

И. Стракова, А. Страков, М. Петрова

### 3-АРИЛ- И 2,3-ДИАРИЛ-4-ОКСО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДАЗОЛЫ

#### 1. РЕАКЦИИ ФЕНИЛ- И ТОЗИЛГИДРАЗОНОВ ДИМЕДОНА И 1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ

В реакциях фенилгидразонов димедона и 1,3-циклогександиона с 3-бром-, 4-бром-, 4-хлор-, 4-фтор-, 2-гидрокси-, 4-гидрокси-, 4-метокси-, 2-нитро-, 3-нитро-, 4-нитро- и 4-диметиламинобензальдегидами получены 16 соответствующих 3-арил-4-оксо-2-фенил-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов, а взаимодействием тозилгидразонов димедона и 1,3-циклогександиона с замещенными бензальдегидами – 13 3-арил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов.

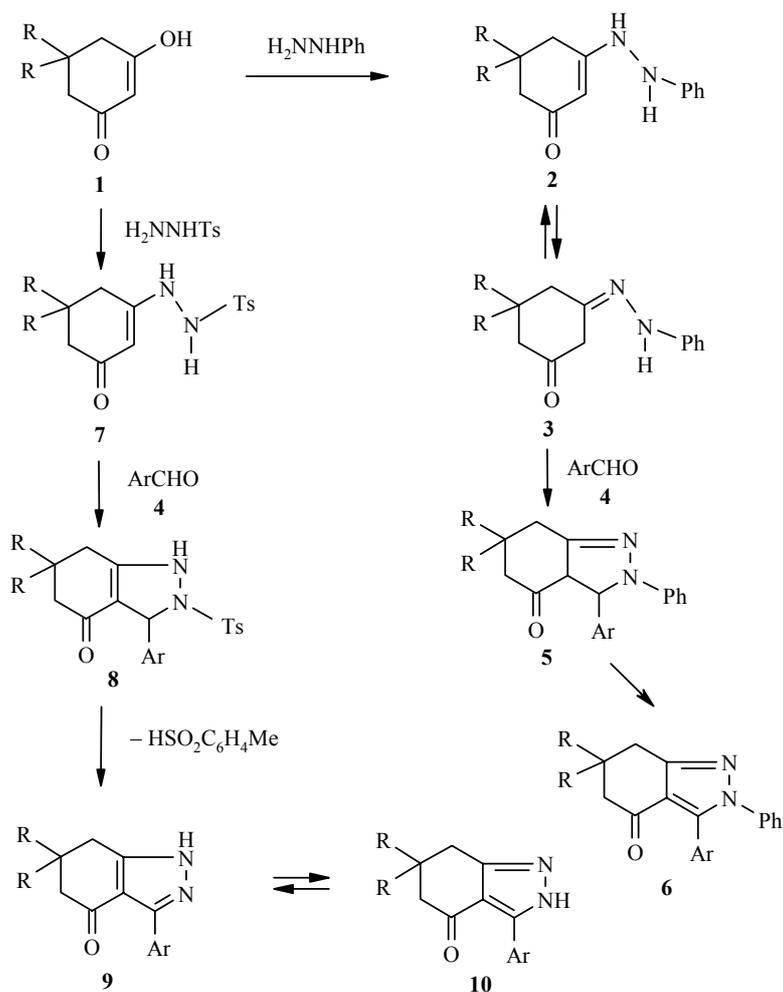
**Ключевые слова:** 3-арил- и 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы, замещенные бензальдегиды, фенил- и тозилгидразоны 1,3-циклогександионов.

В продолжение работ по модифицированию гидрированных индазолов и хиназолинов, в основном по их карбоциклическому структурному фрагменту [1–5], мы обратились к синтезу 3-арил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов. Для их синтеза известны две схемы: взаимодействие энгидразинов, полученных из 1,3-циклогександионов и гидразида бензолсульфокислоты, с ароматическими альдегидами [6] и взаимодействие 2-бензоил-1,3-циклогександионов с гидразинами [7]. 2,3-Диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы получают взаимодействием фенилгидразонов 1,3-циклогександионов с ароматическими альдегидами [8] и реакцией перхлората 2,3-дифенил-1,3,4-оксадиазолия с димедоном [9].

