

И. Стракова, А. Страков, М. Петрова

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

2*. РЕАКЦИИ АРИЛ- И ТОЗИЛГИДРАЗОНОВ ДИМЕДОНА И 1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

В реакциях фенилгидразона, 2-хлорфенил-, 2,4-дифторфенил-, 4-нитрофенил- и 2-пиридилгидразонов димедона с бензальдегидом, 4-бром-, 4-фтор-, 4-(диметиламино)-, 4-нитробензальдегидами, 2-, 3- и 4-пиридинкарбальдегидами и 2-тиофенкарбальдегидом получены 24 новых 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазола, а в реакциях тозилгидразонов димедона и 1,3-циклогександиона с пиридин- и тиофенкарбальдегидами – 7 новых 3-пиридил- и 3-тиенил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов.

Ключевые слова: арилгидразоны и тозилгидразоны 1,3-циклогександиона, 3-арил- и 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы, замещенные бензальдегиды, пиридин- и тиофенкарбальдегиды.

В развитие работы [1] по синтезу 3-арил- и 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов в настоящей работе акцентируется внимание на варьировании арильных групп при N₍₂₎ в 2,3-диарилиндазолах и введении гетероароматических групп при C₍₃₎ в 3-арил- и 2,3-диарилиндазолах.

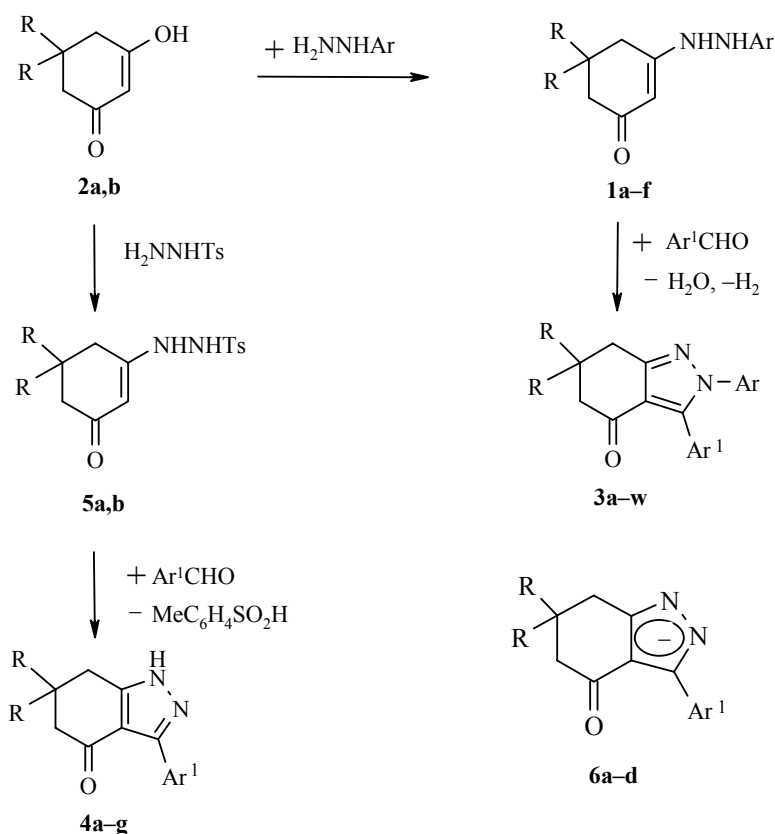
Для синтеза 2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов мы, как и в работах [1, 2], использовали реакции энгидразинов **1** с замещенными бензальдегидами, 2-, 3-, 4-пиридинкарбальдегидами и 2-тиофенкарбальдегидом.

Энгидразины **1a,b** получены по методике работы [2].

Синтез соединений **1c–e** проведен нагреванием эквимольных количеств димедона **2a** и 2-хлор-, 2,4-дифтор-, 4-нитрофенилгидразинов в уксусной кислоте, а энгидразина **1f** – нагреванием пиридилгидразина в этаноле. Сигнал протона при C₍₂₎ этих соединений поглощает в интервале 4.84–4.95 м. д., а NH-протоны характеризуются химическими сдвигами 7.77–9.07 м. д.

Реакции энгидразинов **1a–f** с альдегидами, как и в работах [1, 3], проведены нагреванием в ДМСО в присутствии ацетата пиперидина. Потери при кристаллизации сильно снижают выходы 2,3-диарилиндазолов **3a–w** (табл. 1), особенно в реакциях с участием 4-нитрофенилгидразона **1e**.

*Сообщение 1 см. [1].



1,2,5 a R = Me, **b** R = H, **1c-f** R = Me, **a,b** Ar = Ph, **c** Ar = C₆H₄Cl-2, **d** Ar = C₆H₃F₂-2,4,
e Ar = C₆H₄NO₂-4, **f** Ar = 2-C₅H₄N; **3a-d, i-w** R = Me, **e-h** R = H, **a-h** Ar = Ph,
i-m Ar = C₆H₄Cl-2, **n-o** Ar = C₆H₃F₂-2,4, **p** Ar = C₆H₄NO₂-4, **q-w** Ar = 2-C₅H₄N,
a,e,t Ar¹ = 2-C₅H₄N, **b,f,u** Ar¹ = 3-C₅H₄N, **c,g,m,v** Ar¹ = 4-C₅H₄N, **d,h,w** Ar¹ = 2-C₄H₃S,
i,n,p,q, Ar¹ = Ph, **j** Ar¹ = C₆H₄Br-4, **k,o,s** Ar¹ = C₆H₄NMe₂-4, **l** Ar¹ = C₆H₄NO₂-4,
r Ar¹ = C₆H₄F-4; **4,6a-d** R = Me, **e-g** R = H, **a** Ar¹ = 2-C₅H₄N, **b,e** Ar¹ = 3-C₅H₄N,
c,f Ar¹ = 4-C₅H₄N, **d,g** Ar¹ = 2-C₄H₃S

Полоса поглощения карбонильной группы 2,3-дизамещенных 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов **3** проявляется в области 1675–1655 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H регистрируются сигналы протонов всех структурных фрагментов индазолов **3a-w** (табл. 2).

Для синтеза незамещенных у атома азота 3-арил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов **4** мы использовали известные енгидразины **5** [1], полученные из циклогександионов **2a,b** и тозилгидразина. Их реакции с пиридин- и тиофенкарбальдегидами по методике [1] привели к 3-пиридил- и 3-тиенил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолам **4**.

ИК спектры 3-(3-пиридил)индазолов **4b,e** и 3-(4-пиридил)индазолов **4c,f** характеризуются интенсивным N⁺H поглощением в области 2800–2500 см⁻¹, что может свидетельствовать о значительном вкладе бетаиновой формы **6**. Поглощение этих соединений в районе 3300–3100 см⁻¹, в отличие от 3-(2-тиенил)индазолов (**4d,g**) и 3-фенил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов [1], малоинтенсивно. В то же время данные спектров ЯМР ¹H

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т.пл., °С	Выход, %
		C	H	N	Cl(S)		
1	2	3	4	5	6	7	8
1c	C ₁₄ H ₁₇ ClN ₂ O	<u>63.34</u>	<u>6.40</u>	<u>10.56</u>	<u>13.60</u>	216–217	83
		63.51	6.47	10.58	13.39		
1d	C ₁₄ H ₁₆ F ₂ N ₂ O	<u>63.35</u>	<u>6.09</u>	<u>10.35</u>		175–177	93
		63.14	6.06	10.52			
1e	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	<u>61.21</u>	<u>6.29</u>	<u>15.10</u>		232–233	48
		61.08	6.23	15.26			
1f	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	<u>67.31</u>	<u>7.27</u>	<u>18.00</u>		200–202	67
		67.50	7.41	18.17			
3a	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O	<u>75.48</u>	<u>6.00</u>	<u>13.11</u>		173–175	50
		75.68	6.03	13.24			
3b	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O	<u>75.55</u>	<u>5.91</u>	<u>13.03</u>		166–167	50
		75.68	6.03	13.24			
3c	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O	<u>75.79</u>	<u>5.88</u>	<u>13.08</u>		166–167	43
		75.68	6.03	13.24			
3d	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ OS	<u>70.57</u>	<u>5.55</u>	<u>8.51</u>	(9.70)	150–151	58
		70.78	5.63	8.69	(9.94)		
3e	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O	<u>74.48</u>	<u>5.10</u>	<u>14.36</u>		126–127	20
		74.72	5.23	14.52			
3f	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O	<u>74.55</u>	<u>5.03</u>	<u>14.30</u>		150–151	43
		74.72	5.23	14.52			
3g	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O	<u>74.90</u>	<u>5.08</u>	<u>14.48</u>		168–169	46
		74.72	5.23	14.52			
3h	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ OS	<u>69.15</u>	<u>4.70</u>	<u>9.33</u>	(10.60)	114–115	34
		69.36	4.79	9.52	(10.89)		
3i	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O	<u>71.67</u>	<u>5.35</u>	<u>7.79</u>	<u>9.90</u>	168–169	57
		71.89	5.46	7.98	10.10		
3j	C ₂₁ H ₁₈ BrClN ₂ O	<u>58.50</u>	<u>4.05</u>	<u>6.36</u>		178–180	47
		58.69	4.22	6.52			
3k	C ₂₃ H ₂₄ ClN ₃ O	<u>69.90</u>	<u>6.06</u>	<u>10.46</u>	<u>8.80</u>	227–229	51
		70.13	6.14	10.67	9.00		
3l	C ₂₁ H ₁₈ ClN ₃ O ₃	<u>63.53</u>	<u>4.40</u>	<u>10.70</u>	<u>8.70</u>	180–182	46
		63.72	4.58	10.62	8.96		
3m	C ₂₀ H ₁₈ ClN ₃ O	<u>68.08</u>	<u>5.11</u>	<u>11.77</u>	<u>9.90</u>	126–127	33
		68.28	5.16	11.94	10.08		
3n	C ₂₁ H ₁₈ F ₂ N ₂ O	<u>71.41</u>	<u>5.00</u>	<u>7.76</u>		125–126	56
		71.58	5.15	7.95			
3o	C ₂₃ H ₂₃ F ₂ N ₃ O	<u>69.70</u>	<u>5.75</u>	<u>10.45</u>		160–161	32
		69.86	5.86	10.63			
3p	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₃	<u>69.62</u>	<u>5.17</u>	<u>11.50</u>		172–173	48
		69.79	5.30	11.63			
3q	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O	<u>75.46</u>	<u>6.01</u>	<u>13.10</u>		175–176	42
		75.68	6.03	13.24			
3r	C ₂₀ H ₁₈ FN ₃ O	<u>71.41</u>	<u>5.50</u>	<u>12.48</u>		163–165	30
		71.62	5.41	12.53			
3s	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O	<u>73.13</u>	<u>6.60</u>	<u>15.66</u>		210–211	52
		73.30	6.71	15.54			
3t	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O	<u>71.46</u>	<u>5.59</u>	<u>17.40</u>		168–170	22
		71.68	5.70	17.60			
3u	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O	<u>71.50</u>	<u>5.71</u>	<u>17.44</u>		162–163	25
		71.68	5.70	17.60			
3v	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O	<u>71.50</u>	<u>5.60</u>	<u>17.66</u>		158–159	25
		71.68	5.70	17.60			

1	2	3	4	5	6	7	8
3w	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS	<u>66.96</u>	<u>5.21</u>	<u>12.87</u>	<u>(9.70)</u>	124–126	20
		66.85	5.30	12.99	(9.91)		
4a	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O	<u>69.60</u>	<u>6.11</u>	<u>17.23</u>		160–162	30
		69.69	6.27	17.42			
4b	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O	<u>69.47</u>	<u>6.20</u>	<u>17.50</u>		165–167	38
		69.69	6.27	17.42			
4c	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O	<u>69.79</u>	<u>6.33</u>	<u>17.40</u>		235–237	78
		69.69	6.27	17.42			
4d	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS	<u>63.21</u>	<u>5.60</u>	<u>11.42</u>	<u>(12.80)</u>	220–221	84
		63.39	5.73	11.37	(13.02)		
4e	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O	<u>67.66</u>	<u>5.22</u>	<u>19.50</u>		218–219	76
		67.59	5.20	19.71			
4f	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O	<u>67.40</u>	<u>5.07</u>	<u>19.55</u>		235	83
		67.59	5.20	19.71		(возг.)	
4g	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ OS	<u>60.45</u>	<u>4.64</u>	<u>12.68</u>	<u>(14.50)</u>	235	69
		60.53	4.62	12.83	(14.69)	(возг.)	

соединений **4b,c,e,f** не могут служить подтверждением высказанному предположению. Наблюдаемое резонансное поглощение протонов 3- и 4-пи-ридилзаместителей (табл. 2) более соответствует непротонированному пиридилу (δ 8.11–8.61), так как при протонировании по атому N указанные сигналы наблюдались бы в более слабом поле (δ 8.50–9.23 м. д.) [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord 75-IR для суспензий веществ в вазелиновом масле (область 1800–1500 см⁻¹) и гексахлорбутадиене (область 3600–2000 см⁻¹). В области 1800–1500 см⁻¹ приведены лишь карбонильные частоты. Частоты валентных колебаний связей C–N в области 3050–2800 см⁻¹ не приведены. Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе Bruker WH/90DS (90 МГц), внутренний стандарт ТМС.

В работе использованы гидразины и альдегиды фирмы "Acros".

5,5-Диметил-3-(2-хлорфенилгидразино)циклогекс-2-ен-1-он (1c) и 5,5-диметил-3-(2,4-дифторфенилгидразино)циклогекс-2-ен-1-он (1d). К 2.80 г (20 ммоль) димедона в 20 мл уксусной кислоты при перемешивании приливают смесь, приготовленную из 20 ммоль гидрохлорида соответствующего арилгидразина, 10 мл воды, 1.12 г (20 ммоль) КОН и 10 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают 30 мин на кипящей водяной бане. Через 1 сут отфильтровывают осадок енгидразина и перекристаллизовывают из 60% этанола.

5,5-Диметил-3-(4-нитрофенилгидразино)циклогекс-2-ен-1-он (1e). К раствору 1.40 г (10 ммоль) димедона в 5 мл уксусной кислоты приливают раствор 1.53 г (10 ммоль) 4-нитрофенилгидразина в 5 мл уксусной кислоты. Смесь нагревают 30 мин на кипящей водяной бане, охлаждают и приливают 5 мл воды. Осадок нитрофенилгидразона отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

5,5-Диметил-3-(2-пиридилгидразино)циклогекс-2-ен-1-он (1f). К раствору 4.20 г (30 ммоль) димедона в 20 мл этанола по каплям при перемешивании прибавляют раствор 3.27 г 2-пиридилгидразина в 20 мл этанола. Смесь при перемешивании 15 мин нагревают при 60–70 °С. К горячей смеси приливают 15 мл воды. Через 1 сут осадок продукта **1f** отфильтровывают, на фильтре промывают водным 30% этанолом и перекристаллизовывают из смеси метанол–вода, 2 : 1.

ИК и ЯМР ^1H спектры синтезированных соединений

Со- еди- нение	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)*
1	2	3
1c	1610; 3250–3210	1.04 (6H, с, 2CH_3); 2.01 (2H, с, CH_2); 2.24 (2H, с, CH_2); 4.95 (1H, с, =CH); 6.75 (2H, м, C_6H_4); 6.95–7.31 (2H, м, C_6H_4); 7.77 (1H, уш.с, NH); 8.82 (1H, уш.с, NH)
1d	1608; 3250, 3210	1.01 (6H, с, 2CH_3); 2.02 (2H, с, CH_2); 2.22 (2H, с, CH_2); 4.88 (1H, с, =CH); 7.04 (2H, м, C_6H_3); 7.51 (1H, м, C_6H_3); 8.33 (уш.с, NH); 8.75 (уш.с, NH)
1e	1610; 3240–3210	1.03 (6H, с, 2CH_3); 1.95 (2H, с, CH_2); 2.22 (2H, с, CH_2); 4.84 (1H, с, =CH); 6.71 (2H, м, $^3J = 8$, C_6H_4); 8.04 (2H, м, $^3J = 8$, C_6H_4); 8.91 (1H, уш.с, NH); 9.07 (1H, уш.с, NH)
1f	1612; 3220, 3190, 3130	0.96 (6H, с, 2CH_3); 1.93 (2H, с, CH_2); 2.20 (2H, с, CH_2); 4.93 (1H, с, =CH); 6.47 (1H, д, $^3J = 8$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 6.67 (1H, д, д, $^3J = 8$, $^3J = 5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.51 (1H, д, д, $^3J = 8$, $^3J = 5$, $^4J = 1$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.02 (1H, д, $^3J = 5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.44 (1H, уш.с, NH); 8.73 (1H, уш.с, NH)
3a	1665	1.09 (6H, с, 2CH_3); 2.37 (2H, с, CH_2); 2.80 (2H, с, CH_2); 7.21 (6H, м, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.71 (2H, м, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.40 (1H, д, т, $^3J = 5$, $^4J = 1.5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
3b	1672	1.09 (6H, с, 2CH_3); 2.35 (2H, с, CH_2); 2.80 (2H, с, CH_2); 7.16–7.31 (6H, м, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.80 (1H, д, т, $^3J = 8$, $^4J = 2$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.40 (1H, д, д, $^4J = 2$, $^4J = 1.5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.53 (1H, д, д, $^3J = 4.5$, $^4J = 1.5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
3c	1672	1.13 (6H, с, 2CH_3); 2.40 (2H, с, CH_2); 2.78 (2H, с, CH_2); 7.24 (7H, м, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.51 (2H, м, $^3J = 6$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
3d	1665	1.05 (6H, с, 2CH_3); 2.36 (2H, с, CH_2); 2.75 (2H, с, CH_2); 6.93 (1H, д, д, $^3J = 5$, $^3J = 3.5$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$); 7.27 (6H, м, C_6H_5 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$); 7.51 (1H, д, д, $^3J = 3.5$, $^4J = 1.5$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$)
3e	1670	2.09–3.05 (6H, м, 3CH_2); 7.18–7.27 (6H, м, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.46 (2H, м, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.40 (1H, м, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
3f	1674	2.02–3.05 (6H, м, 3CH_2); 7.27 (6H, м, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.71 (1H, д, т, $^3J = 8$, $^4J = 1.5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.38 (1H, д, $^4J = 1.5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 8.53 (1H, д, д, $^3J = 5$, $^4J = 1.5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
3g	1674	2.09–3.05 (6H, м, 3CH_2); 7.24 (7H, м, C_6H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.67 (2H, м, $^3J = 5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
3h	1664	2.09–2.96 (6H, м, 3CH_2); 6.91–7.49 (8H, м, C_6H_5 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$)
3i	1675	1.09 (6H, с, 2CH_3); 2.36 (2H, с, CH_2); 2.75 (2H, с, CH_2); 7.20 (9H, м, C_6H_5 , C_6H_4)
3j	1678	1.06 (6H, с, 2CH_3); 2.37 (2H, с, CH_2); 2.78 (2H, с, CH_2); 7.11–7.42 (8H, м, $2\text{C}_6\text{H}_4$)
3k	1673	1.06 (6H, с, 2CH_3); 2.33 (2H, с, CH_2); 2.73 (2H, с, CH_2); 2.82 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.46 (2H, м, $^3J = 8$, C_6H_4); 7.16 (2H, м, $^3J = 8$, C_6H_4); 7.33 (4H, м, C_6H_4)
3l	1670	1.11 (6H, с, 2CH_3); 2.37 (2H, с, CH_2); 2.81 (2H, с, CH_2); 7.37 (4H, м, C_6H_4); 7.49 (2H, м, $^3J = 8$, C_6H_4); 8.07 (2H, м, $^3J = 8$, C_6H_4)
3m	1670	1.11 (6H, с, 2CH_3); 2.42 (2H, с, CH_2); 2.80 (2H, с, CH_2); 7.20 (2H, м, $^3J = 6$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.33 (4H, м, C_6H_4); 8.49 (2H, м, $^3J = 6$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)

1	2	3
3n	1672	1.04 (6H, c, 2CH ₃); 2.36 (2H, c, CH ₂); 2.73 (2H, c, CH ₂); 6.82–7.26 (8H, м, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃)
3o	1672	1.09 (6H, c, 2CH ₃); 2.36 (2H, c, CH ₂); 2.73 (2H, c, CH ₂); 2.84 (6H, c, N(CH ₃) ₂); 6.51–7.47 (7H, м, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃)
3p	1670	1.06 (6H, c, 2CH ₃); 2.37 (2H, c, CH ₂); 2.83 (2H, c, CH ₂); 7.27 (5H, м, C ₆ H ₅); 7.29 (2H, м, ³ J = 8, C ₆ H ₄); 8.11 (2H, м, ³ J = 8, C ₆ H ₄)
3q	1670	1.13 (6H, c, 2CH ₃); 2.36 (2H, c, CH ₂); 2.82 (2H, c, CH ₂); 7.11–7.73 (8H, м, C ₆ H ₅ , C ₅ H ₄ N); 8.37 (1H, м, C ₅ H ₄ N)
3r	1668	1.07 (6H, c, 2CH ₃); 2.37 (2H, c, CH ₂); 2.78 (2H, c, CH ₂); 6.89–7.76 (7H, м, C ₆ H ₄ , C ₅ H ₄ N); 8.36 (1H, д. д, ³ J = 5, ⁴ J = 1.5, C ₅ H ₄ N)
3s	1668	1.07 (6H, c, 2CH ₃); 2.36 (2H, c, CH ₂); 2.81 (2H, c, CH ₂); 2.93 (6H, c, N(CH ₃) ₂); 6.56 (2H, м, ³ J = 8, C ₆ H ₄); 7.10–7.25 (4H, м, C ₆ H ₄ , C ₅ H ₄ N); 7.58 (1H, д. т, ³ J = 8, ⁴ J = 2, C ₅ H ₄ N); 8.54 (1H, д. т, ³ J = 5, ⁴ J = 2, C ₅ H ₄ N)
3t	1674	1.03 (6H, c, 2CH ₃); 2.36 (2H, c, CH ₂); 2.81 (2H, c, CH ₂); 7.16–8.31 (8H, м, 2C ₅ H ₄ N)
3u	1672	1.09 (6H, c, 2CH ₃); 2.38 (2H, c, CH ₂); 2.81 (2H, c, CH ₂); 7.13–8.53 (8H, м, 2C ₅ H ₄ N)
3v	1669	1.04 (6H, c, 2CH ₃); 2.38 (2H, c, CH ₂); 2.81 (2H, c, CH ₂); 7.24–7.82 (5H, м, 2C ₅ H ₄ N); 8.28 (1H, м, C ₅ H ₄ N); 8.53 (2H, м, C ₅ H ₄ N)
3w	1665	1.09 (6H, c, 2CH ₃); 2.38 (2H, c, CH ₂); 2.76 (2H, c, CH ₂); 6.97–7.80 (6H, м, C ₅ H ₄ N, C ₄ H ₃ S); 8.40 (1H, м, C ₅ H ₄ N)
4a	1626; 3150–3050	1.03 (6H, c, 2CH ₃); 2.42 (2H, c, CH ₂); 2.81 (2H, c, CH ₂); 7.27–9.08 (4H, м, C ₅ H ₄ N); 12.28 (1H, уш. с, NH)
4b	1630; 3140–3050	1.03 (6H, c, 2CH ₃); 2.36 (2H, c, CH ₂); 2.67 (2H, c, CH ₂); 7.31 (1H, д. д, ³ J = 5, ³ J = 8, C ₅ H ₄ N); 8.57 (2H, м, C ₅ H ₄ N); 9.27 (1H, д, ⁴ J = 2, C ₅ H ₄ N); 12.56 (1H, уш. с, NH)
4c	1630; 3150–3050	0.97 (6H, c, 2CH ₃); 2.33 (2H, c, CH ₂); 2.72 (2H, c, CH ₂); 8.11 (2H, м, ³ J = 5, C ₅ H ₄ N); 8.67 (2H, м, ³ J = 5, C ₅ H ₄ N); 10.82 (1H, уш. с, NH)
4d	1635; 3110–3050	0.97 (6H, c, 2CH ₃); 2.31 (2H, c, CH ₂); 2.67 (2H, c, CH ₂); 7.11 (1H, д. д, ³ J = 3.8, ³ J = 5, C ₄ H ₃ S); 7.44 (1H, д. д, ³ J = 5, ⁴ J = 1, C ₄ H ₃ S); 8.31 (1H, д. д, ³ J = 3.8, ⁴ J = 1, C ₄ H ₃ S); 13.25 (1H, уш. с, NH)
4e	1628; 3140–3050	2.01–2.92 (6H, м, 3CH ₂); 7.31 (1H, д. т, ³ J = 8, ⁴ J = 1.5, C ₅ H ₄ N); 7.42 (1H, д. д, ³ J = 5, ³ J = 8, C ₅ H ₄ N); 8.56 (1H, д. д, ³ J = 5, ⁴ J = 1.5, C ₅ H ₄ N); 9.14 (1H, д, ⁴ J = 1.5, C ₅ H ₄ N); 13.50 (1H, уш. с, NH)
4f	1630; 3150–3050	2.11–2.89 (6H, м, 3CH ₂); 8.11 (2H, м, ³ J = 5, C ₅ H ₄ N); 8.61 (2H, м, ³ J = 5, C ₅ H ₄ N); 13.20 (1H, уш. с, NH)
4g	1630; 3150–3050	1.97–2.89 (6H, м, 3CH ₂); 7.08 (1H, д. д, ³ J = 4, ³ J = 5, C ₄ H ₃ S); 7.50 (1H, д. д, ³ J = 5, ⁴ J = 1.5, C ₄ H ₃ S); 8.31 (1H, д. д, ³ J = 4, ⁴ J = 1.5, C ₄ H ₃ S); 13.25 (1H, уш. с, NH)

*Спектры снимали в CDCl₃ (соединения **3a–w**, **4a,b,f**) и DMSO-d₆ (соединения **1 c–f**, **4c–e**, **g**).

2,3-Диарил-6,6-диметил-4-оксо- и **2,3-диарил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы 3a-w**. К раствору 4 ммоль энгидразина **1** в 5 мл ДМСО прибавляют 0.2 мл ледяной АсОН, 0.4 мл пиперидина и 4 ммоль соответствующего альдегида (или раствор в ДМСО). Смесь 2 ч нагревают на кипящей водяной бане, охлаждают и выливают в 50 мл воды. Осадок индазола **3** отфильтровывают, тщательно промывают на фильтре водой и перекристаллизовывают **3a-d,h,n-p** из этанола, **3e-g,i-m,q-s** – из 50–60 % этанола, **3t-w** – из смеси бензол–гексан, 1 : 5.

3-Арил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы 4a-g. К раствору 4 ммоль тозилгидразона **5** в 5 мл ДМСО прибавляют 0.2 мл ледяной АсОН, 0.4 мл пиперидина, 4 ммоль соответствующего альдегида (или раствор в ДМСО). Смесь нагревают 2 ч на кипящей водяной бане, охлаждают и выливают в 50 мл воды. Осадок индазола **4** отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 1:5 (**4a,b**) и из этанола (**4c-g**).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Стракова, А. Страков, М. Петрова, *XTC*, 1662 (2005).
2. Н.-J. Teuber, E. Worbs, D. Cornelius., *Chem. Ber.*, **101**, 3918 (1968).
3. Н.-J. Teuber, R. Braun, *Chem. Ber.*, **100**, 1353 (1967).
4. P. Clere, S. Simon. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, H275 (1989).

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия
e-mail: marina@osi.lv

Поступило в редакцию 19.03.2002