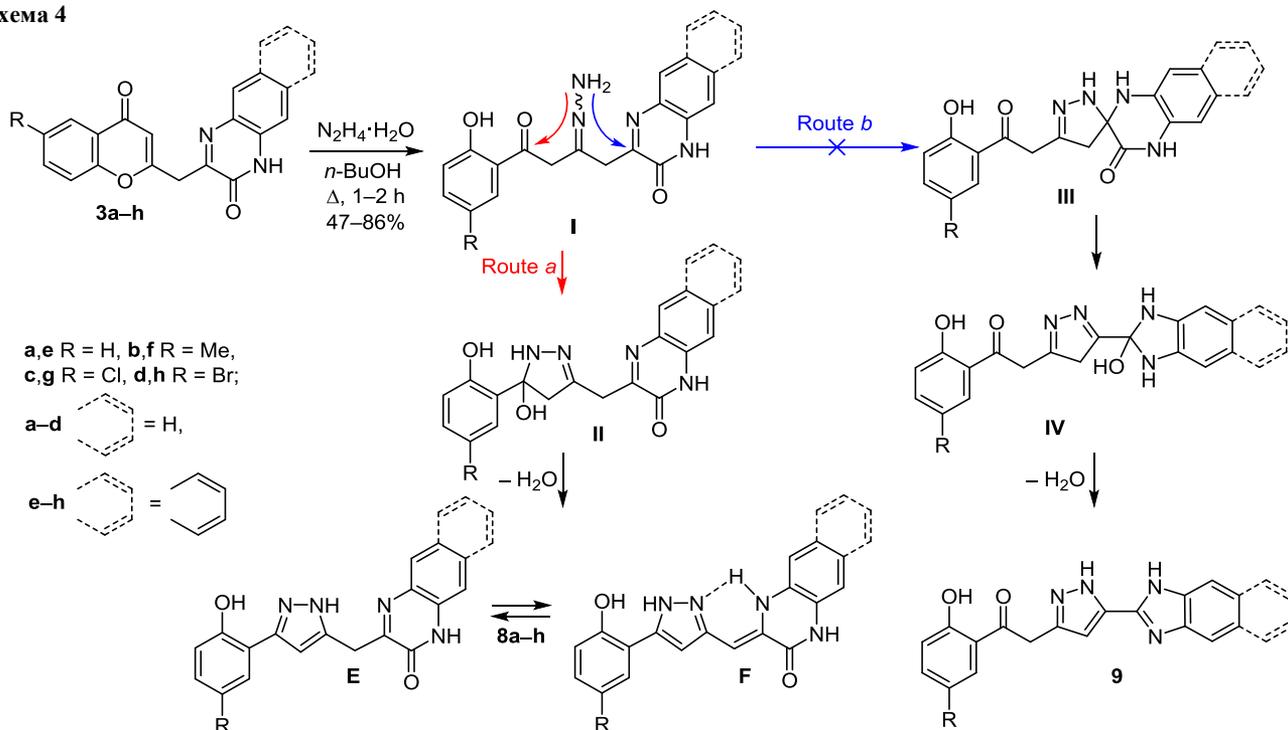


Схема 4



ную систему IV, дегидратирующуюся в пиразолилбензимидазолы 9 (перегруппировка Мамедова).⁸

Установлено, что при кипячении соединений 3a-d в *n*-BuOH в течение 1 ч реакция идет по пути *a* и с выходами 74–86% приводит к получению желаемых 3-(3-арилпиразол-5-илметилиден)хиноксалин-2-онов 8a-d в виде бесцветных кристаллов. В случае нафталиновых производных 3e-h реакция протекает аналогичным образом, но требует большего времени (2 ч) и дает пиразолы 8e-h, окрашенные в желтый цвет, с меньшими выходами (47–69%) (схема 4). Все полученные пиразолы 8, как и их хромоновые предшественники 3, существуют в растворе ДМСО-*d*₆ в виде смеси иминной (E) и *Z*-енаминной (F) таутомерных форм, соотношение которых показано в табл. 1. В спектрах ЯМР ¹H таутомеров F сигнал пиразинового протона 4-NH проявляется при 10.10–10.63 м. д., что указывает

на его участие в образовании ВВС и подтверждает *Z*-конфигурацию экзо-двойной связи⁵ (амидный протон находится при 11.02–11.35 м. д.). Пиразольный и фенольный протоны также участвуют в ВВС и наблюдаются в виде сильно уширенных синглетов в области 10.60–13.60 м. д. Кроме того, в спектрах ЯМР ¹³C соединений 8 самый слабый сигнал находится при 158.0–158.1 м. д., из чего следует, что кетонная карбонильная группа в этих молекулах отсутствует, а значит, изомерная структура 9 может быть исключена.

Как видно по табл. 1, в соединениях 8a-d, полученных из *o*-фенилендиамина, преобладает метиленовый таутомер E, а в соединениях 8e-h, полученных из 2,3-диаминонафталина (за исключением соединения 8g), – енаминный таутомер F с обширной сопряженной системой. Причиной отклонения продукта 8g от общей закономерности является, скорее всего, неравновесный состав образующейся таутомерной смеси, а не природа заместителя. Сравнение таутомерных составов, наблюдаемых для образующихся во время реакции осадков 2-гидроксиарильных производных 8a-d и для описанных ранее⁵ их ближайших аналогов 7, показывает, что появление группы OH в бензольном заместителе ведет к заметному увеличению содержания несопряженной формы E.

