

И. Стракова, А. Страков, М. Петрова

**СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ  
1-[3,5-ДИ(ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-, 1-(2,4-ДИФТОРФЕНИЛ)-  
И 3-МЕТИЛ-1-(2-ПИРИДИЛ)-5-ФОРМИЛ-4-ХЛОР-6,7-ДИГИДРО-  
ИНДАЗОЛОВ**

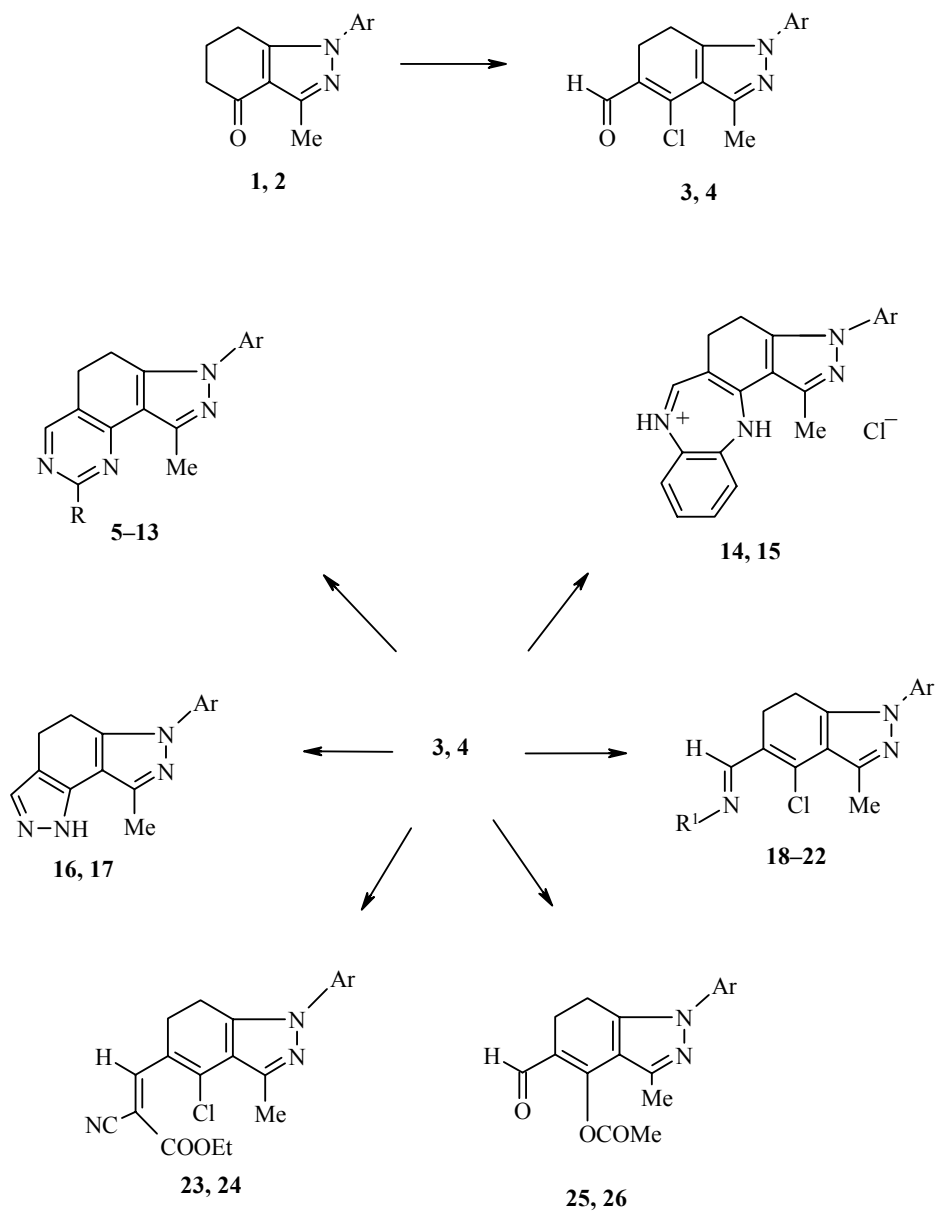
Формилированием по Вильсмайеру 1-[3,5-ди(трифторметил)фенил]- и 1-(2,4-дифторфенил)-3-метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов получены соответствующие 1-арил-3-метил-5-формил-4-хлор-6,7-дигидроиндазолы, взаимодействием которых с амидинами, *o*-фенилендиамином, гидразином и гидроксиламином синтезирован ряд аннелированных по положениям 4, 5 производных 1-арил-3-метил-6,6-дигидроиндазолов. Взаимодействие 3-метил-1-(2-пиридил)-5-формил-4-хлор-6,7-дигидроиндазола с замещенными анилинами в зависимости от молярных соотношений реагентов и нуклеофильности аминов приводит к 5-ариламинометил-4-оксо- или 5-ариламинометил-4-арилимино-3-метил-1-(2-пиридил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазолам.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -ариламиновинилкетоны,  $\beta$ -ариламиновиниларилимины, 4,5-дигидро-7Н-бензо[*b*]индазоло[4,5-*e*][1,4]дiazепины, 4,5-дигидро-1Н-пиразоло[3,4-*e*]индазолы, 3,8-замещенные 4,5-дигидропиразоло[5,4-*h*]хиназолины,  $\beta$ -хлорвинилальдегиды.

Модифицирование гидрированных по карбоциклу индазолов проводится, главным образом, с целью поиска биологически активных соединений [1–6]. В продолжение наших исследований в этом направлении [7–11] в настоящей работе синтезирован ряд новых соединений указанной группы. Так, формилирование 1-[3,5-ди(трифторметил)фенил]- (**1**) и 1-(2,4-дифторфенил)-3-метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазола (**2**) по Вильсмайеру (методику см. в работе [7]) привело к соответствующим  $\beta$ -хлорвинилальдегидам **3** (выход 75%) и **4** (выход 86%).

Исходный индазол **1** описан в работе [10], а индазол **2** синтезирован впервые из 2-ацетил-1,3-циклогександиона и 2,4-дифторфенилгидразина. Строение продуктов **3** и **4** подтверждается спектральными данными (табл. 1). В ИК спектрах соединений **3** и **4** полоса карбонильной группы наблюдается при 1653 и 1659  $\text{см}^{-1}$ , а сигнал протона альдегидной группы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  – при 10.40 и 10.20 м. д. соответственно. Кипячением альдегидов **3**, **4** с карбонатом гуанидина, гидрохлоридами бензамидина, 4-пиридилкарбамина, 5-трифторметил-2-пиридилкарбамина, гидробромидами 1-пирролидил- и 4-морфолилкарбаминов в этаноле в присутствии этилата натрия или КОН (в случаях карбаминов пирролидина и морфолина) получены соответствующие 3,8-дизамещенные 1-метил-4,5-дигидропиразоло[5,4-*h*]хиназолины **5–13**.

Кратковременное кипячение альдегидов **3** и **4** с *o*-фенилендиамином в этаноле в присутствии конц. HCl привело к гидрохлоридам соответствующих 3-замещенных 1-метил-4,5-дигидро-7Н-бензо[*b*]индазоло[4,5-*e*][1,4]-дiazепинов **14**, **15**, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  которых сигнал протона группы  $\text{N}^+\text{H}$  наблюдается при 9.50 и 10.32, 9.36 и 10.30 м. д. соответственно.



**1, 3, 5-9, 14, 16, 18, 19, 23, 25** Ar = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; **2, 4, 10-13, 15, 17, 20-22, 24, 26**  
 Ar = 2,4-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; **5, 10** R = NH<sub>2</sub>; **6, 12** R = 4-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N; **7** R = 4-CF<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N-2; **8, 13** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N;  
**11** R = Ph; **9** R = O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N; **18, 20** R<sup>1</sup> = OH; **19, 21** R<sup>1</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH;  
**22** R<sup>1</sup> = EtOOCNH

Кипячением альдегидов **3** и **4** с гидрохлоридом гидразина в присутствии карбоната калия в этаноле (3 ч) получены, соответственно, 6-замещенные 4,5-дигидро-1H-пиразоло[3,4-*e*]индазолы **16** и **17**, кипячением с гидрохлоридом гидросиламина в пиридине – оксимы **18** и **20**, с 3,5-ди(трифторметил)фенилгидразином в этаноле – гидразоны **19** и **21**, а кипячением альдегида **4** с карбэтоксигидразином – гидразон **22**.

При взаимодействии альдегидов **3** и **4** с этиловым эфиром циануксусной кислоты в абсолютном этаноле в присутствии диэтиламина при 20 °С образовались соответствующие 1-замещенные 3-метил-4-хлор-5-(2-циано-2-этоксикарбонилэтилен)-6,7-дигидроиндазолы **23** и **24**. Сложноэфирные группы C=O этих соединений характеризуются частотой 1713 и 1717 см<sup>-1</sup>, соответственно, группа CN – 2220 см<sup>-1</sup>, сигнал этенильного протона находится при 8.58 м. д.

Кипячением альдегидов **3** и **4** в уксусном ангидриде получены 4-ацетоксипроизводные **25** и **26**, частоты карбонильных функций которых, соответственно, 1777 и 1681, 1775 и 1685 см<sup>-1</sup>.

В развитие исследований 3-метил-1-(2-пиридил)-4-хлор-5-формил-6,7-дигидроиндазола (**27**) [7, 8] в настоящей работе изучены реакции с производными анилина различной нуклеофильности **28a–l**.

В реакциях с анилинами пониженной основности **28a–h** ( $pK_{\text{BH}^+} < 3.5$ ), проведенных как при эквимольных количествах реагентов, так и с избытком амина, получены соответствующие 5-ариламинометил-3-метил-4-оксо-1-(2-пиридил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы **29a–h**. В условиях реакции выделившееся при реакции формильной функциональной группы с амином эквимольное количество воды достаточно для гидролиза связи C<sub>(4)</sub>–Cl.

При двукратном избытке более нуклеофильных аминов **28i–l** по отношению к индазолу **27** образовались гидрохлориды 4-арилимино-5-ариламинометил-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов **30i–l**. Взаимодействие соединения **27** с аминами **28a,b** в молярном соотношении 1 : 2 также привело к соответствующим гидрохлоридам **30a,b**. Обработка суспензий гидрохлоридов **30a,b,i–l** в этаноле 10% водным раствором NaHCO<sub>3</sub> привела к 4-ариламино-5-ариламинометил-4,5,6,7-тетрагидроиндазолам **31a,b,i–l**.

Характеристические частоты карбонильной группы кетонов **29** находятся в области 1665–1646, валентные колебания связи NH – в области 3300–2800 см<sup>-1</sup>. Последние в ИК спектрах оснований **31** малоинтенсивны и четко выявить их затруднительно. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **31** протон группы NH имеет химический сдвиг 9–13 м. д., что подтверждает наличие H-хелатного цикла, стабилизированного ВМВС. Протоны групп N<sup>+</sup>–H гидрохлоридов **30** также характеризуются низкочастотными химическими сдвигами (11–12 м. д.) (табл. 2).

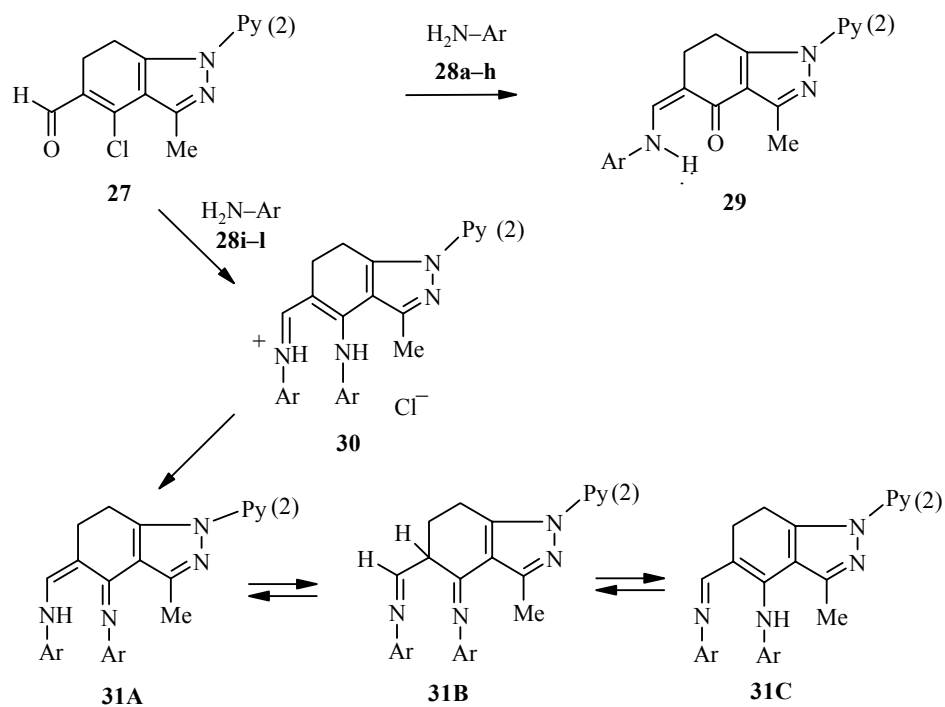
Некоторые из синтезированных ариламинометилкетонов **29** (**29c,d,e**) представляют собой смесь изомеров относительно двойной связи C<sub>(5)</sub>=CHNH– с соответствующими спектральными характеристиками.

Для соединений **31** возможно существование таутомерных форм **31A–C**.

Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  убедительно свидетельствуют об отсутствии формы **31B** из-за наличия в них сигналов протонов NH. Преобладание формы **31A** подтверждено лишь для соединения **31a**, так как в спектре последнего имеются сигналы протонов фрагмента  $=\text{CH}-\text{NH}-$  с характерной КССВ ( $^3J_{\text{CHNH}} = 9.5$  Гц).

В спектрах остальных соединений **31b,i-l** сигналы протонов групп  $=\text{CH}-$  и NH представляют собой уширенные синглеты, что может быть результатом как таутомерных превращений **31A**  $\rightleftharpoons$  **31C**, так и заторможенного вращения вокруг связи  $\text{C}_{(5)}-\text{N}$  (**31A**). Замена 4-карбонильной группы (соединения **29**) арилиминной (соединения **31**) сопровождается значительным сильнополюсным сдвигом сигнала протонов 3-метильной группы ( $\Delta\delta > 1$  м. д.), что обусловлено анизотропным влиянием ароматического заместителя.

Схема 2



**28-31 a** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-2; **b** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-3; **c** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-2; **d** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOMe-2;  
**e** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>-2,4,6; **f** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-2,4,6; **g** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-3; **h** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-4; **i** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**j** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4; **k** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4; **l** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	Н	Cl (Br)		
1	2	3	4	5	6	7	8
2	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	<u>64.02</u>	<u>4.55</u>	<u>10.53</u>		88–89	72
		64.11	4.61	10.69			
3	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	<u>50.01</u>	<u>2.66</u>	<u>6.69</u>	<u>8.50</u>	117–118	75
		49.95	2.71	6.85	8.67		
4	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	<u>58.30</u>	<u>3.50</u>	<u>8.99</u>	<u>11.40</u>	139–141	86
		58.35	3.59	9.07	11.48		
5	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	<u>52.13</u>	<u>3.20</u>	<u>16.82</u>		191–192	61
		52.30	3.17	16.95			
6	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	<u>58.04</u>	<u>3.03</u>	<u>14.60</u>		235–237	66
		58.11	3.18	14.73			
7	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> F <sub>9</sub> N <sub>5</sub>	<u>52.92</u>	<u>2.55</u>	<u>12.92</u>		247–249	48
		53.05	2.60	12.89			
8	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	<u>56.40</u>	<u>4.06</u>	<u>15.09</u>		207–209	51
		56.53	4.10	14.99			
9	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O	<u>54.49</u>	<u>3.82</u>	<u>14.52</u>		225–226	43
		54.66	3.96	14.49			
10	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	<u>61.11</u>	<u>4.25</u>	<u>22.43</u>		232–234	57
		61.33	4.18	22.36			
11	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>70.42</u>	<u>4.22</u>	<u>15.14</u>		120–121	63
		70.58	4.31	14.97			
12	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	<u>67.02</u>	<u>4.09</u>	<u>18.55</u>		238–239	62
		67.18	4.03	18.66			
13	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	<u>65.30</u>	<u>5.10</u>	<u>18.97</u>		133–134	50
		65.38	5.21	19.06			
14	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	<u>55.20</u>	<u>3.34</u>	<u>11.11</u>	<u>6.90</u>	315–320	79
		55.37	3.44	11.23	7.11		
15	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>63.09</u>	<u>4.20</u>	<u>14.13</u>	<u>8.70</u>	310–314	66
		63.24	4.30	14.05	8.89		
16	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	<u>52.65</u>	<u>3.01</u>	<u>14.40</u>		171–172	49
		52.85	3.13	14.50			
17	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>62.77</u>	<u>4.19</u>	<u>19.42</u>		218–220	53
		62.93	4.23	19.57			
18	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	<u>48.07</u>	<u>2.80</u>	<u>9.79</u>	<u>8.20</u>	225–226	83
		48.18	2.86	9.92	8.37		
19	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	<u>47.40</u>	<u>2.31</u>	<u>8.70</u>	<u>5.40</u>	225–226	88
		47.30	2.38	8.83	5.58		
20	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>55.49</u>	<u>3.62</u>	<u>13.03</u>	<u>10.80</u>	200–202	80
		55.65	3.74	12.98	10.95		
21	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	<u>51.52</u>	<u>2.70</u>	<u>10.41</u>	<u>6.50</u>	192–193	85
		51.65	2.83	10.48	6.63		
22	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>54.58</u>	<u>4.25</u>	<u>14.08</u>	<u>8.80</u>	155–156	77
		54.76	4.34	14.19	8.98		

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
23	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>52.30</u>	<u>3.08</u>	<u>8.20</u>	<u>7.00</u>	163–164	69

		52.44	3.20	8.34	7.04		
<b>24</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>59.33</u> 59.48	<u>4.04</u> 3.99	<u>10.30</u> 10.41	<u>8.60</u> 8.78	163–164	66
<b>25</b>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>52.61</u> 52.79	<u>3.20</u> 3.26	<u>6.33</u> 6.48		160–161	70
<b>26</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>61.30</u> 61.44	<u>4.14</u> 4.25	<u>8.35</u> 8.43		152–153	77
<b>29a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O	<u>65.93</u> 65.84	<u>4.81</u> 4.70	<u>15.23</u> 15.35	<u>9.50</u> 9.72	152–153	66
<b>29b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	<u>63.10</u> 63.31	<u>4.22</u> 4.30	<u>14.14</u> 14.06		174–175	50
<b>29c</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>67.10</u> 67.37	<u>4.90</u> 4.85	<u>14.73</u> 14.96		269–271	75
<b>29d</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>67.86</u> 68.03	<u>5.16</u> 5.19	<u>14.42</u> 14.42		138–140	64
<b>29e</b>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	<u>42.14</u> 42.36	<u>2.70</u> 2.67	<u>10.02</u> 9.88	<u>42.40</u> 42.27	222–224	46
<b>29f</b>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	<u>55.55</u> 55.39	<u>3.40</u> 3.49	<u>12.70</u> 12.92	<u>24.30</u> 24.52	195–197	62
<b>29g</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>64.16</u> 63.99	<u>4.51</u> 4.57	<u>18.66</u> 18.66		256–259	94
<b>29h</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>63.77</u> 63.99	<u>4.50</u> 4.57	<u>18.71</u> 18.66		271–273	67
<b>30a</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	<u>61.01</u> 61.13	<u>4.14</u> 4.34	<u>13.50</u> 13.71	<u>20.60</u> 20.82	195–205	47
<b>30b</b>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	<u>58.16</u> 58.19	<u>3.82</u> 3.83	<u>12.12</u> 12.12		230–235	40
<b>30i</b>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>5</sub>	<u>70.70</u> 70.66	<u>5.51</u> 5.47	<u>15.78</u> 15.84	<u>8.20</u> 8.02	207–210	95
<b>30j</b>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>67.05</u> 66.99	<u>5.61</u> 5.62	<u>14.03</u> 13.95	<u>7.10</u> 7.06	235–240	90
<b>30k</b>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>5</sub>	<u>71.35</u> 71.55	<u>5.93</u> 6.00	<u>14.90</u> 14.90	<u>7.60</u> 7.54	235–240	75
<b>30l</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> ClN <sub>5</sub>	<u>51.94</u> 52.07	<u>3.58</u> 3.70	<u>11.58</u> 11.68		226–230	83
<b>31a</b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	<u>65.60</u> 65.83	<u>4.41</u> 4.46	<u>14.58</u> 14.76	<u>15.20</u> 14.95	161–162	78
<b>31b</b>	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	<u>61.91</u> 62.11	<u>3.90</u> 3.91	<u>12.81</u> 12.93		145–147	71
<b>31i</b>	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub>	<u>77.17</u> 77.01	<u>5.70</u> 5.72	<u>17.13</u> 17.27		133–135	78
<b>31j</b>	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.02</u> 72.24	<u>5.78</u> 5.84	<u>14.95</u> 15.04		209–210	98
<b>31k</b>	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub>	<u>77.40</u> 77.57	<u>6.11</u> 6.28	<u>16.03</u> 16.15		133–135	99
<b>31l</b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	<u>55.44</u> 55.44	<u>3.64</u> 3.76	<u>12.37</u> 12.43	<u>28.10</u> 28.37	198–200	79

Т а б л и ц а 2

ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ (C=O, NH, OH)	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. (KCCB, J, Гц)
1	2	3
2	1667	$\text{CDCl}_3$ , 2.14 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 2.47 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 2.51 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.74 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 7.03 (2H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.47 (1H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
3	1653	$\text{CDCl}_3$ , 2.58 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.85 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 7.90 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.93 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 10.40 (1H, с, $\text{CHO}$ )
4	1659	$\text{CDCl}_3$ , 2.50 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.72 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 6.89–7.54 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 10.20 (1H, с, $\text{CHO}$ )
5	3480, 3290, 3160–3100	$\text{CDCl}_3$ , 2.63 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.94 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 5.09 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 7.81 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.98 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.03 (1H, с, H-6)
6	1622	$\text{DMCO-d}_6$ , 2.74 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.13 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 8.27 (5H, м, $3\text{H}_{\text{Ar}}$ , $2\text{H}_{\text{mp}}$ ); 8.76 (3H, м, $2\text{H}_{\text{mp}}$ , H-6)
7		$\text{DMCO-d}_6$ , 2.67 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.28 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 8.26–9.21 (7H, м, $3\text{H}_{\text{Ar}}$ , $3\text{H}_{\text{mp}}$ , H-6)
8		$\text{CDCl}_3$ , 2.01 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 2.72 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.96 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 3.63 (4H, центр м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 7.85 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.98 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.12 (1H, с, H-6)
9		$\text{CDCl}_3$ , 2.67 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.96 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 3.81 (8H, центр м, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 7.92 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.00 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.16 (1H, с, H-6)
10	3400, 3300, 3150–3100	$\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ , 2.61 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.78 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 5.05 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 7.01 (2H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.49 (1H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.05 (1H, с, H-6)
11		$\text{CDCl}_3$ , 2.85 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.92 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 7.01 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.52 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.56 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.45 (1H, с, H-6); 8.46 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
12		$\text{CDCl}_3$ , 2.78 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.94 (4H, уш. с, $2\text{CH}_2$ ); 7.05 (2H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.61 (1H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.34 (2H, м, $^3J = 6.0$ , $\text{H}_{\text{mp}}$ ); 8.54 (1H, с, H-6); 8.74 (2H, м, $^3J = 6.0$ , $\text{H}_{\text{mp}}$ )
13		$\text{CDCl}_3$ , 1.98 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 2.67 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.81 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 3.64 (4H, центр м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 7.01 (2H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.52 (1H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.07 (1H, с, H-6)
14	2850–2750	$\text{DMCO-d}_6$ , 2.45 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 2.58 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.89 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 6.69 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 6.85 (1H, д, $^3J = 8.0$ , H-6); 7.01 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.22 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 9.50 (1H, уш. с, NH); 10.32 (1H, уш. д, $^3J = 8.0$ , NH)
15	2850–2750	$\text{DMCO-d}_6$ , 2.61 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.45 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 6.72–7.74 (8H, м, $2\text{H}_{\text{Ar}}$ , H-6); 9.36 (1H, уш. с, NH); 10.30 (1H, д, $^3J = 8.0$ , NH)
16	3200, 3120	$\text{CDCl}_3$ , 2.58 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.01 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 7.38 (1H, с, H-6); 7.81 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.01 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 10.20 (1H, уш. с, NH)
17	3200, 3100	$\text{CDCl}_3$ , 2.53 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.77 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 6.97 (2H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.28 (1H, с, H-3); 7.46 (1H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 11.67 (1H, уш. с, NH)
18	3280–3160	$\text{CDCl}_3$ , 2.54 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.98 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 7.85 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.96 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.34 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}-$ ); 10.81 (1H, с, OH)
19		$\text{CDCl}_3$ , 2.53 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.01 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 7.21 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.49 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.83 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.98 (2H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.16 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}-$ ); 10.20 (1H, уш. с, NH)
20	3330–3200	$\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ , 2.49 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.76 (4H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.03 (2H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.49 (1H, центр м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.38 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$ ); 10.34 (1H, уш. с, OH)
21		$\text{CDCl}_3$ , 2.52 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.89 (4H, центр м, $2\text{CH}_2$ ); 6.81–7.35 (6H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.07 (2H, уш. с, NH, $\text{N}=\text{CH}-$ )

Продолжение таблицы 2

1	2	3
22	1722	$\text{CDCl}_3$ , 1.27 (3H, т, $^3J = 7.0$ , $\text{CH}_3$ ); 2.52 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.65–3.01 (4H, м,

		2CH <sub>2</sub> ); 4.29 (2H, κ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>2</sub> ); 6.96 (2H, центр м, H <sub>Ar</sub> ); 7.63 (1H, центр м, H <sub>Ar</sub> ); 8.07 (1H, уш. с, N=CH-); 8.09 (1H, уш. с, NH)
23	1713; 2220	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.36 (3H, τ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>3</sub> ); 2.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.21 (4H, центр м, 2CH <sub>2</sub> ); 4.34 (2H, κ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>2</sub> ); 7.92 (1H, уш. с, H <sub>Ar</sub> ); 7.95 (2H, уш. с, H <sub>Ar</sub> ); 8.58 (1H, с, =CH-)
24	1717; 2220	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.35 (3H, τ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>3</sub> ); 2.55 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.79 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>2</sub> ); 3.22 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>2</sub> ); 4.35 (2H, κ, <sup>3</sup> J = 7.0, CH <sub>2</sub> ); 7.02 (2H, центр м, H <sub>Ar</sub> ); 7.48 (1H, центр м, H <sub>Ar</sub> ); 8.58 (1H, с, =CH-)
25	1777; 3100	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 2.25 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.58 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.03 (4H, центр м, 2CH <sub>2</sub> ); 7.89 (1H, уш. с, H <sub>Ar</sub> ); 7.96 (2H, уш. с, H <sub>Ar</sub> ); 8.27 (1H, с, CHO)
26	1775, 1685	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 2.23 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.52 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.85 (4H, центр м, 2CH <sub>2</sub> ); 7.02 (2H, центр м, H <sub>Ar</sub> ); 7.47 (1H, центр м, H <sub>Ar</sub> ); 8.25 (1H, с, CHO)
29a	1655; 3200–2800	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 2.53 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.78 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.41 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 6.98 (1H, д, τ, <sup>3</sup> J = 8, <sup>4</sup> J = 1.5, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.25–8.09 (7H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.52 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 11.65 (1H, д, <sup>3</sup> J = 13.5, NH)
29b	1658; 3200–2800	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 2.61 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.79 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.46 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 7.13–7.98 (8H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.42 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 11.49 (1H, д, <sup>3</sup> J = 11.4, NH)
29c	1680, 1656; 3200–2900	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 2.50 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.82 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.45 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 7.08–8.05 (8H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.45 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 10.65 и 12.58 (1H, д, <sup>3</sup> J = 13, NH); 13.2 (1H, уш. с, COOH)
29d	1716, 1665; 3300–3200	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 2.61 и 2.67 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.80 и 2.95 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.45 и 3.58 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.92 и 4.01 (3H, с, COOCH <sub>3</sub> ); 6.93 (1H, τ, <sup>3</sup> J = 7, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.22–8.40 (8H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 10.61 и 12.95 (1H, д, <sup>3</sup> J = 13, NH)
29e	1646; 3200–2800	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 2.63 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.72 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.46 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 7.06 (1H, д, <sup>3</sup> J = 11, =CH-); 7.20 (1H, м, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 7.49 (2H, с, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ); 7.81 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4, <sup>4</sup> J = 1.7, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 7.93 (1H, д, τ, <sup>3</sup> J = 8.4, <sup>4,5</sup> J = 1, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.42 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 11.40 (1H, д, <sup>3</sup> J = 11, NH)
29f	1650; 3200–2800	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 2.52 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.81 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.43 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 7.29–8.09 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.50 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 9.07 и 11.21 (1H, д, <sup>3</sup> J = 13, NH)
29g	1656; 3100	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 2.51 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.94 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.47 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 7.43–8.14 (8H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.54 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 9.27 (1H, д, <sup>3</sup> J = 13, NH)
29h	1656; 3200–2800	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 2.50 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.98 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.46 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 7.31–8.20 (8H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.51 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 9.56 и 11.43 (1H, д, <sup>3</sup> J = 13, NH)
30a	3000–2750	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 1.35 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.75 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.68 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 6.87–8.02 (12H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.72 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.62 (1H, д, <sup>3</sup> J = 10, NH); 12.80 (1H, уш. с, NH)
30b	3000–2800	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 1.45 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.95 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.22 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 7.44–8.21 (11H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.60 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 9.15 (1H, уш. с, =CH-); 11.30 (1H, уш. с, NH); 12.25 (1H, уш. с, NH)
30i	1634; 3000–2750	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.45 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.56 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.27 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 6.78–7.35 (9H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 7.87 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.46 (1H, д, τ, <sup>3</sup> J = 4.9, <sup>4</sup> J = 1.4, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.97 (1H, д, <sup>3</sup> J = 14.3, =CH-); 11.62 (1H, д, <sup>3</sup> J = 14.3, NH); 11.75 (1H, уш. с, NH)
30j	1632; 3000–2750	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.49 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.54 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.22 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.48 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.76 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.61 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 6.80 (2H, м, <sup>3</sup> J = 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.26 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 7.84 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.45 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.81 (1H, д, <sup>3</sup> J = 16, =CH-); 11.50 (1H, уш. с, NH); 11.53 (1H, д, <sup>3</sup> J = 16, NH)

Окончание таблицы 2

1	2	3
30k	1632; 3000–2750	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 1.43 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.36 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 2.84 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 3.43 (2H, τ, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 7.21–8.07 (11H, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N); 8.58 (1H, м, <sup>3</sup> J =



		4.8, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.82 (1H, уш. с, =CH-); 11.14 (1H, уш. с, NH); 11.39 (1H, уш. с, NH)
<b>30l</b>	1632; 3000–2750	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 1.53 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.84 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.22 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 6.85 (1H, м, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 7.22–8.11 (10H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.58 (1H, м, <sup>3</sup> J = 4.8, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.89 (1H, уш. с, =CH-); 11.31 (1H, уш. с, NH); 11.64 (1H, уш. с, NH)
<b>31a</b>	1646	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 1.31 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.63 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.50 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 6.78–7.99 (12H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.51 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.27 (1H, д, <sup>3</sup> J = 9.5, NH)
<b>31b</b>	1644	<b>DMCO-d<sub>6</sub></b> . 1.45 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.56 (2H, т, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.43 (2H, т, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 7.27–7.81 (12H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.42 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.16 (1H, уш. с, NH)
<b>31i</b>	1648	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.49 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.58 (2H, т, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 3.36 (2H, т, <sup>3</sup> J = 7, CH <sub>2</sub> ); 6.36–7.85 (14H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.43 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.16 (1H, уш. с, NH)
<b>31j</b>	1646	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.63 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.58 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.34 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.72 (6H, м, 2 OCH <sub>3</sub> ); 6.74–7.21 (9H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 7.87 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.43 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.23 (1H, уш. с, NH)
<b>31k</b>	1646	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.54 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.28 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 2.59 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 3.37 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.5, CH <sub>2</sub> ); 6.86–7.20 (9H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 7.83 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 8.42 (1H, д. д. д, <sup>3</sup> J = 4.8, <sup>4</sup> J = 1.7, <sup>5</sup> J = 0.9, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.25 (1H, уш. с, NH)
<b>31l</b>	1648	<b>CDCl<sub>3</sub></b> . 1.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.58 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3.38 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 6.84–7.86 (12H, м, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N, =CH-); 8.44 (1H, м, <sup>3</sup> J = 5, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N); 12.25 (1H, уш. с, NH)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Specord IR-75 для суспензий веществ в вазелиновом масле (область 1800–1500 см<sup>-1</sup>) и гексахлорбутadiене (область 3600–2000 см<sup>-1</sup>). Частоты валентных колебаний связей C–N в районе 3050–2800 см<sup>-1</sup> не приведены. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц) и Varian-Mercury BV (200 МГц) в CDCl<sub>3</sub> и DMCO-d<sub>6</sub>. Внутренний стандарт TMS.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, данные ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектров – в табл. 2.

В работе использовались амидины и гидразины фирм Acros и Maybridge.

**1-(2,4-Дифторфенил)-3-метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазол (2)**. К горячему раствору 2.46 г (16 ммоль) 2-ацетил-1,3-циклогександиона в 15 мл этанола приливают доведенную до кипения смесь 2.88 г (16 ммоль) гидрохлорида 2,4-дифторфенилгидразина в 15 мл воды и 0.9 г КОН в 15 мл этанола. Реакционную массу кипятят 30 мин, добавляют 0.5 мл конц. HCl, кипятят еще 2 ч. Затем без охлаждения приливают 50 мл воды и выдерживают 1 сут в холодильнике. Осадок продукта **2** отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% этанола.

**1-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (3) и 1-(2,4-дифторфенил)-3-метил-5-формил-4-хлор-6,7-дигидроиндазол (4)**. К раствору 4.0 ммоль 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазола **1** или **2** в 4 мл ДМФА при перемешивании приливают раствор 1.1 мл (12.0 ммоль) хлороксида фосфора в 4 мл ДМФА. Смесь выдерживают 1 ч на кипящей водяной бане, затем охлаждают, выливают на лед, осадок соединений **3** или **4** отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

**3-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (5) и 3-(2,4-дифторфенил)-8-амино-1-метил-4,5-дигидропиразоло[5,4-*h*]хиназолин (10)**. В течение 10 ч кипятят 20 ммоль хлоральдегида **3** или **4** и 2.5 ммоль карбоната гуанидина в растворе этилата натрия, приготовленного из 10 ммоль натрия и 15 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь охлаждают, разбавляют 20 мл воды, осадок соединения **5** или **10** перекристаллизовывают из этанола.

**3-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]-8-(4-пиридил)- (6), 3-[3,5-ди(трифторметил)фенил]-8-(4-трифторметил-2-пиридил)- (7), 3-(2,4-дифторфенил)-8-фенил- (11) и 3-(2,4-дифторфенил)-8-(4-пиридил)-1-метил-4,5-дигидропиразоло[5,4-*h*]хиназолин (12)**. В те-

чение 11 ч кипятят 2.0 ммоль хлоральдегида **3** или **4** с эквимолярным количеством гидрохлорида соответствующего амидина в растворе этилата натрия, приготовленном из 4 ммоль натрия и 30 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь охлаждают, разбавляют 50 мл воды, образовавшийся осадок соединения **11** или **12** отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола или в случае пиримидина **7** – из ДМФА.

**3-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]-8-(1-пирролидил)- (8), 3-[3,5-ди(трифторметил)фенил]-8-(4-морфолил)- (9) и 3-(2,4-дифторфенил)-8-(1-пирролидил)-1-метил-4,5-дигидропиразоло[5,4-*h*]хиназолин (13).** К взвеси 4.0 ммоль тонкорастертого КОН в 10 мл абсолютного этанола прибавляют 2.0 ммоль гидробромида соответствующего амидина и раствор 2.0 ммоль хлоральдегида **3** или **4** в абсолютном этаноле. Смесь кипятят 11 ч, охлаждают, разбавляют 100 мл воды и выдерживают 1 сут в холодильнике. Затвердевшее при этом смолообразное вещество перекристаллизовывают из смеси ДМФА–вода, 1:1.

**Гидрохлориды 3-[3,5-ди(трифторметил)фенил]- (14) и 3-(2,4-дифторфенил)-1-метил-4,5-дигидро-7Н-бензо[*b*]индазоло[4,5-*e*][1,4]диазепина (15).** Сливают отдельно приготовленные и доведенные до кипения растворы 2.0 ммоль хлоральдегида **3** или **4** в 10 мл абсолютного этанола и 2.0 ммоль *o*-фенилендиамина в 10 мл абсолютного этанола, смесь кипятят 5 мин, затем к ней без охлаждения прибавляют 0.8 мл конц. HCl. Реакционную массу выдерживают 1 сут в холодильнике, черные кристаллы гидрохлоридов **14** или **15** отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством горячего абсолютного этанола, затем эфиром.

**6-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (16) и 6-(2,4-дифторфенил)-8-метил-4,5-дигидро-1Н-пиразоло[3,4-*e*]индазол (17).** В течение 3 ч кипятят 2.0 ммоль хлоральдегида **3** или **4**, 4.0 ммоль гидрохлорида гидразина и 8.0 ммоль карбоната калия в 20 мл абсолютного этанола. После охлаждения прибавляют 50 мл воды, через 1 сут соединения **16** или **17** отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% этанола.

**1-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (18) и 1-(2,4-дифторфенил)-5-гидроксиминометил-3-метил-4-хлор-6,7-дигидроиндазол (20).** В течение 3 ч кипятят 2.0 ммоль хлоральдегида **3** или **4** и эквимолярное количество гидрохлорида гидросиламина в 6 мл пиридина. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 50 мл воды, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

**1-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (19) и 1-(2,4-дифторфенил)-5-[3,5-ди(трифторметил)фенилгидразонометил]-3-метил-4-хлор-6,7-дигидроиндазол (21).** Отдельно приготовленные растворы 1 ммоль альдегида **3** или **4** в 5 мл абсолютного этанола и 1 ммоль 3,5-дитрифторметилфенилгидразина в 5 мл абсолютного этанола нагревают до кипения, сливают вместе и кипятят 15 мин. Выпавшие при охлаждении гидразоны **19** или **21** перекристаллизовывают из этанола.

**1-(2,4-Дифторфенил)-5-карбэтоксигидразонометил-3-метил-4-хлор-6,7-дигидроиндазол (22).** Сливают доведенные до кипения растворы 0.31 г (1.1 ммоль) альдегида **4** в 10 мл этанола и 0.10 г (1.1 ммоль) карбэтоксигидразина в 5 мл этанола, добавляют каталитическое количество *n*-толуолсульфокислоты и полученную смесь кипятят 1–2 мин. Затем без охлаждения разбавляют 40 мл воды и выдерживают 1 сут в холодильнике. Осадок гидразона **22** отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% этанола.

**1-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (23) и 1-(2,4-дифторфенил)-3-метил-4-хлор-5-(2-циано-2-этоксикарбонилэтилен)-6,7-дигидроиндазол (24).** Смесь 20 ммоль хлоральдегида **3** или **4**, 2.0 ммоль диэтиламина и 2.0 ммоль этилового эфира циануксусной кислоты перемешивают 2 ч при 20 °С, выдерживают 1 сут в холодильнике, осадок соединения **23** или **24** отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

**1-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]- (25) и 1-(2,4-дифторфенил)-4-ацетокси-3-метил-5-формил-6,7-дигидроиндазол (26).** В течение 3 ч кипятят 2.0 ммоль хлоральдегида **3** или **4** в 10 мл уксусного ангидрида, затем реакционную смесь охлаждают и выливают на размельченный лед. Через 1 сут соединения **25** или **26** отфильтровывают и перекристаллизовывают из 90% этанола.

**5-(2-Хлорфениламинометил)- (29а), 5-(3-трифторметилфениламинометил)- (29b), 5-(2-гидроксикарбонилфениламинометил)- (29с), 5-(2-метоксикарбонилфенил-аминометил)- (29d), 5-(2,4,6-трибромфениламинометил)- (29е), 5-(3,4,5-трихлор-фениламинометил)- (29f), 5-(3-нитрофенил-аминометил)- (29g) и 5-(4-нитрофенил-минометил)-3-метил-4-оксо-1-(2-пиридил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы (29h).** Отдельно приготовленные растворы 2 ммоль индазола **27** в

10 мл абсолютного этанола и 2 ммоль соответствующего амина в 20 мл абсолютного этанола доводят до кипения. Горячие растворы объединяют и кипятят 2 ч. Уже при кипячении начинается образование осадка соединения **29**. Реакционную смесь выдерживают 1 сут при комнатной температуре, отфильтровывают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола.

**Гидрохлориды 5-(2-хлорфениламинометил)-4-(2-хлорфенилимино)- (30a), 5-(3-трифторметилфениламинометил)-4-(3-трифторметилфенилимино)- (30b), 5-фениламинометил-4-фенилимино- (30i), 5-(4-метоксифениламинометил)-4-(4-метоксифенилимино)- (30j), 5-(4-метилфениламинометил)-4-(4-метилфенилимино)- (30k) и 5-4-бромфениламинометил)-4-(4-бромфенилимино)-3-метил-1-(2-пиридил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазола (30l).** Отдельно приготовленные растворы 2 ммоль индазола **27** в 10 мл абсолютного этанола и 4 ммоль соответствующего амина в 30 мл абсолютного этанола доводят до кипения, объединяют и кипятят 2 ч. Уже при кипячении начинается образование осадка гидрохлорида **30**. Реакционную смесь выдерживают 1 сут при комнатной температуре, осадок гидрохлорида **30** отфильтровывают, соединения **30b,i** перекристаллизовывают из абсолютного этанола, соединения **30c-h,j-l** тщательно промывают абсолютным этанолом.

**5-(2-Хлорфениламинометил)-4-(2-хлорфенилимино)- (31a), 5-(3-трифторметилфениламино)-4-(3-трифторметилфенилимино)- (31b), 5-фениламинометил-4-фенилимино- (31i), 5-(4-метоксифениламинометил)-4-(4-метоксифенилимино)- (31j), 5-(4-метилфениламинометил)-4-(4-метилфенилимино)- (31k) и 5-(4-бромфениламинометил)-4-(4-бромфенилимино)-3-метил-1-(2-пиридил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазол (31l).** К суспензии 2 ммоль гидрохлорида **30** в 10 мл этанола при перемешивании по каплям добавляют 10% водный раствор  $\text{NaHCO}_3$  до pH 8–9. Осадок основания **5** отфильтровывают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Zadykiewicz, P. G. Potvin, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 623 (1999).
2. A. J. Angel, A. E. Finefrock, A. R. Williams, J. D. Towrsend, T.-H. V. Nguyen, D. R. Hurst, F. J. Heldrich, C. F. Beam, I. T. Badejo, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 1231 (1999).
3. T. Lorand, B. Kocsis, L. Emody, P. Sohar, *Eur. J. Med. Chem.*, **34**, 1009 (1999).
4. R. F. Kaltenbach, R. M. Klabe, B. C. