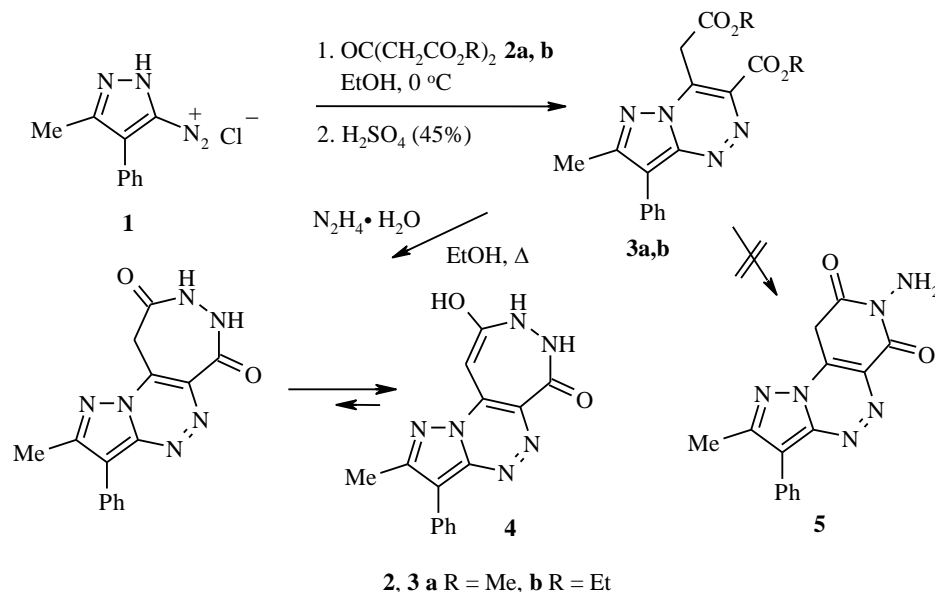


**СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**  
**7,8-ДИГИДРО-6Н-ПИРАЗОЛО[5',1':3,4][1,2,4]ТРИАЗИНО[6,5-*d*][1,2]-**  
**ДИАЗЕПИН-6-ОНА**

**Ключевые слова:** гидразин, 7,8-дигидро-6Н-пиразоло[5',1':3,4][1,2,4]триазино-[6,5-*d*][1,2]дiazепин-6-он, пиразол-3(5)-дiazониевая соль, пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазины, азосочетание, циклоконденсация.

Продолжая исследования в области химии солей пиразол-3(5)-дiazония [1, 2], мы разработали простой и удобный метод построения 1,2-дiazепино-нового кольца, конденсированного с пиразоло[5,1-*c*]-*as*-триазиновым фрагментом.



Азосочетанием пиразолдiazониевой соли **1** с эфирами ацетондикарбоновой кислоты **2a, b** через стадию циклизации гидразонов были получены новые пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины **3a, b**. Циклоконденсация последних с гидразингидратом может проходить неоднозначно, с образованием двух региоизомеров **4** и **5**. Анализ спектра ЯМР <sup>1</sup>H позволил установить, что изученное превращение приводит исключительно к 9-гидрокси-2-метил-3-фенил-7,8-дигидро-6Н-пиразоло[5',1':3,4][1,2,4]триазино[6,5-*d*][1,2]дiazепин-6-ону (**4**), который существует преимущественно в енольной тауто-мерной форме. В спектре полученного соединения отсутствует синглет аминогруппы, соответствующий структуре пиразолотриазина **5**. Вместе с тем наблюдаются сильно уширенные сигналы протонов NH diaзепино-вого фрагмента при δ 9.60 и 11.40 м. д.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры на спектрометре LKB-9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ проводили на приборе Carlo Erba NA 1500.

**Метилловый эфир 7-метил-4-(2-метоксикарбонилметил)-8-фенилпиразоло-[5,1-*c*][1,2,4]триазин-3-карбоновой кислоты (3a).** Раствор 1.7 г (1.0 ммоль) 3-метил-4-фенил-5-аминопиразола [3] в 20 мл воды и 3 мл конц. HCl обрабатывают 0.7 г (1.0 ммоль) NaNO<sub>2</sub> при 0 °C. Полученный раствор вносят порциями в смесь, состоящую из 1.9 г (1.1 ммоль) эфира **2a**, 20 мл этанола и 12 г насыщенного водного раствора ацетата натрия. Реакционную массу перемешивают 1 ч, осадок отфильтровывают и промывают водой. Добавляют 30–40 мл 45% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перемешивают 15–30 мин, выливают в 300 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной среды. Выход 2.8 г (83%), т. пл. 98–100 °C (из 2-пропанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.71 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.66 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.00 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.75 (2H, с, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me); 7.50–7.92 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 340 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 59.87; H 4.87; N 16.55. С<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 59.99; H 4.74; N 16.46.

**Этиловый эфир 7-метил-4-(2-этоксикарбонилметил)-8-фенилпиразоло[5,1-*c*]-[1,2,4]триазин-3-карбоновой**

**кислоты (3b).** Выход 2.5 г (68%), т. пл. 123–125 °С (из 2-пропанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.22 (3H, т, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.39 (3H, т, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.72 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.10–4.40 (4H, м, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4.76 (2H, с, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et); 7.44–7.90 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 368 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 61.80; Н 5.59; N 15.30. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 61.95; Н 5.47; N 15.21.

**9-Гидрокси-2-метил-3-фенил-7,8-дигидро-6H-пиразоло[5',1':3,4][1,2,4]три-азино[6,5-*d*][1,2]диазепин-6-он (4).** Смесь 1.0 ммоль соединения **3a** или **3b**, 1.0 мл (2.0 ммоль) гидразингидрата и 35 мл этанола кипятят 30 мин, выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют. Выход 1.2 г (40%), т. пл. 210 °С (разл.) (из ук-сусной кислоты). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.23 (1H, с, H-10); 7.26–7.50 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9.60 (1H, уш. с, NH); 11.32–11.58 (1H, уш. д, *J* = 17, NH); 14.10 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 308 [M]<sup>+</sup> (20), 282 (28), 210 (10), 173 (45), 157 (72), 145 (37), 131 (41), 115 (100), 89 (55), 51 (55), 39 (71). Найдено, %: С 58.60; Н 3.78; N 27.15. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 58.44; Н 3.92; N 27.20.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-99022 р\_офи.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. В. Крыльский, Х. С. Шихалиев, В. В. Диденко, в кн. *Азотсодержащие гетероциклы*, под ред. В. Г. Карцева, ICSPF, Москва, 2006, т. 2, с. 159.
2. В. В. Диденко, В. А. Воронкова, Д. В. Крыльский, Х. С. Шихалиев, *Вестн. ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация*, № 2, 24 (2007).
3. P. J. Gilligan, C. Baldauf, A. Cocuzza, D. Chidester, R. Zaczek, L. W. Fitzgerald, J. McElroy, M. A. Smith, H.-S. L. Shen, J. A. Saye, D. Christ, G. Trainor, D. W. Robertson, P. Hartig, *Bioorg. Med. Chem.*, **8**, 181 (2000).

**В. В. Диденко, Х. С. Шихалиев\*, И. В. Леденёва**

*Воронежский государственный университет,  
Воронеж 394006, Россия  
e-mail: [chocd261@chem.vsu.ru](mailto:chocd261@chem.vsu.ru)*

*Поступило 19.12.2008*