В заключение отметим, что все наши попытки ввести в реакцию с хромоном 3a другие бинуклеофилы, такие как фенилгидразин, бензамидин, метилгидразин и гидросиламин, оказались безуспешными. Даже при длительном кипячении соединения 3a в *n*-BuOH с фенилгидразином, взятом в виде основания или гидрохлорида, растворения исходного вещества практически не происходило и оно выделялось в неизменном виде. Аналогичная картина наблюдалась и при использовании в качестве реагента гидрохлорида бензамидина, который нейтрализовали в реакционной смеси NaOAc.

Таблица 1. Выходы и таутомерный состав соединений 3a-h и 8a-h

Соединение	Выход, %	Соотношение таутомерных форм C и D, %	Соединение	Выход, %	Соотношение таутомерных форм E и F, %
Из <i>o</i> -фенилендиамина					
3a	70	46:54	8a	86	73:27
3b	76	8:92	8b	74	67:33
3c	77	40:60	8c	85	60:40
3d	82	39:61	8d	81	59:41
Из 2,3-диаминонафталина					
3e	86	9:91	8e	69	7:93
3f	70	10:90	8f	69	9:91
3g	83	6:94	8g	47	77:23
3h	81	9:91	8h	55	26:74

При попытке провести взаимодействие хромона **3a** с гидросульфатом метилгидразина и гидрохлоридом гидроксил-амина в тех же условиях (кипячение в *n*-BuOH) наблюдалось постепенное растворение субстрата, но выделенный из реакционной смеси осадок представлял собой трудноразделимую смесь неидентифицированных продуктов с исходным соединением, а увеличение времени кипячения приводило лишь к осмолению смеси.

Таким образом, нами впервые было изучено взаимодействие 3-(хромон-2-илметилиден)хиноксалин-2-онов с гидразингидратом и показано, что эта реакция протекает не по хиноксалиноновому, а по хромоновому циклу, приводя с хорошими выходами к новым 3-(3-арил-пиразол-5-илметилиден)хиноксалин-2-онам с *o*-гидроксигруппой в арильном заместителе.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Nicolet 6700 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 и CDCl_3 (соединение **2b**) или в ДМСО- d_6 (остальные соединения). Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance-500 (126 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. В записи спектров протон пиразольного цикла обозначен как Pz. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Waters Xevo QToF, ионизация электрораспылением. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PE 2400. Температуры плавления определены на приборе SMP40. Все использованные растворители высушены и перегнаны согласно стандартным методикам.

Синтез этил-(хромон-2-ил)пируватов 2a–d (общая методика). К раствору 1.0 ммоль соответствующего 2-метилхромона **1a–d** в 10 мл абсолютного Et_2O при перемешивании добавляют 0.4 мл $(\text{CO}_2\text{Et})_2$ и 0.08 г металлического натрия. Сразу начинается бурная реакция, сопровождающаяся кипением и образованием ярко-оранжевого осадка на поверхности натрия и по всему объему колбы (перемешивание при этом не прекращают). Экзотермическая фаза реакции продолжается 1–1.5 ч, а если кипение не начинается самопроизвольно, то колбу слегка нагревают и позволяют смеси кипеть самостоятельно. После окончания активной фазы реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 1 сут, затем смесь обрабатывают 8 мл разбавленной AcOH (1:5), Et_2O испаряют, а образующийся осадок отфильтровывают, промывают H_2O и высушивают.

Этил-2-гидрокси-3-(хромон-2-ил)акрилат (2a). Выход 82%, желтые кристаллы, т. пл. 196–197 °С (т. пл. 197–199 °С^{3a}). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3108, 3065, 2986, 1723, 1659, 1621, 1566, 1468. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **B** (100%): 1.31 (3H, т, *J* = 7.1, CH_3); 4.29 (2H, к, *J* = 7.1, CH_2); 6.08 (1H, с, H-3); 6.95 (1H, с, =CH); 7.44 (1H, д, д, *J* = 7.9, *J* = 7.1, *J* = 0.7, H-6); 7.57 (1H, д, *J* = 8.5, H-8); 7.76 (1H, д, д, *J* = 8.5, *J* = 7.1, *J* = 1.6, H-7); 7.98 (1H, д, д, *J* = 7.9, *J* = 1.6, H-5); 10.50–12.50 (1H, уш. с, OH).

Этил-2-гидрокси-3-(6-метилхромон-2-ил)акрилат (2b). Выход 74%, ярко-желтые кристаллы, т. пл. 224–

225 °С (т. пл. 218–220 °С^{3b}). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2965, 2906, 1720, 1657, 1612, 1567, 1487. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **B** (100%): 1.31 (3H, т, *J* = 7.1, CH_3); 2.41 (3H, с, CH_3); 4.30 (2H, к, *J* = 7.1, CH_2); 6.12 (1H, с, H-3); 6.90 (1H, уш. с, =CH); 7.49 (1H, д, *J* = 8.7, H-8); 7.59 (1H, д, *J* = 8.7, *J* = 2.0, H-7); 7.78 (1H, уш. д, *J* = 1.2, H-5); 11.41 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **A** (28%): 1.39 (3H, т, *J* = 7.2, CH_3); 2.45 (3H, с, CH_3); 4.16 (2H, с, CH_2); 4.38 (2H, к, *J* = 7.1, CH_2); 6.26 (1H, с, H-3); 7.31 (1H, д, *J* = 8.5, H-8); 7.45–7.50 (1H, м, H-7); 7.97 (1H, уш. с, H-5); таутомер **B** (72%): 1.44 (3H, т, *J* = 7.1, CH_3); 2.45 (3H, с, CH_3); 4.43 (2H, к, *J* = 7.1, CH_2); 6.32 (1H, с, H-3); 7.25 (1H, с, =CH); 7.35 (1H, д, *J* = 8.5, H-8); 7.45–7.50 (1H, м, H-7); 8.02 (1H, уш. с, H-5); 8.60–8.90 (1H, уш. с, OH).

Этил-2-гидрокси-3-(6-хлорхромон-2-ил)акрилат (2c). Выход 63%, желтые кристаллы, т. пл. 224–225 °С (т. пл. 225–226 °С^{3c}). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3105, 2984, 1726, 1658, 1618, 1561, 1459. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **B** (100%): 1.31 (3H, т, *J* = 7.1, CH_3); 4.30 (2H, к, *J* = 7.1, CH_2); 6.12 (1H, с, H-3); 6.95 (1H, с, =CH); 7.67 (1H, д, *J* = 8.9, H-8); 7.82 (1H, д, *J* = 8.9, *J* = 2.7, H-7); 7.92 (1H, д, *J* = 2.7, H-5); 11.30–11.90 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.9; 62.1; 99.6; 109.6; 120.6; 123.6; 124.3; 129.5; 133.8; 150.9; 154.0; 161.7; 162.9; 175.1.

Этил-2-гидрокси-3-(6-бромхромон-2-ил)акрилат (2d). Выход 88%, желтые кристаллы, т. пл. 231–232 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3104, 3066, 2983, 1724, 1627, 1562, 1468. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **B** (100%): 1.38 (3H, т, *J* = 7.1, CH_3); 4.32 (2H, к, *J* = 7.0, CH_2); 6.10 (1H, с, H-3); 6.97 (1H, с, =CH); 7.46 (1H, д, *J* = 8.8, H-8); 7.80 (1H, д, *J* = 8.8, *J* = 2.4, H-7); 8.07 (1H, д, *J* = 2.4, H-5); 10.00–12.00 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.9; 61.8; 97.2; 108.4; 117.2; 120.7; 124.9; 126.7; 136.2; 154.3; 161.7; 162.5; 163.4; 174.7. Найдено, %: С 49.62; Н 3.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_5$. Вычислено, %: С 49.58; Н 3.27.

Синтез 3-(хромон-2-илметилиден)хиноксалинонов 3a–h (общая методика). Смесь 1.00 ммоль соответствующего этил(хромон-2-ил)пирувата **2a–d** и 0.135 г (1.25 ммоль) *o*-фенилендиамин или 0.174 г (1.10 ммоль) 2,3-диаминонафталина в 15 мл EtOH кипятят при перемешивании в течение 3 ч, а затем оставляют на ночь при комнатной температуре. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают минимальным количеством EtOH и высушивают.

3-(Хромон-2-илметилиден)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-он (3a). Выход 70%, оранжевые кристаллы, т. пл. >270 °С (т. пл. 296 °С⁴). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3362, 3037, 2998, 2948, 2926, 2890, 2861, 1679, 1604, 1579, 1555, 1462. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (46%): 4.26 (2H, с, CH_2); 6.36 (1H, с, H-3); 6.96–7.10 (2H, м, H Ar); 7.33 (1H, д, *J* = 8.1, *J* = 0.8, H Ar); 7.41–7.60 (2H, м, H Ar); 7.71 (1H, уш. д, *J* = 8.0, H Ar); 7.74–7.82 (1H, м, H Ar); 8.03 (1H, д, *J* = 7.9, *J* = 1.6, H Ar); 12.56 (1H, с, NH); таутомер **D** (54%): 6.07 (1H, с, =CH); 6.30 (1H, с, H-3); 6.96–7.10 (1H, м, H Ar); 7.28 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 7.0, *J* = 1.2, H Ar); 7.41–7.60 (3H, м, H Ar); 7.74–7.82 (1H, м, H Ar); 7.91 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 8.00 (1H, д, *J* = 7.9, *J* = 1.5, H Ar); 10.13 (1H, с, NH); 11.62

(1H, с, NH). Найдено, m/z : 305.0912 [M+H]⁺. C₁₈H₁₃N₂O₃. Вычислено, m/z : 305.0926.

3-(6-Метилхромон-2-илметилен)-3,4-дигидрохин-оксалин-2(1H)-он (3b). Выход 76%, желтые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3384, 3147, 3129, 3044, 3001, 2953, 2901, 2853, 1681, 1607, 1582, 1558, 1515, 1505, 1456. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (8%): 2.42 (3H, с, CH₃); 4.25 (2H, с, CH₂); 6.31 (1H, с, H-3); 7.28 (1H, д. д. д, *J* = 8.4, *J* = 7.1, *J* = 1.3, H-6'); 7.33 (1H, д. д, *J* = 8.2, *J* = 1.2, H-8'); 7.48 (1H, д, *J* = 8.6, H-8); 7.53 (1H, д. д. д, *J* = 8.4, *J* = 7.1, *J* = 1.3, H-7'); 7.58 (1H, д. д, *J* = 8.6, *J* = 2.4, H-7); 7.71 (1H, уш. д, *J* = 8.0, H-5'); 7.76 (1H, уш. с, H-5); 12.55 (1H, с, NH); таутомер **D** (92%): 2.43 (3H, с, CH₃); 6.06 (1H, с, =CH); 6.27 (1H, с, H-3); 6.99 (1H, д. д. д, *J* = 8.1, *J* = 6.9, *J* = 1.3, H-6'); 7.04 (1H, д. д, *J* = 7.9, *J* = 1.4, H-5'); 7.07 (1H, д. д. д, *J* = 8.4, *J* = 6.8, *J* = 1.6, H-7'); 7.43 (1H, уш. д, *J* = 7.9, H-8'); 7.60 (1H, д. д, *J* = 8.7, *J* = 2.1, H-7); 7.78 (1H, уш. д, *J* = 1.2, H-5); 7.82 (1H, д, *J* = 8.5, H-8); 10.09 (1H, с, NH); 11.61 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: таутомеры **C** и **D**: 20.3; 20.4; 37.9; 90.2; 107.2; 110.9; 114.9; 115.4; 115.6; 118.0; 118.8; 121.9; 122.8; 123.2; 123.3 (2C); 123.8; 124.1; 125.1; 125.8; 128.4; 130.2; 131.5; 132.0; 134.0; 134.5; 134.8; 135.0; 135.7; 153.3; 154.2; 154.3; 156.3; 156.5; 163.6; 165.5; 175.5; 176.7. Найдено, m/z : 319.1082 [M+H]⁺. C₁₉H₁₅N₂O₃. Вычислено, m/z : 319.1083.

3-(6-Хлорхромон-2-илметилен)-3,4-дигидрохин-оксалин-2(1H)-он (3c). Выход 77%, светло-оранжевые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3388, 3374, 3132, 3087, 3037, 3000, 2937, 2881, 1683, 1607, 1579, 1554, 1424. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (40%): 4.27 (2H, с, CH₂); 6.42 (1H, с, H-3); 7.28 (1H, д. д. д, *J* = 8.3, *J* = 7.1, *J* = 1.2, H-6'); 7.33 (1H, д. д, *J* = 8.1, *J* = 0.8, H-8'); 7.53 (1H, д. д. д, *J* = 8.4, *J* = 7.1, *J* = 1.3, H-7'); 7.67 (1H, д, *J* = 9.0, H-8); 7.71 (1H, д. д, *J* = 8.1, *J* = 1.1, H-5'); 7.81 (1H, д. д, *J* = 9.0, *J* = 2.7, H-7); 7.97 (1H, д, *J* = 2.6, H-5); 12.56 (1H, с, NH); таутомер **D** (60%): 6.09 (1H, с, =CH); 6.34 (1H, с, H-3); 7.01 (1H, д. д. д, *J* = 7.9, *J* = 7.1, *J* = 0.8, H-6'); 7.05 (1H, д. д, *J* = 7.9, *J* = 1.4, H-5'); 7.08 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.9, *J* = 1.4, H-7'); 7.45 (1H, д, *J* = 7.9, H-8'); 7.85 (1H, д. д, *J* = 8.9, *J* = 2.6, H-7); 7.92 (1H, д, *J* = 2.6, H-5); 8.00 (1H, д, *J* = 9.0, H-8); 10.21 (1H, с, NH); 11.66 (1H, с, NH). Найдено, m/z : 339.0526 [M+H]⁺. C₁₈H₁₂ClN₂O₃. Вычислено, m/z : 339.0536.

3-(6-Бромхромон-2-илметилен)-3,4-дигидрохин-оксалин-2(1H)-он (3d). Выход 82%, желтые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3403, 3390, 3139, 3097, 3040, 3000, 2957, 2929, 2901, 2881, 2863, 1682, 1607, 1577, 1553, 1516, 1456. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (39%): 4.27 (2H, с, CH₂); 6.43 (1H, с, H-3); 7.28 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 7.0, *J* = 1.2, H-6'); 7.33 (1H, д. д, *J* = 8.0, *J* = 0.6, H-8'); 7.53 (1H, д. д. д, *J* = 8.3, *J* = 7.0, *J* = 1.3, H-7'); 7.60 (1H, д, *J* = 8.9, H-8); 7.70 (1H, д. д, *J* = 8.0, *J* = 0.9, H-5'); 7.92 (1H, д. д, *J* = 9.0, *J* = 2.5, H-7); 8.10 (1H, д, *J* = 2.5, H-5); 12.56 (1H, с, NH); таутомер **D** (61%): 6.08 (1H, с, =CH); 6.34 (1H, с, H-3); 7.00 (1H, т, *J* = 7.5, H-6'); 7.05 (1H, д. д, *J* = 7.9, *J* = 1.2, H-5'); 7.08 (1H, д. д. д, *J* = 8.1, *J* = 6.9, *J* = 1.2, H-7'); 7.45 (1H, д, *J* = 7.9, H-8'); 7.93 (1H, д, *J* = 9.0, H-8); 7.96 (1H,

д. д, *J* = 8.9, *J* = 1.9, H-7); 8.05 (1H, д, *J* = 2.0, H-5); 10.21 (1H, с, NH); 11.66 (1H, с, NH). Найдено, m/z : 383.0022 [M+H]⁺. C₁₈H₁₂BrN₂O₃. Вычислено, m/z : 383.0031.

3-(Хромон-2-илметилен)-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (3e). Выход 86%, оранжевые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3401, 3329, 3300, 3184, 3043, 3027, 2981, 2937, 2907, 2863, 2838, 2818, 2784, 1681, 1603, 1582, 1555, 1477. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (9%): 4.33 (2H, с, CH₂); 6.43 (1H, с, H-3); 7.43–7.47 (1H, м, H Ar); 7.56 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 6.8, *J* = 1.4, H Ar); 7.60 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 0.8, H Ar); 7.69 (1H, с, H Ar); 7.76–7.81 (1H, м, H Ar); 7.82–7.86 (1H, м, H Ar); 7.96 (1H, уш. д, *J* = 8.2, H Ar); 8.00–8.04 (1H, м, H Ar); 8.06 (1H, д. д, *J* = 8.0, *J* = 1.5, H Ar); 8.36 (1H, с, H Ar); 12.52 (1H, с, NH); таутомер **D** (91%): 6.20 (1H, с, =CH); 6.39 (1H, с, H-3); 7.34 (1H, д. д. д, *J* = 7.9, *J* = 7.0, *J* = 0.9, H-7'); 7.39 (1H, д. д. д, *J* = 7.8, *J* = 6.9, *J* = 0.9, H-8'); 7.43 (1H, с, H-5'); 7.49 (1H, т, *J* = 7.7, H Ar); 7.78 (2H, т, *J* = 7.7, H Ar); 7.84 (1H, д. д. д, *J* = 8.6, *J* = 7.1, *J* = 1.5, H-6); 7.85 (1H, с, H-10'); 8.00–8.04 (2H, м, H Ar); 10.24 (1H, с, NH); 11.85 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: таутомер **D**: 92.0; 108.1; 110.6; 110.8; 119.2; 123.7; 124.4; 124.5; 125.0; 125.2; 126.1; 126.2; 126.3; 126.7; 128.9; 130.0; 133.2; 155.1; 156.5; 163.4; 174.2; 175.8. Найдено, m/z : 355.1068 [M+H]⁺. C₂₂H₁₅N₂O₃. Вычислено, m/z : 355.1083.

3-(6-Метилхромон-2-илметилен)-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (3f). Выход 70%, оранжевые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3403, 3057, 3045, 3017, 3001, 2987, 2960, 2939, 2901, 2892, 1680, 1613, 1586, 1559, 1479. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (10%): 2.43 (3H, с, CH₃); 4.30 (2H, с, CH₂); 6.38 (1H, с, H-3); 7.45 (1H, д. д. д, *J* = 7.9, *J* = 7.1, *J* = 0.8, H Ar); 7.50 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.56 (1H, д. д. д, *J* = 8.2, *J* = 7.1, *J* = 1.1, H Ar); 7.59 (1H, д. д, *J* = 8.5, *J* = 2.2, H Ar); 7.68 (1H, с, H Ar); 7.75–7.82 (1H, м, H Ar); 7.95 (1H, д, *J* = 8.4, H Ar); 8.03 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 8.35 (1H, с, H Ar); 12.52 (1H, с, NH); таутомер **D** (90%): 2.45 (3H, с, CH₃); 6.18 (1H, с, =CH); 6.35 (1H, с, H-3); 7.34 (1H, д. д. д, *J* = 8.0, *J* = 6.8, *J* = 1.2, H-7'); 7.38 (1H, д. д. д, *J* = 8.1, *J* = 6.8, *J* = 1.3, H-8'); 7.43 (1H, с, H-5'); 7.65 (1H, д. д, *J* = 8.6, *J* = 2.0, H-7); 7.75–7.81 (3H, м, H-5,6',9'); 7.84 (1H, с, H-10'); 7.92 (1H, д, *J* = 8.5, H-8); 10.19 (1H, с, NH); 11.84 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: таутомер **D**: 20.4; 92.1; 108.1; 110.5; 110.8; 119.0; 123.3; 123.8; 124.4; 125.0; 126.14; 126.17; 126.3; 126.6; 128.9; 130.0; 134.1; 134.6; 135.0; 153.3; 156.5; 163.2; 175.8. Найдено, m/z : 369.1240 [M+H]⁺. C₂₃H₁₇N₂O₃. Вычислено, m/z : 369.1239.

3-(6-Хлорхромон-2-илметилен)-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (3g). Выход 83%, красные кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3409, 3143, 3110, 3053, 3033, 3013, 2981, 2939, 2900, 2859, 2844, 2818, 1683, 1611, 1582, 1556, 1424. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): таутомер **C** (6%): 4.33 (2H, с, CH₂); 6.49 (1H, с, H-3); 7.46–7.49 (1H, м, H Ar); 7.52–7.58 (2H, м, H Ar); 7.59–7.63 (1H, м, H Ar); 7.67–7.70 (2H, м, H Ar); 7.99 (1H, д, *J* = 2.7, H Ar); 8.03 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 8.35 (1H, с, H Ar); 12.52 (1H, с, NH); таутомер **D** (94%): 6.20 (1H, с, =CH); 6.41 (1H, с, H-3); 7.31–7.41 (2H, м, H-7',8'); 7.43 (1H, с, H-5'); 7.75–7.81 (2H, м, H-6',9'); 7.85

(1H, с, Н-10'); 7.88 (1H, д, $J = 8.9, J = 2.7$, Н-7); 7.93 (1H, д, $J = 2.6$, Н-5); 8.09 (1H, д, $J = 8.9$, Н-8); 10.28 (1H, с, NH); 11.88 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомер **D**: 91.6; 107.8; 110.6; 111.0; 121.7; 123.3; 124.5; 124.8; 125.0; 126.0; 126.2; 126.4; 126.6; 129.0; 129.6; 129.9; 132.9; 135.5; 153.6; 156.4; 163.8; 174.5. Найдено, m/z : 389.0704 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 389.0693.

3-(6-Бромхромон-2-илметилден)-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (3h). Выход 81%, красно-оранжевые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3408, 3364, 3353, 3324, 3293, 3176, 3142, 3054, 3042, 3028, 2964, 2937, 2904, 2884, 2863, 1682, 1614, 1554, 1498. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **C** (9%): 4.33 (2H, с, CH_2); 6.49 (1H, с, Н-3); 7.46–7.51 (1H, м, Н Ar); 7.53–7.57 (2H, м, Н Ar); 7.60–7.63 (1H, м, Н Ar); 7.68 (1H, с, Н Ar); 7.91–7.95 (2H, м, Н Ar); 7.98 (1H, д, $J = 2.3$, Н Ar); 8.35 (1H, с, Н Ar); 12.26 (1H, с, NH); таутомер **D** (91%): 6.20 (1H, с, =CH); 6.42 (1H, с, Н-3); 7.31–7.41 (2H, м, Н-7',8'); 7.43 (1H, с, Н-5'); 7.75–7.81 (2H, м, Н-6',9'); 7.85 (1H, с, Н-10'); 7.97–8.03 (2H, м, Н-7,8); 8.07 (1H, д, $J = 2.2$, Н-5); 10.29 (1H, с, NH); 11.88 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомер **D**: 91.6; 107.8; 110.6; 111.0; 117.6; 121.9; 124.5; 125.0; 125.2; 126.0; 126.2; 126.4; 126.5; 126.6; 129.0; 129.9; 135.5; 135.7; 154.0; 156.4; 163.8; 174.4. Найдено, m/z : 433.0172 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 433.0188.

Синтез 3-(пиразолилметилден)дигидрохиноксалин-2-онов 8a–h (общая методика). Смесь **I** ммоль соответствующего 3-(хромон-2-илметилден)хиноксалин-2-она **3a–h** и 0.53 г 60% гидразингидрата в 21 мл *n*-BuOH кипятят в течение 1–2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают минимальным количеством *n*-BuOH и высушивают.

3-[[3-(2-Гидроксифенил)-1H-пиразол-5-ил]метилден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-он (8a). Выход 86%, белые кристаллы, т. пл. 288–289 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3318, 3286, 3005, 2957, 2826, 2788, 2756, 2694, 1658, 1612, 1581, 1546, 1499. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (73%): 4.24 (2H, с, CH_2); 6.69 (1H, с, Н Ar); 6.78–7.00 (3H, м, Н Ar); 7.14 (1H, д, д, $J = 8.4, J = 6.9, J = 1.5$, Н Ar); 7.27–7.34 (1H, м, Н Ar); 7.52 (1H, т, $J = 7.6$, Н Ar); 7.61–7.71 (1H, м, Н Ar); 7.75 (1H, д, д, $J = 8.0, J = 0.7$, Н Ar); 11.02 (1H, с, NHCO); 11.20–12.80 (1H, уш. с, NH Pz); 13.10 (1H, уш. с, OH); таутомер **F** (27%): 6.22 (1H, с, =CH); 6.78–7.00 (5H, м, Н Ar); 7.19 (1H, д, д, $J = 8.5, J = 6.9, J = 1.6$, Н Ar); 7.27–7.34 (3H, м, Н Ar); 7.61–7.71 (1H, м, Н Ar); 10.45 (1H, с, NH); 11.02 (1H, с, NHCO); 11.20–12.80 (1H, уш. с, NH Pz); 13.10 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомеры **E** и **F**: 29.5; 91.6; 101.6; 104.2; 112.7; 114.8; 115.3; 115.8 (уш. с); 116.3; 117.1 (уш. с); 119.1; 119.3; 119.8; 123.2; 124.9; 126.6; 127.5; 128.3; 128.5; 129.2; 129.9; 130.3; 131.6; 132.0; 139.7 (уш. с); 149.2; 150.5; 154.1; 154.4; 155.3; 157.8; 158.0 (сигналы 4 атомов С минорного изомера обнаружить не удалось). Найдено, m/z : 319.1209 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 319.1195.

3-[[3-(2-Гидрокси-5-метилфенил)-1H-пиразол-5-ил]метилден]-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-он (8b). Выход 74%, белые кристаллы, т. пл. 291–292 °С. ИК спектр,

ν , cm^{-1} : 3348, 3331, 3150, 3087, 3025, 3004, 2982, 2937, 2892, 2821, 2708, 2701, 1659, 1610, 1599, 1561, 1547, 1503, 1466. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (67%): 2.22 (3H, с, CH_3); 4.24 (2H, с, CH_2); 6.65 (1H, с, Н Ar); 6.74–7.02 (4H, м, Н Ar); 7.25–7.36 (1H, м, Н Ar); 7.42–7.56 (1H, м, Н Ar); 7.75 (1H, д, $J = 7.8$, Н Ar); 10.81 (1H, с, NHCO); 11.00–12.90 (1H, уш. с, NH Pz); 13.09 (1H, с, OH); таутомер **F** (33%): 2.26 (3H, с, CH_3); 6.21 (1H, с, =CH); 6.74–7.02 (3H, м, Н Ar); 7.25–7.36 (2H, м, Н Ar); 7.42–7.56 (3H, м, Н Ar); 10.46 (1H, уш. с, NH); 11.02 (1H, с, NHCO); 12.40 (1H, уш. с, NH Pz); 13.09 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомеры **E** и **F**: 20.0; 20.1; 29.5; 91.6; 101.4; 103.9; 112.7; 114.8; 115.3; 116.1; 116.2; 116.6; 119.7; 123.2; 124.9; 126.7; 127.5; 127.7; 128.3; 129.1; 129.7; 129.9; 130.2; 131.6; 132.1; 139.6; 139.9; 149.2; 150.7; 151.9; 153.1; 154.4; 157.8; 158.0 (сигналы 4 атомов С минорного изомера обнаружить не удалось). Найдено, m/z : 333.1348 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 333.1352.

3-[[3-(2-Гидрокси-5-хлорфенил)-1H-пиразол-5-ил]метилден]хиноксалин-2(1H)-он (8c). Выход 85%, белые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3243, 3234, 3080, 3005, 2965, 2884, 2832, 2820, 2800, 2781, 2762, 2696, 1660, 1611, 1557, 1549, 1499, 1455. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (60%): 4.24 (2H, с, CH_2); 6.75–7.02 (3H, м, Н Ar); 7.16 (1H, д, д, $J = 8.6, J = 2.1$, Н Ar); 7.26–7.36 (1H, м, Н Ar); 7.52 (1H, т, $J = 7.6$, Н Ar); 7.75 (2H, д, $J = 7.7$, Н Ar); 11.04 (1H, с, NHCO); 12.45 (1H, уш. с, NH Pz); 13.20 (1H, уш. с, OH); таутомер **F** (40%): 6.22 (1H, с, =CH); 6.75–7.02 (4H, м, Н Ar); 7.23 (1H, д, д, $J = 8.7, J = 2.0$, Н Ar); 7.26–7.36 (2H, м, Н Ar); 7.75 (1H, д, $J = 7.7$, Н Ar); 10.40 (1H, уш. с, NH); 10.60–12.20 (1H, уш. с, NH Pz); 11.09 (1H, уш. с, NHCO); 13.20 (1H, уш. с, OH). Найдено, m/z : 353.0792 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 353.0805.

3-[[3-(5-Бром-2-гидроксифенил)-1H-пиразол-5-ил]метилден]хиноксалин-2(1H)-он (8d). Выход 81%, белые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3205, 3151, 3127, 3113, 3002, 2962, 2946, 2888, 2829, 2800, 2769, 2742, 2730, 1668, 1642, 1586, 1556, 1500, 1470. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (59%): 4.23 (2H, с, CH_2); 6.75–6.99 (4H, м, Н Ar); 7.25–7.37 (1H, м, Н Ar); 7.52 (1H, т, $J = 7.7$, Н Ar); 7.75 (1H, д, $J = 7.8$, Н Ar); 7.83–7.89 (1H, м, Н Ar); 11.04 (1H, с, NHCO); 11.20–12.80 (1H, уш. с, NH Pz); 13.17 (1H, уш. с, OH); таутомер **F** (41%): 6.21 (1H, с, =CH); 6.75–6.99 (3H, м, Н Ar); 7.25–7.37 (4H, м, Н Ar); 7.83–7.89 (1H, м, Н Ar); 10.40 (1H, уш. с, NH); 11.09 (1H, уш. с, NHCO); 11.80–13.60 (2H, уш. с, OH, NH Pz). Найдено, m/z : 397.0299 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 397.0300.

3-[[3-(2-Гидроксифенил)-1H-пиразол-5-ил]метилден]-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (8e). Выход 69%, светло-желтые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3419, 3398, 3181, 3135, 3102, 3023, 2976, 2937, 2889, 2852, 1663, 1633, 1588, 1560, 1523, 1458. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (7%): 4.30 (2H, с, CH_2); 6.74 (1H, м, Н Ar); 7.18–7.35 (1H, м, Н Ar); 7.15 (1H, т, $J = 7.5$, Н Ar); 7.43–7.49 (2H, м, Н Ar); 7.52–7.58 (2H, м, Н Ar); 7.65–7.75 (1H, м, Н Ar); 7.95 (1H, д, $J = 8.4$, Н Ar); 8.05 (1H, д, $J = 8.5$, Н Ar); 8.39 (1H, с, Н Ar); 10.21 (1H, уш. с, NH); 12.10 (1H, уш. с, NH); 12.68 (1H,

уш. с, OH); таутомер **F** (93%): 6.35 (1H, с, =CH); 6.82–6.95 (1H, м, H Ar); 6.92 (1H, т, $J = 7.4$, H Ar); 6.99 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.18–7.35 (4H, м, H Ar); 7.33 (1H, с, H Ar); 7.65–7.75 (3H, м, H Ar); 10.34 (1H, уш. с, NH); 10.70 (1H, с, NH Pz); 11.33 (1H, с, NHCO); 13.15 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомеры **E** и **F**: 93.7; 104.6; 107.0; 110.3; 110.5; 115.7; 116.2; 116.3; 119.1; 119.3; 123.5; 124.6; 125.9; 126.5; 126.6; 126.7; 127.4; 127.5; 127.6; 127.9; 128.1; 128.5; 128.6; 129.3; 129.6; 130.4; 130.5; 131.4; 133.0; 140.0; 149.0; 154.2; 154.3; 158.1 (сигналы 10 атомов С минорного изомера обнаружить не удалось). Найдено, m/z : 369.1335 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 369.1352.

3-{{3-(2-Гидрокси-5-метилфенил)-1H-пиразол-5-ил}-метилиден}-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (8f). Выход 69%, желтые кристаллы, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3413, 3394, 3279, 3198, 3177, 3145, 3119, 3104, 3087, 3043, 3027, 2955, 2917, 2858, 2735, 1658, 1634, 1587, 1556, 1526, 1502, 1431. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (9%): 2.23 (3H, с, CH_3); 4.30 (2H, с, CH_2); 6.65–6.73 (1H, м, H Ar); 6.90–6.98 (2H, м, H Ar); 7.40 (1H, с, H Ar); 7.43–7.46 (1H, м, H Ar); 7.52–7.62 (2H, м, H Ar); 7.95 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.05 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.40 (1H, с, H Ar); 10.62 (1H, уш. с, NHCO); 12.46 (1H, уш. с, NH Pz); 12.81 (1H, уш. с, OH); таутомер **F** (91%): 2.27 (3H, с, CH_3); 6.33 (1H, с, =CH); 6.82 (1H, с, H Ar); 6.88 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.01 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.21–7.35 (4H, м, H Ar); 7.33 (1H, с, H Ar); 7.50 (1H, с, H Ar); 7.66–7.74 (2H, м, H Ar); 10.10 (1H, уш. с, NH); 10.70 (1H, с, NH); 11.33 (1H, с, NHCO); 13.08 (1H, уш. с, OH). Найдено, m/z : 383.1491 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 383.1508.

3-{{3-(2-Гидрокси-5-хлорфенил)-1H-пиразол-5-ил}-метилиден}-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (8g). Выход 47%, светло-желтые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3626, 3606, 3322, 3287, 3037, 2993, 2960, 2939, 2893, 2847, 2815, 1671, 1635, 1570, 1529, 1505, 1458. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (77%): 4.31 (2H, с, CH_2); 6.85 (1H, с, H Ar); 6.93 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.17 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.6$, H Ar); 7.46 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.56 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.68 (1H, с, H Ar); 7.77 (1H, уш. с, H Ar); 7.96 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.05 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.39 (1H, с, H Ar); 11.10 (1H, с, NHCO); 12.47 (1H, уш. с, NH); 13.24 (1H, с, OH); таутомер **F** (23%): 6.33 (1H, с, =CH); 6.93 (1H, м, H Ar); 7.00 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.23–7.33 (5H, м, H Ar); 7.65–7.80 (3H, м, H Ar); 10.46 (1H, с, NH); 10.64 (1H, с, NH Pz); 11.35 (1H, с, NHCO); 12.67 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомеры **E** и **F**: 93.4; 102.5; 105.3; 107.1; 110.3; 110.5; 117.4; 117.9; 118.0; 122.8; 122.9; 123.5; 124.7; 125.9; 126.5; 126.6; 126.7; 127.4; 127.5; 127.9; 128.0; 128.1; 128.5; 128.8; 129.3; 129.7; 130.4; 130.5; 131.4; 133.1; 138.5; 149.1; 153.1; 154.0; 154.3; 158.1; 158.6 (сигналы 7 атомов С минорного таутомера обнаружить не удалось). Найдено, m/z : 403.0948 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClN}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 403.0962.

3-{{3-(5-Бром-2-гидроксифенил)-1H-пиразол-5-ил}-метилиден}-3,4-дигидробензо[*g*]хиноксалин-2(1H)-он (8h). Выход 55%, бежевые кристаллы, т. пл. >270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3345, 3320, 3142, 3086, 3071, 3044,

3032, 3020, 2989, 2949, 2896, 2856, 2814, 2771, 1670, 1635, 1572, 1529, 1504, 1456. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): таутомер **E** (26%): 4.30 (2H, с, CH_2); 6.78–7.00 (1H, м, H Ar); 7.20–7.39 (1H, м, H Ar); 7.46 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.56 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.66–7.75 (2H, м, H Ar); 7.84–7.92 (2H, м, H Ar); 7.96 (1H, д, $J = 8.6$, H Ar); 8.05 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.39 (1H, с, H Ar); 10.20–10.90 (2H, уш. с, NH, OH); 11.11 (1H, с, NHCO); таутомер **F** (74%): 6.34 (1H, с, =CH); 6.78–7.00 (2H, м, H Ar); 7.20–7.39 (5H, м, H Ar); 7.66–7.75 (2H, м, H Ar); 7.89 (1H, с, H Ar); 10.63 (1H, уш. с, NH); 11.35 (1H, с, NHCO); 13.00–13.50 (2H, уш. с, OH, NH Pz). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: таутомеры **E** и **F**: 93.4; 102.6; 105.3; 107.1; 110.3; 110.4; 118.0; 118.4; 118.5; 123.5; 124.7; 125.9; 126.5; 126.6; 126.7; 127.4; 127.5; 127.9; 128.1; 128.5; 128.7; 129.3; 129.5; 129.7; 130.4; 130.5; 130.9; 131.4; 131.7; 133.1; 138.4; 149.1; 153.5; 154.3; 158.1 (сигналы 9 атомов С минорного таутомера обнаружить не удалось). Найдено, m/z : 447.0475 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrN}_4\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 447.0457.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.

Список литературы

1. *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Chromenes, Chromanones, and Chromones*; Ellis, G. P., Ed.; Wiley: New York, 1977, vol. 31.
2. (a) Ibrahim, M. A.; Ali, T. E.; Alnamer, Y. A.; Gabr, Y. A. *ARKIVOC* **2010**, (i), 98. (b) Ghosh, C. K. *J. Heterocycl. Chem.* **2006**, *43*, 813.
3. (a) Jones, W. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 344. (b) Al Naimi, I. S.; Hussain, B. A. *Qatar Univ. Sci. J.* **1992**, *12*, 73. (c) Hamed, A. A.; Madkour, H. M. F.; Al Naimi, I. S.; Hussain, B. A. *An. Quim.* **1994**, *90*, 359. (d) Salem, M. A. I.; Ahmed, A. A.; El-Shekeil, A. G.; Qui, A. S. B.; Madkour, H. M. F. *Rev. Roum. Chim.* **1992**, *37*, 605. (e) Salem, M. A. I.; Ahmed, A. A.; El-Shekeil, A. G.; Babaqui, A. S.; Madkour, H. M. F. *J. Chem. Soc. Pak.* **1992**, *14*, 24.
4. Ibrahim, S. S.; El-Shaer, H. M.; Hassan, A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 151.
5. (a) Obydenov, D. L.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 503. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 503.] (b) Obydenov, D. L.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 281. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 281.]
6. (a) Yao, Q.-C.; Lu, X.-L.; Xia, M. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2693. (b) Wu, D.-E.; Yao, Q.-C.; Xia, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 3287.
7. (a) Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 489. [Успехи химии **2003**, 550.] (b) Kornev, M. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 71. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, *52*, 71.] (c) Sosnovskikh, V. Ya.; Moshkin, V. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 139. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 144.]
8. (a) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A.; Gubaidullin, A. T.; Chernova, A. V.; Litvinov, I. A.; Levin, Ya. A.; Shagidullin, R. R. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, *53*, 164. [Изв. АН, Сер. хим. **2004**, 159.] (b) Mamedov, V. A.; Murtazina, A. M.; Gubaidullin, A. T.; Hafizova, E. A.; Rizvanov, I. K. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5186. (c) Mamedov, V. A. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 42132.