

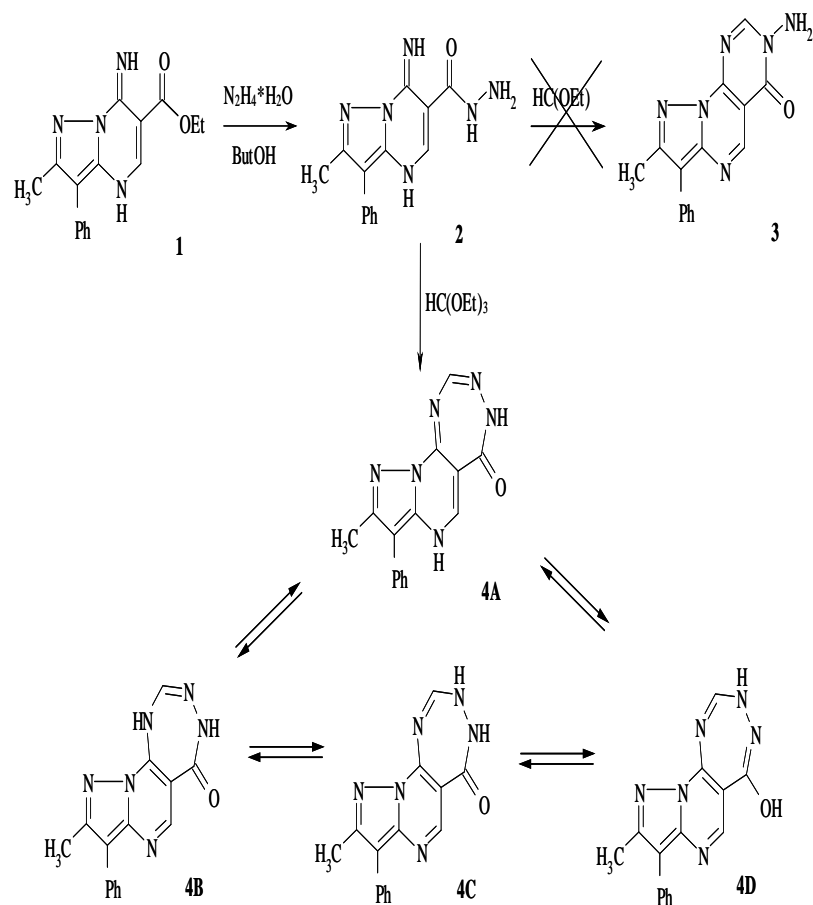
**СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
9-МЕТИЛ-8-ФЕНИЛ-1,4-ДИГИДРО-5Н-ПИРАЗОЛО[5',1':2,3]-
ПИРИМИДО[4,5-*e*][1,2,4]ТРИАЗЕПИН-5-ОНА**

Ключевые слова: 7-имино-2-метил-3-фенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пири-мидин-6-карбогидразид, 9-метил-8-фенил-1,4-дигидро-5Н-пиразоло[5',1':2,3]пирими-до[4,5-*e*][1,2,4]триазепин-5-он, этил-7-имино-2-метил-3-фенил-4,7-дигидропиразо-ло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилат.

Взаимодействием этил-7-имино-2-метил-3-фенил-4,7-дигидропиразоло-[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилата (**1**) [1] с гидразингидратом в среде *n*-бу-танола получен 7-имино-2-метил-3-фенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пири-мидин-6-карбогидразид (**2**).

Взаимодействие соединения **2** с триэтилортоформиатом приводит к образованию соединения **4**, существование которого возможно в тауто-мерных формах **A–D**. Образование соединения **3**, содержащего пирими-диноновый цикл, как и предполагалось, не происходит. Об этом свидетельствует отсутствие синглета двух протонов экзоциклической амино-группы наряду с присутствием двух уширенных синглетов протонов групп NH при 8.35 и 9.10 м. д., соответствующих структуре **4**. При этом соеди-нение **4** не вступает во взаимодействие с бензальдегидом и изотиоциана-тами, что свидетельствует об отсутствии в обсуждаемой структуре пер-вичной аминогруппы. Отсутствие сигнала протона гидроксильной группы в области слабых полей говорит о существовании соединения **4** в кето-форме. Положения и интенсивности сигналов остальных протонов в ЯМР ¹H спектре подтверждают образование пиразолопиримидотриазепино-вой системы, однако для уточнения доминирующей таутомерной формы соединения **4** нами был использован двумерный NOESY-эксперимент на ядрах ¹H.

Так, отсутствие кросс-пика *o*-протона фенильного заместителя с одним из сигналов протонов NH говорит о существовании пиримидинового цикла в ароматизированном виде, исключая вариант структуры **4A**. От-сутствие кросс-пиков протона в положении C-6 с другими протонами под-тверждает гипотезу о существовании соединения **4** в кетоформе. Отсут-ствие расщепления протонов NH друг на друга исключает возможность существования соединения в форме **4C**. Кроме того, в {1H-1H}NOESY-спектре имеется кросс-пик взаимодействия протона NH при 8.35 м. д. с водой, что свидетельствует о наличии обменных процессов в исследуемой систе-ме и объясняет отсутствие взаимодействия протонов у атомов C-2 и N-1.



Таким образом, взаимодействие 7-имино-2-метил-3-фенил-4,7-дигидро-пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбогидразида **2** с триэтилортоформиатом приводит к образованию новой гетероциклической системы 9-метил-8-фенил-1,4-дигидро-5Н-пиразоло[5',1':2,3]пиримидо[4,5-*e*][1,2,4]триазепин-5-она.

Спектры ЯМР ^1H и $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ NOESY снимали на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц) в ДМСО- d_6 .

7-Имино-2-метил-3-фенил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбо-гидразид (2). Смесь 1 г (3.4 ммоль) эфира **1** и 0.67 г (13.5 ммоль) гидразингидрата кипятят в 5 мл бутилового спирта в течение 3 ч. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом, перекристаллизовывают из смеси толуол-ДМФА. Выход 0.6 г (63%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.56 (3H, с, CH_3); 4.33 (2H, уш. с, NH_2); 7.20–7.75 (5H, м, C_6H_5); 8.42 (1H, с, имино-NH); 8.55 (1H, с, пиримид. NH); 8.61 (1H, с, H-5); 9.73 (1H, с, NH). Найдено, %: С 59.50; Н 5.02; N 29.65. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 59.56; Н 5.00; N 29.77.

9-Метил-8-фенил-1,4-дигидро-5Н-пиразоло[5',1':2,3]пиримидо[4,5-*e*][1,2,4]-триазепин-5-он (4B) получают кипячением 2.82 г (0.01 моль) гидразида **2** в $\text{HC}(\text{OEt})_3$ с добавлением каталитического количества уксусной кислоты. Перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выход 2.2 г (75%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.60 (3H, с, CH_3); 7.30–7.75 (5H, м, C_6H_5); 8.35 (1H, уш. с, NH); 8.65 (1H, с, H-6); 9.10 (1H, уш. с, NH); 9.33 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 61.65; Н 4.13; N 28.75. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 61.64; Н 4.14; N 28.75.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. В. Крыльский, А. С. Чувашлев, А. П. Арзамасцев, А. И. Сливкин, *Хим.-фарм. журн.*, **43**, № 6, 74 (2009).

А. С. Чувашлев,* А. С. Шестаков, Д. В. Крыльский,^a
Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет,
Воронеж 394006, Россия
e-mail: alexsh@yandex.ru

Поступило 07.02.2010

^aФГУП "НИИ прикладной акустики",
Дубна 141981, Московская обл., Россия
e-mail: niipa@dubna.ru

ХГС. – 2010. – № 11. – С. 1735