

Полифункциональные пиразолы

11*. Синтез 5-ароилпирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-онов

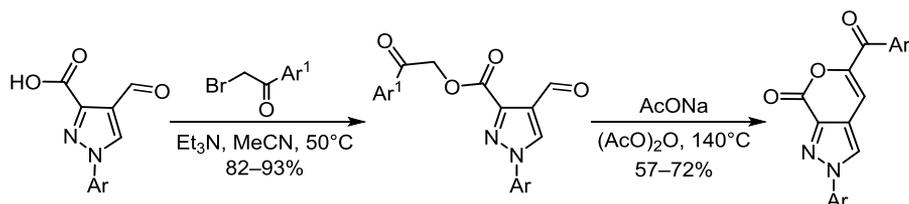
Михаил К. Братенко^{1*}, Марианна М. Барус¹, Михаил В. Вовк²

¹ Буковинский государственный медицинский университет,
пл. Театральная, 2, Черновцы 58002, Украина; e-mail: bratenko@gmail.com

² Институт органической химии НАН Украины,
ул. Мурманская, 5, Киев 02094, Украина; e-mail: mvovk@i.com.ua

Поступило 30.01.2017

Принято 24.03.2017



Ароилметилловые эфиры 4-формилпиразол-3-карбоновых кислот в присутствии ацетата натрия в кипящем уксусном ангидриде подвергаются внутримолекулярной циклоконденсации с образованием 5-ароилпирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-онов со средними выходами.

Ключевые слова: ароилметилловые эфиры, 5-ароилпирано[3,4-с]пиразолы, 4-формилпиразол-3-карбоновые кислоты, внутримолекулярная циклоконденсация.

Изокумарины (2-бензопиран-1H-оны) относятся к типу лактонных структур, обладающих мощным синтетическим потенциалом и широким диапазоном биологических свойств.^{2–4} В ряду функционально замещенных изокумаринов особо следует выделить их 3-карбонилпроизводные, в частности 3-ацилизокумарины, которые являются удобными предшественниками для получения некоторых природных соединений.^{5–7} Не менее значимыми представляются и 3-ароилизокумарины, среди которых выявлены соединения с антимикробной и анальгетической активностью.^{8–11}

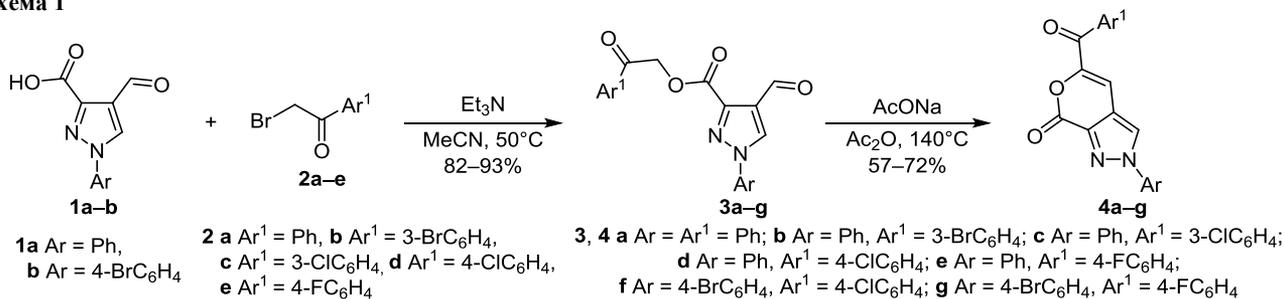
В отличие от изокумаринов, их гетероаннелированные аналоги остаются практически не изученными. В литературе имеется всего одно сообщение о синтезе пирано[2,3-с]азепинов,¹² а также две публикации, описывающие получение пирано[3,4-с]пиразолов¹³ и пирано[4,3-с]пиразолов путем ацетилирования и последующей циклизации изомерных 1-метил-4-иодпиразол-3- и 1-метил-4-иодпиразол-5-карбоновых кислот ацетиленидами меди в пиридине. Метод ограничен только несколькими примерами и не нашел дальнейшего практического применения.¹⁴

Настоящее сообщение посвящено разработке метода синтеза пирано[3,4-с]пиразольной системы, функционализированной по положению 5 ароильным заместителем. Исходными соединениями для решения такой задачи стали описанные нами ранее¹⁵ 1-арил-4-формилпиразол-3-карбоновые кислоты **1a,b** (схема 1). Первоначальные попытки использования кислоты **1a** в конденсации с фенацилбромидом (**2a**) в условиях, применяемых для получения 3-ароилизокумаринов (безводный K₂CO₃, кипячение в метилэтилкетоне⁸ или ДБУ, нагревание в бензоле при 60 °C¹⁶), не привели к ожидаемому результату. В первом случае с выходом 52% был выделен только соответствующий ароилметилловый эфир **3a**, а во втором – реакция вообще не протекала.

Нами показано, что приемлемым является двустадийный вариант синтеза целевых пиранопиразолов. На первой стадии кислоты **1a,b** подвергались алкилированию бромметиларилкетонами **2a–e** в MeCN в присутствии Et₃N как основания. Двухчасовое нагревание реагентов при 50 °C позволяет получать ароилметилловые эфиры 4-формилпиразол-3-карбоновых кислот **3a–g** с выходами 82–93%. Последующая внутримолекулярная циклоконденсация соединения **3a** в щелочных

* Сообщение 10 см.¹

Схема 1



условиях с целью превращения его в пирано[3,4-*c*]-пиразол **4a** оказалась безуспешной при обработке реагентов KOH в EtOH, MeONa или же *t*-BuOK в MeOH. Во всех случаях был выделен только продукт гидролиза – кислота **1a**. Положительный результат был, однако, получен при проведении процесса в среде уксусного ангидрида при наличии эквимольного количества безводного AcONa. Найдено, что кипячение эфиров **3a-g** в уксусном ангидриде в присутствии AcONa в течение 4 ч приводит к формированию пиранового цикла и образованию соединений **4a-g** с выходами 57–72%, а также неидентифицированных побочных продуктов.

Строение как промежуточных соединений **3a-g**, так и целевых соединений **4a-g** подтверждено комплексным физико-химическим исследованием. Образование в процессе обнаруженной конденсации ароилпиранового цикла проявляется в ИК спектрах интенсивными полосами поглощения ароильной и лактонной групп соответственно в диапазонах 1659–1662 и 1754–1761 см⁻¹, а в спектрах ЯМР ¹³C – сигналами атомов C-3a при 120–121 м. д., C-4 при 107–108 м. д., C-5 при 133–137 м. д., C-7 при 154–155 м. д. и C-7a при 138 м. д.

Таким образом, нами разработан удобный метод синтеза ранее неизвестных 5-ароилпирано[3,4-*c*]-пиразол-7(2*H*)-онов, основанный на внутримолекулярной конденсации соответствующих ароилметиловых эфиров 4-формилпиразол-3-карбоновых кислот в системе уксусный ангидрид – ацетат натрия.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Bruker Vertex 70 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Varian VXR-400 (400 и 100 МГц соответственно) в импульсном фурье-режиме в растворе DMSO-*d*₆. Положение сигналов определено по δ-шкале и проведено относительно сигналов остаточных протонов дейтерорастворителя (2.49 м. д.). Отнесение сигналов атомов C проведено с использованием методики АРТ. Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре Agilent LC/MSD SL; колонка Zorbax SB-C18, 4.6 × 15 мм, 1.8 мкм (PN 82(c)75-932); растворители А: MeCN–H₂O, 95:5, 0.1% CF₃COOH, Б: 0.1% CF₃COOH; поток элюента 3 мл/мин; объем впрыскивания 1 мкл; УФ детекторы: 215, 254, 285 нм; метод ионизации – ХИ при атмосферном давлении, реагент – HCOOH, диапазон сканирования *m/z* 80–

1000. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer CHN Analyzer в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены.

Получение ароилметиловых эфиров 1-фенил-4-формилпиразол-3-карбоновых кислот 3a-g (общая методика). К раствору 0.01 моль кислоты **1a,b** в 15 мл MeCN последовательно добавляют 1.00 г (0.01 моль) Et₃N и 0.01 моль бромметиларилкетона **2a-e** и перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре и 2 ч при 50 °С. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в 100 мл ледяной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой (2 × 25 мл), сушат и кристаллизуют из EtOH.

[2-Оксо-2-фенилэтил]-1-фенил-4-формил-1*H*-пиразол-3-карбоксилат (3a). Выход 2.75 г (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 168–170 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1677 (C=O), 1701 (C=O), 1724 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 5.87 (2H, с, CH₂); 7.45–7.74 (6H, м, H Ph); 7.99 (2H, д, J = 7.6, H Ph); 8.02 (2H, д, J = 7.6, H Ph); 9.25 (1H, с, H-5); 10.36 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J, Гц): 67.5 (CH₂); 119.6 (CH); 125.2 (C); 127.6 (CH); 128.1 (CH); 128.7 (CH); 129.5 (CH); 131.3 (CH); 133.7 (C); 134.1 (CH); 138.2 (C); 143.0 (C); 160.4 (C=O); 185.4 (CH=O); 192.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 335 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 68.11; H 4.31; N 8.49. C₁₉H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: C 68.26; H 4.22; N 8.38.

[2-(3-Бромфенил)-2-оксоэтил]-1-фенил-4-формил-1*H*-пиразол-3-карбоксилат (3b). Выход 3.60 г (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158–160 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1678 (C=O), 1705 (C=O), 1727 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 5.89 (2H, с, CH₂); 7.46–7.65 (4H, м, H Ar); 7.91–8.20 (4H, м, H Ar, H Ph); 8.19 (1H, с, H-2 Ph); 9.30 (1H, с, H-5); 10.34 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 67.3 (CH₂); 119.9 (CH); 122.1 (C); 125.1 (C); 126.8 (CH); 128.2 (CH); 129.7 (CH); 130.0 (CH); 130.7 (CH); 131.6 (CH); 135.7 (C); 136.6 (CH); 138.2 (C); 142.9 (C); 160.1 (C=O); 185.4 (CH=O); 191.4 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 413 [M(⁷⁹Br)+H]⁺ (100), 415 [M(⁸¹Br)+H]⁺ (80). Найдено, %: C 55.45; H 3.21; N 6.62. C₁₉H₁₃BrN₂O₄. Вычислено, %: C 55.23; H 3.17; N 6.78.

[2-Оксо-2-(3-хлорфенил)этил]-1-фенил-4-формил-1*H*-пиразол-3-карбоксилат (3c). Выход 3.14 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 171–173 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1680 (C=O), 1704 (C=O), 1725 (C=O). Спектр ЯМР ¹H,

δ , м. д.: 5.89 (2H, с, CH₂); 7.46–7.81 (5H, м, H Ph); 7.99–8.06 (4H, м, H Ar); 9.29 (1H, с, Н-5); 10.35 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 67.6 (CH₂); 119.7 (CH); 125.2 (C); 126.6 (CH); 127.2 (CH); 128.4 (CH); 129.5 (CH); 130.8 (CH); 131.5 (CH); 133.6 (CH); 133.9 (C); 135.5 (C); 138.3 (C); 143.0 (C); 160.2 (C=O); 184.7 (CH=O); 191.4 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 61.63; Н 3.44; N 7.75. C₁₉H₁₃ClN₂O₄. Вычислено, %: С 61.88; Н 3.55; N 7.60.

[2-Оксо-2-(4-хлорфенил)этил]-1-фенил-4-формил-1H-пиразол-3-карбоксилат (3d). Выход 3.43 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 188–190 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1675 (C=O), 1700 (C=O), 1728 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 5.86 (2H, с, CH₂); 7.43–7.67 (5H, м, H Ph); 7.99 (2H, д, J = 8.0, H Ar); 8.04 (2H, д, J = 8.0, H Ar); 9.27 (1H, с, Н-5); 10.34 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (J , Гц): 67.4 (CH₂); 119.6 (CH); 125.2 (C); 128.5 (CH); 129.0 (CH); 129.7 (C); 129.8 (CH); 131.6 (C); 132.4 (CH); 138.2 (C); 143.0 (C); 160.2 (C=O); 185.6 (CH=O); 191.3 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 61.67; Н 3.69; N 7.78. C₁₉H₁₃ClN₂O₄. Вычислено, %: С 61.88; Н 3.55; N 7.60.

[2-Оксо-2-(4-фторфенил)этил]-1-фенил-4-формил-1H-пиразол-3-карбоксилат (3e). Выход 3.17 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 178–180 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1676 (C=O), 1703 (C=O), 1727 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 5.87 (2H, с, CH₂); 7.41–7.60 (5H, м, H Ph); 7.97–8.02 (2H, м, H Ar); 8.11–8.15 (2H, м, H Ar); 9.30 (1H, с, Н-5); 10.35 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (J , Гц): 67.2 (CH₂); 116.1 (CH); 120.0 (CH); 125.1 (C); 128.3 (CH); 129.4 (CH); 130.4 (C); 130.6 (CH, д, ²J_{CF} = 26.3); 131.4 (CH); 138.2 (C); 143.0 (C); 160.2 (C=O); 165.3 (C, д, ¹J_{CF} = 251.3); 185.4 (CH=O); 190.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 353 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 64.56; Н 3.79; N 8.11. C₁₉H₁₃FN₂O₄. Вычислено, %: С 64.77; Н 3.72; N 7.95.

[2-Оксо-2-(4-хлорфенил)этил]-1-(4-бромфенил)-4-формил-1H-пиразол-3-карбоксилат (3f). Выход 3.78 г (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 155–157 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1679 (C=O), 1701 (C=O), 1729 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 5.87 (2H, с, CH₂); 7.67 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 7.79 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 7.97 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 8.04 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 9.32 (1H, с, Н-5); 10.33 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 67.5 (CH₂); 121.3 (C); 121.7 (CH); 125.3 (C); 128.9 (CH); 129.7 (CH); 131.8 (CH); 132.4 (C); 132.5 (CH); 137.5 (C); 139.0 (C); 143.2 (C); 160.2 (C=O); 185.9 (CH=O); 191.3 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 448 [M(⁷⁹Br)+H]⁺ (100), 450 [M(⁸¹Br)+H]⁺ (85). Найдено, %: С 51.23; Н 2.81; N 6.35. C₁₉H₁₂BrClN₂O₄. Вычислено, %: С 50.98; Н 2.70; N 6.26.

[2-Оксо-2-(4-фторфенил)этил]-1-(4-бромфенил)-4-формил-1H-пиразол-3-карбоксилат (3g). Выход 3.75 г (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162–164 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1677 (C=O), 1702 (C=O), 1727 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 5.87 (2H, с, CH₂); 7.45 (2H, д, J = 8.2, H Ar); 7.98 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 8.12 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 8.13–8.16 (2H, м, H Ar); 9.32 (1H, с, Н-5); 10.33 (1H, с, CH=O). Спектр

ЯМР ¹³C, δ , м. д. (J , Гц): 67.5 (CH₂); 116.0 (CH, д, ²J_{CF} = 22.1); 121.3 (C); 121.7 (CH); 125.3 (C); 130.5 (C); 131.0 (CH, д, ³J_{CF} = 9.1); 131.9 (CH); 132.6 (CH); 137.5 (C); 143.2 (C); 160.2 (C=O); 165.2 (C, д, ¹J_{CF} = 230.2); 185.9 (CH=O); 190.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 431 [M(⁷⁹Br)+H]⁺ (100), 433 [M(⁸¹Br)+H]⁺ (85). Найдено, %: С 53.16; Н 2.89; N 6.63. C₁₉H₁₂BrFN₂O₄. Вычислено, %: С 52.92; Н 2.81; N 6.50.

Получение 5-ароилпирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-онов 4a–g (общая методика). Смесь 2 ммоль эфира 3a–g и 0.17 г (2 ммоль) безводного AcONa в 10 мл Ac₂O кипятят в течение 4 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток обрабатывают 40 мл воды, отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из EtOH.

2-Фенил-(5-фенилкарбонил)пирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-он (4a). Выход 0.38 г (60%), светло-желтый порошок, т. пл. 181–183 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (C=O), 1752 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.46–7.81 (7H, м, H Ph, Н-4); 7.90–8.04 (4H, м, H Ph); 9.10 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 108.9 (C-4); 120.2 (CH); 122.0 (C-3a); 127.4 (C-3); 128.3 (CH); 128.9 (CH); 129.2 (CH); 129.7 (CH); 132.7 (CH); 136.0 (C-5); 138.2 (C); 138.7 (C-7a); 148.3 (C); 154.9 (C=O); 184.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 317 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 72.33; Н 3.94; N 9.01. C₁₉H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: С 72.15; Н 3.82; N 8.86.

5-[(3-Бромфенил)карбонил]-2-фенилпирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-он (4b). Выход 0.45 г (57%), светло-желтый порошок, т. пл. 200–202 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1659 (C=O), 1761 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.47–7.64 (5H, м, H Ar, Н-4); 7.87–8.05 (5H, м, H Ar); 9.09 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 109.2 (C-4); 120.0 (CH); 121.6 (C-3a); 121.9 (C); 127.5 (C-3); 128.1 (CH); 128.8 (CH); 129.5 (CH); 130.2 (CH); 131.4 (CH); 135.1 (C-5); 137.7 (CH); 138.1 (C); 138.6 (C-7a); 147.9 (C); 154.7 (C=O); 186.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 395 [M(⁷⁹Br)+H]⁺ (80), 397 [M(⁸¹Br)+H]⁺ (100). Найдено, %: С 57.91; Н 2.73; N 6.95. C₁₉H₁₁BrN₂O₃. Вычислено, %: С 57.74; Н 2.81; N 7.09.

2-Фенил-5-[(3-хлорфенил)карбонил]пирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-он (4c). Выход 0.43 г (62%), светло-желтый порошок, т. пл. 203–205 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (C=O), 1755 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.48–8.01 (10H, м, H Ar, Н-4); 9.11 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 109.2 (C-4); 120.3 (CH); 121.8 (C-3a); 127.4 (CH); 127.6 (C-3); 128.8 (CH); 129.8 (CH); 130.4 (CH); 132.5 (CH); 133.2 (C-5); 137.9 (C); 138.1 (C-7a); 138.6 (C); 138.8 (CH); 145.9 (C); 154.5 (C=O); 186.4 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 65.29; Н 3.26; N 7.81. C₁₉H₁₁ClN₂O₃. Вычислено, %: С 65.06; Н 3.16; N 7.99.

2-Фенил-5-[(4-хлорфенил)карбонил]пирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-он (4d). Выход 0.48 г (68%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 240–242 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1659 (C=O), 1756 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 7.42–7.69 (6H, м, H Ph, Н-4); 7.93 (2H, д, J = 7.6, H Ar); 7.98 (2H, д, J = 7.6, H Ar); 9.06 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 108.9 (C-4); 120.2 (CH); 120.4 (C-3a); 121.9 (CH); 127.4 (C-3); 128.5 (CH); 128.9 (CH);

131.2 (CH); 134.7 (C-5); 138.1 (C-7a); 138.6 (C); 148.1 (C); 154.8 (C=O); 185.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 65.24; Н 3.06; N 7.86. $C_{19}H_{11}ClN_2O_3$. Вычислено, %: С 65.06; Н 3.16; N 7.99.

2-Фенил-5-[(4-фторфенил)карбонил]пирано[3,4-с]-пиразол-7(2H)-он (4e). Выход 0.43 г (64%), светло-желтый порошок, т. пл. 218–220 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 1761 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7.42–7.69 (6H, м, H Ph, H-4); 7.86–8.02 (4H, м, H Ar); 9.09 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 108.8 (C-4); 115.3 (CH, д, $^2J_{CF}=26$); 120.0 (CH); 121.9 (C-3a); 127.2 (CH); 128.7 (C-3); 129.5 (CH); 132.2 (CH); 133.8 (C-5); 138.0 (C); 138.6 (C-7a); 154.7 (C=O); 164.5 (C, д, $^1J_{CF}=262$); 186.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 68.01; Н 3.25; N 8.54. $C_{19}H_{11}FN_2O_3$. Вычислено, %: С 68.26; Н 3.32; N 8.38.

2-(4-Бромфенил)-5-[(4-хлорфенил)карбонил]-пирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-он (4f). Выход 0.62 г (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 243–245 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662 (C=O), 1760 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.54 (1H, с, H-4); 7.64 (2H, д, $J=8.4$, H Ar); 7.80 (2H, д, $J=8.4$, H Ar); 7.94 (4H, с, H Ar); 9.05 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 108.9 (C-4); 120.1 (C-3a); 120.5 (CH); 121.7 (C); 127.6 (C-3); 128.3 (CH); 129.2 (CH); 130.9 (C); 132.4 (CH); 134.9 (C-5); 138.1 (C-7a); 138.4 (C), 147.8 (C); 155.0 (C=O); 184.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 430 $[M(^{79}Br)+H]^+$ (85), 432 $[M(^{81}Br)+H]^+$ (100). Найдено, %: С 53.22; Н 2.30; N 6.41. $C_{19}H_{10}BrClN_2O_3$. Вычислено, %: С 53.11; Н 2.35; N 6.52.

2-(4-Бромфенил)-5-[(4-фторфенил)карбонил]пирано[3,4-с]пиразол-7(2H)-он (4g). Выход 0.56 г (68%), светло-желтый порошок, т. пл. 237–239 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1661 (C=O), 1754 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.39 (2H, д, $J=8.0$, H Ar); 7.53 (1H, с, H-4); 7.79 (2H, д, $J=8.4$, H Ar); 7.94–8.02 (4H, м, H Ar); 9.06 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 108.3 (C-4);

115.4 (CH, д, $^2J_{CF}=19.4$); 121.6 (C-3a); 121.9 (C), 122.1 (CH); 127.4 (C-3); 132.2 (CH); 132.6 (CH); 134.6 (C-5); 137.8 (C); 138.2 (C-7a); 148.4 (C); 154.8 (C=O); 162.3 (C, д, $^1J_{CF}=227.2$); 153.6 (C=O); 184.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 413 $[M(^{79}Br)+H]^+$ (100), 415 $[M(^{81}Br)+H]^+$ (85). Найдено, %: С 55.48; Н 2.30; N 6.99. $C_{19}H_{10}BrFN_2O_3$. Вычислено, %: С 55.23; Н 2.44; N 6.78.

Список литературы

1. Bratenko, M. K.; Barus, M. M.; Vovk, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 1707. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1857.]
2. Napolitate, E. *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, 29, 631.
3. Murray, R. D.; Meudes, J.; Brown, S. A. *The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry, and Biochemistry*; Wiley: New York, 1982.
4. Pellis, G. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: Pyrans and Fused Pyrans: Reactivity*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1984, vol. 3, p. 647.
5. Bohlmann, F.; Zdero, C. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 28561.
6. Greger, H.; Bohlman, F.; Zdero, C. *Phytochemistry* **1977**, 16, 795.
7. Mallabayevev, A.; Sidyakin, H. P. *Chem. Nat. Compd.* **1974**, 743. [Химия природ. соединений **1974**, 720.]
8. Yadav, P.; Purohit, N. V. *Indian J. Pharm. Sci.* **2011**, 73, 171.
9. Koppula, P. K.; Purohit, N. V. *J. Chem. Sci.* **2013**, 125, 1535.
10. Yadav, P.; Purohit, N. V. *J. Chem. Sci.* **2013**, 125, 165.
11. Purohit, N. V. *Indian J. Chem.* **2001**, 40B, 222.
12. Trebse, P.; Vranicar, L.; Music, J.; Polanc, S.; Stevens, W. C.; Kocevar, M. *Heterocycles* **2000**, 53, 1111.
13. Vasilevskii, S. F.; Rubinshtein, E. M.; Shvartsberg, M. S. *Bull. Acad. Sci USSR, Div. Chem. Sci.* **1978**, 27, 1021. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1978**, 1175.]
14. Shvartsberg, M. S.; Vasilevskii, S. F.; Anisimova, T. V.; Gerasimov, V. A. *Bull. Acad. Sci USSR, Div. Chem. Sci.* **1981**, 30, 1071. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1981**, 30, 1342.]
15. Bratenko, M. K.; Barus, M. M.; Vovk, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 1464. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 1817.]
16. Bhakta, C. *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **1985**, 24B, 428.