Для синтеза 3-арил- и 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов мы выбрали реакции 3-енгидразино-2-циклогексен-1-онов с ароматическими альдегидами [6, 8]. Такой выбор, не смотря на весьма большое число известных 2-арил-1,3-циклогександионов [10–13], многие из которых являются гербицидами, сделан из-за простоты синтеза и доступности широкого набора альдегидов.

В настоящей работе реакцией фенилгидразонов димедона (**2,3А**) и 1,3-циклогександиона (**2,3В**) с замещенными бензальдегидами **4** синтезировано 16 новых 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов (**6**).

Ранее [8] было показано, что при кипячении в течение 15 мин реагентов в этаноле образуются преимущественно пиразолины типа **5** и лишь немного продуктов их дегидрирования **6**. Процедура разделения этих соединений, однако, сложна и, кроме того, пиразолины **5** неустойчивы. Мы выбрали более жесткие условия реакции – нагревание раствора эквимольных количеств реагентов в ДМСО при 100 °С в течение 3–4 ч, которое приводит к образованию исключительно соединений **6** (табл. 1).



**1–10** **A** R = Me, **B** R = H; **4–6, 8, 9** **a** Ar = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, **d** Ar = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F, **e** Ar = 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, **f** Ar = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, **g** Ar = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe, **h** Ar = 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, **i** Ar = 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, **j** Ar = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, **k** Ar = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>

Строение диарилиндазолов **6** подтверждают данные ЯМР  $^1H$  и ИК спектров. Полоса поглощения карбонильной группы 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов **6** проявляется в области 1671–1656  $cm^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1H$  обнаруживаются сигналы протонов всех структурных фрагментов индазолов **6** (табл. 2).

Для синтеза не замещенных у атома азота 3-арил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов (**9**) мы также воспользовались известной [6] реакцией арилгидразонов с альдегидами. Мы использовали энгидразины (**7**), полученные из циклогександионов **1** и легко доступного тозилгидразина. При нагревании энгидразинов **7** с ароматическими альдегидами в ДМСО в присутствии ацетата пиперидина и избытка пиперидина, под действием последнего происходит также отщепление толуолсульфиновой кислоты и образуются индазолы **9**. По этой методике нами получено

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	Н	Hal, S		
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>6Aa</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>63.60</u>	<u>4.70</u>	<u>6.91</u>	<u>20.00</u>	118–119	46
		63.81	4.84	7.09	22.22		
<b>6Ab</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>63.66</u>	<u>4.77</u>	<u>6.96</u>	<u>20.10</u>	182–183	52
		63.81	4.84	7.09	22.22		
<b>6Ac</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	<u>71.66</u>	<u>5.25</u>	<u>7.90</u>	<u>10.00</u>	173	61
		71.89	5.46	7.98	10.10		
<b>6Ad</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>2</sub> O	<u>75.20</u>	<u>5.63</u>	<u>8.18</u>		165	57
		75.43	5.73	8.38			
<b>6Af</b>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>75.95</u>	<u>6.00</u>	<u>8.20</u>		252–253	54
		75.88	6.07	8.43			
<b>6Ag</b>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>76.05</u>	<u>6.39</u>	<u>7.88</u>		140–141	65
		76.27	6.40	8.09			
<b>6Ah</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>69.90</u>	<u>5.22</u>	<u>11.50</u>		175–176	28
		69.79	5.30	11.63			
<b>6Ai</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>69.71</u>	<u>5.21</u>	<u>11.61</u>		167–168	45
		69.79	5.30	11.63			
<b>6Aj</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>69.58</u>	<u>5.26</u>	<u>11.53</u>		184–186	51
		69.79	5.30	11.63			
<b>6Ak</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	<u>77.11</u>	<u>6.33</u>	<u>11.64</u>		201–203	47
		77.28	6.49	11.76			
<b>6Bb</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>62.01</u>	<u>4.10</u>	<u>7.50</u>	<u>21.50</u>	190–192	55
		62.14	4.12	7.63	21.76		
<b>6Bc</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O	<u>70.52</u>	<u>4.55</u>	<u>8.56</u>	<u>10.80</u>	191–192	54
		70.70	4.68	8.68	10.98		
<b>6Bd</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O	<u>74.40</u>	<u>4.98</u>	<u>9.00</u>		133–134	49
		74.49	4.94	9.14			
<b>6Be</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>74.77</u>	<u>5.18</u>	<u>9.01</u>		108–110	41
		74.98	5.30	9.20			
<b>6Bg</b>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>75.22</u>	<u>5.66</u>	<u>8.70</u>		148–149	47
		75.45	5.70	8.80			
<b>6Bk</b>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	<u>76.17</u>	<u>6.30</u>	<u>12.51</u>		173–174	45
		76.10	6.39	12.68			
<b>7A</b>	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>58.18</u>	<u>6.60</u>	<u>8.87</u>	<u>10.20</u>	215–216	88
		58.42	6.54	9.08	10.40		
<b>7B</b>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>55.46</u>	<u>5.60</u>	<u>10.11</u>	<u>11.20</u>	213–214	84
		55.70	5.75	9.99	11.44		
<b>9Ab</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>56.20</u>	<u>4.66</u>	<u>8.59</u>	<u>24.80</u>	244–245	78
		56.44	4.74	8.78	25.04		
<b>9Ad</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O	<u>69.61</u>	<u>5.80</u>	<u>10.66</u>		198–199	76
		69.75	5.85	10.84			
<b>9Ae</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.10</u>	<u>6.13</u>	<u>10.88</u>		246–247	78
		70.29	6.29	10.93			
<b>9Af</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.33</u>	<u>6.20</u>	<u>10.85</u>		254–256	61
		70.29	6.29	10.93			
<b>9Ag</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.20</u>	<u>6.70</u>	<u>10.19</u>		198–200	75
		71.09	6.71	10.36			
<b>9Aj</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>62.96</u>	<u>5.11</u>	<u>14.55</u>		280–282	75
		63.15	5.30	14.73			

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>9Ak</b>	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	<u>71.81</u> 72.05	<u>7.37</u> 7.47	<u>14.70</u> 14.83		216–218	81
<b>9Bb</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>53.50</u> 53.63	<u>3.73</u> 3.81	<u>9.49</u> 9.62	<u>27.20</u> 27.45	260–262	77
<b>9Bc</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	<u>63.10</u> 63.29	<u>4.42</u> 4.50	<u>11.11</u> 11.35	<u>14.10</u> 14.37	252–254	72
<b>9Bd</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O	<u>67.61</u> 67.81	<u>4.70</u> 4.82	<u>11.98</u> 12.17		210–212	70
<b>9Bf</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>68.21</u> 68.41	<u>5.17</u> 5.30	<u>12.09</u> 12.27		264–265	78
<b>9Bg</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.17</u> 69.40	<u>5.72</u> 5.82	<u>11.35</u> 11.56		216–217	63
<b>9Bk</b>	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	<u>70.50</u> 70.56	<u>6.59</u> 6.71	<u>16.23</u> 16.46		253–255	70

13 новых 3-ариллиндазолов, для которых возможно строение как N<sub>(1)</sub>-H<sub>(9)</sub>, так N<sub>(2)</sub>-H<sub>(10)</sub> производных. В работе [6] предпочтение без существенных доказательств отдано 2H-структуре.

Спектроскопические данные индазолов **9**, **10** ( $\nu_{\text{CO}}$  1632–1621,  $\nu_{\text{NH}}$  3150–3050 см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{NH}}$  9.25–13.40 м. д.) не дают возможности отвергнуть ни одну из таутомерных форм (**9** или **10**), а результаты реакций алкилирования и ацилирования этого индазола [14–16], приводящих к смесям N<sub>(1)</sub>- и N<sub>(2)</sub>-замещенных производных, указывают лишь на реально существующее таутомерное равновесие.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord 75-IR для суспензий веществ в вазелиновом масле (область 1800–1500 см<sup>-1</sup>) и в гексахлорбутадие (область 3600–2000 см<sup>-1</sup>). В области 1800–1500 см<sup>-1</sup> приведены лишь полосы поглощения карбонильной группы. Полосы поглощения валентных колебаний связей С–Н в области 3050–2800 см<sup>-1</sup> не приведены. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на приборе Bruker WH/90DS (90 МГц) в CDCl<sub>3</sub> и ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС.

**3-(3-Бромфенил)- (6Aa), 3-(4-бромфенил)- (6Ab), 3-(4-хлорфенил)- (6Ac), 3-(4-фторфенил)- (6Ad), 3-(4-гидроксифенил)- (6Af), 3-(4-метоксифенил)- (6Ag), 3-(2-нитрофенил)- (6Ah), 3-(3-нитрофенил)- (6Ai), 3-(4-нитрофенил)- (6Aj), 3-(4-диметиламинофенил)-6,6-диметил-2-фенил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы (6Ak)** (общая методика). Нагревают 3 ч на кипящей водяной бане смесь 4 ммоль фенилгидразона **3A** и 4 ммоль соответствующего альдегида **4** в 5 мл ДМСО с добавкой 0.2 мл ледяной АсОН и 0.8 мл пиперидина. По охлаждении реакционную смесь при перемешивании разбавляют 30–40 мл воды, выпавший осадок растирают, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

**3-(4-Бромфенил)- (6Bb), 3-(4-хлорфенил)- (6Bc), 3-(4-фторфенил)- (6Bd), 3-(2-гидроксифенил)- (6Be), 3-(4-метоксифенил)- (6Bg), 3-(4-диметиламинофенил)-2-фенил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы (6Bk)** (общая методика). Нагревают 2 ч на кипящей водяной бане смесь 4 ммоль фенилгидразона **3B** и 4 ммоль соответствующего альдегида **4** в 5 мл ДМСО с добавлением 0.2 мл ледяной АсОН и 0.8 мл пиперидина. Затем к реакционной смеси при перемешивании прибавляют 30–40 мл воды, осадок растирают, отфильтровывают и перекристаллизовывают индазолы **6Bb,e** из этанола, индазолы **6Bc,d,g,k** – из смеси этанол–вода, 2:1.

ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*
1	2	3
<b>6Aa</b>	1670	1.11 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.40 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.85 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.18–7.56 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Ab</b>	1668	1.09 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.41 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.81 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.01–7.16 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Ac</b>	1665	1.12 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.41 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.81 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.30–7.32 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Ad</b>	1671	1.07 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.42 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.78 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 6.99–7.41 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Af</b>	1665; 3400–3250	1.16 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.36 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.81 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 6.78 (2H, м, $^3J = 8$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.24–7.26 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.25 (2H, м, $^3J = 8$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.09 (1H, уш. с, OH)
<b>6Ag</b>	1666	1.09 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.41 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.81 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 3.78 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6.82 (2H, м, $^3J = 8$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.28–7.30 (7H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>6Ah</b>	1661	1.07 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.31 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.82 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.25–8.15 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>6Ai</b>	1656	1.16 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.42 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.86 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.15–8.16 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>6Aj</b>	1667	1.11 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.41 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.81 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.28–7.30 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.53 (2H, м, $^3J = 8$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.14 (2H, м, $^3J = 8$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Ak</b>	1662	1.16 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.44 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.82 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.89 (6H, c, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 6.62 (2H, м, $^3J = 8$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.28–7.30 (7H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Bb</b>	1660	2.16 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.52 (2H, т, $^3J = 7$ , CH <sub>2</sub> ); 2.91 (2H, т, $^3J = 7$ , CH <sub>2</sub> ); 7.29–7.33 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Bc</b>	1664	2.15 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.51 (2H, т, $^3J = 7$ , CH <sub>2</sub> ); 2.92 (2H, т, $^3J = 7$ , CH <sub>2</sub> ); 7.34–7.36 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Bd</b>	1667	2.15 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.50 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 2.95 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 7.15–7.35 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Be</b>	1660; 3400–3250	2.17 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.54 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 2.92 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 6.59–7.29 (9H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.45 (1H, уш.с, OH)
<b>6Bg</b>	1664	2.17 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.52 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 2.92 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 3.73 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6.89 (2H, м, $^3J = 9$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.24–7.26 (7H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6Bk</b>	1668	2.15 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.53 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 2.89 (2H, т, $^3J = 6.5$ , CH <sub>2</sub> ); 2.90 (6H, c, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 6.59 (2H, м, $^3J = 9$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.19 (2H, м, $^3J = 9$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.28–7.30 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>7A</b>	1600; 3250–3150	0.92 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 1.90 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.05 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.37 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.05 (1H, c, =CH–); 7.40 (2H, м, $^3J = 6$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.71 (2H, м, $^3J = 6$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.62 (1H, уш. с, NH); 9.74 (1H, уш. с, NH)
<b>7B</b>	1595; 3250–3150	1.61–2.27 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> ); 2.41 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.07 (1H, c, =CH–); 7.40 (2H, м, $^3J = 6$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.69 (2H, м, $^3J = 6$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.59 (1H, уш. с, NH); 9.70 (1H, уш. с, NH)
<b>9Ab</b>	1626; 3100	1.01 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.37 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.81 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 7.54 (2H, м, $^3J = 8.5$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.87 (2H, м, $^3J = 8.5$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9.25 (1H, уш. с, NH)
<b>9Ad</b>	1621; 3140–3080	1.03 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.36 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.49 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 6.96–7.17 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.86–8.06 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 11.16 (1H, уш. с, NH)

Окончание таблицы 2

1	2	3
<b>9Ae</b>	1623; 3400, 3120	1.11 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.45 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.76 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 6.83–7.34 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.76–8.78 (1H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 10.98 (2H, уш. с, NH, OH)
<b>9Af</b>	1620; 3450, 3100	1.00 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.34 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.68 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 6.78 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.93 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9.80 (1H, уш. с, NH); 12.37 (1H, уш. с, OH)
<b>9Ag</b>	1630; 3150–3050	1.07 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.34 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.74 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 3.82 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6.92 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8.5, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.04 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8.5, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 10.80 (1H, уш. с, NH)
<b>9Aj</b>	1625; 3130–3050	1.05 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.38 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.75 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 8.31–8.33 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 11.7 (1H, уш. с, NH)
<b>9Ak</b>	1626; 3150–3050	1.03 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.28 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.65 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 2.97 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 6.77 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.99 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 13.1 (1H, уш.с, NH)
<b>9Bb</b>	1630; 3100	2.08 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.47 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 2.89 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 7.49 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.09 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 13.27 (1H, уш. с, NH)
<b>9Bc</b>	1632; 3120–3070	1.93–2.97 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> ); 7.47 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.11 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 13.4 (1H, уш. с, NH)
<b>9Bd</b>	1626; 3100–3050	2.16 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.50 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 2.87 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 7.02–7.21 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.01–8.17 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 12.51 (1H, уш. с, NH)
<b>9Bf</b>	1634; 3400–3100	1.99–2.32 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> ); 6.80 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8.5, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.91 (2H, м, <sup>3</sup> J = 8.5, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9.66 (1H, уш. с, OH); 13.16 (1H, уш. с, NH)
<b>9Bg</b>	1630; 3100	2.11 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.52 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 2.89 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 3.75 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6.94 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.02 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 12.7 (1H, уш. с, NH)
<b>9Bk</b>	1630; 3120–3070	2.11 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.51 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 2.92 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 2.98 (6H, c, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 6.77 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.97 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 12.51 (1H, уш. с, NH)

\*Спектры снимали в CDCl<sub>3</sub> (соединения **6Aa–Ak**, **Bb–Be**, **Bg**, **Bk**, **9Ab**, **Ad**, **Ae**, **Ag**, **Bd**), ДМСО-d<sub>6</sub> (соединения **7A,B**, **9Af**, **Aj**, **Ak**, **Bb**, **Bc**, **Bf**) и CDCl<sub>3</sub> + ДМСО-d<sub>6</sub> (соединения **9Bg**, **Bk**).

**5,5-Диметил-3-тозилгидразиноксиклогекс-2-ен-1-он (7A)**. Отдельно готовят растворы 2.80 г (20 ммоль) димедона в 20 мл ледяной AcOH и 3.72 г (20 ммоль) тозилгидразина в 20 мл ледяной AcOH, сливают их вместе и нагревают 10 мин на кипящей водяной бане. К горячей смеси прибавляют 20 мл воды. Охлаждают, осадок энгидразина **7A** отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

**3-Тозилгидразиноксиклогекс-2-ен-1-он (7B)**. Отдельно готовят растворы 2.24 г (20 ммоль) 1,3-циклогександиона в 20 мл воды и 3.72 г (20 ммоль) тозилгидразина в 20 мл 80 % AcOH, сливают их вместе и 3–5 мин нагревают на кипящей водяной бане. К горячей реакционной смеси прибавляют еще 25 мл воды. Охлаждают, осадок энгидразина **7B** отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

**3-(4-Бромфенил)- (9Ab), 3-(4-фторфенил)- (9Ad), 3-(2-гидроксифенил)- (9Ae), 3-(4-гидроксифенил)- (9Af), 3-(4-метоксифенил)- (9Ag), 3-(4-нитрофенил)- (9Aj), 3-(4-диметиламинофенил)-6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы (9Ak)** (общая методика). Растворяют при нагревании 4 ммоль энгидразина **7A** в 5 мл ДМСО, добавляют 0.2–0.3 мл ледяной AcOH, затем прибавляют 4 ммоль соответствующего альдегида (твердые вещества предварительно растворяют в минимальном количестве ДМСО) и наконец вносят 0.8 мл пиперидина. Нагревают реакционную смесь 2 ч на кипящей водяной бане, по охлаждению добавляют при перемешивании 50–60 мл воды, выпавший осадок растирают, затем отфильтровывают и перекристаллизовывают из 80 % этанола.

**3-(4-Бромфенил)- (9Bb), 3-(4-хлорфенил)- (9Bc), 3-(4-фторфенил)- (9Bd), 3-(4-**

гидроксифенил)- (9Вf), 3-(4-метоксифенил)- (9Вg) и 3-(4-диметиламинофенил)-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидронндазолы (9Вk) (общая методика). При нагревании растворяют 4 ммоль энгидразина **7В** в 5 мл ДМСО, добавляют 0.2 мл ледяной АсОН, затем прибавляют по каплям 4 ммоль соответствующего альдегида (или его раствор в ДМСО) и добавляют 0.8 мл пиперидина. Нагревают реакционную смесь 1.5–2 ч на кипящей водяной бане, по охлаждению прибавляют при перемешивании 50–60 мл воды, выпавший осадок растирают, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, *ХГС*, 334 (2001).
2. Н. Н. Тонких, К. В. Рыжанова, М. В. Петрова, А. Я. Страков, *ХГС*, 751 (2003).
3. Н. Н. Тонких, А. Я. Страков, М. В. Петрова, *ХГС*, 603 (2003).
4. Л. Делятицкая, А. Страков, *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 129 (2002).
5. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, *ХГС*, 962 (2000).
6. Н.-J. Teuber, R. Braun, *Chem. Ber.*, **100**, 1353 (1967).
7. И. А. Стракова, А. Я. Страков, Э. Ю. Гудринице, И. Я. Свариня, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 483 (1982).
8. Н.-J. Teuber, E. Worbs, D. Cornelius, *Chem. Ber.*, **101**, 1918 (1968).
9. G. V. Boyd, S. R. Dando, *J. Chem. Soc. (C)*, 1226 (1971).
10. A. A. Akhrem, F. A. Lakhvich., S. I. Budai, *Synthesis*, 921 (1978).
11. W. J. William, G. W. Kraatz, US Pat. 5085688; РЖХим, 90394П (1993).
12. Ch. G. Carter, D. L. Lee, W. J. Michaely, G. W. Kraatz, US Pat. 4946981; РЖХим, 220425П (1991).
13. Y.-L. Lin, Ch.-S. Wu, S.-W. Lin, D.-Y. Yang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 843 (2000).
14. И. А. Стракова, Э. Ю. Гудринице, Я. Я. Линаберг, А. Я. Страков, Д. Р. Крейцберга, *ХГС*, 520 (1970).
15. И. А. Стракова, Я. Я. Линаберг, Э. Ю. Гудринице, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 188 (1968).
16. А. Я. Страков, Ю. Б. Слиде, Д. Р. Зицане, И. А. Стракова, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 81 (1977).

Рижский технический университет  
Рига LV-1658, Латвия  
e-mail: marina@osi.lv

Поступило в редакцию 22.03.2001  
После переработки 10.09.2003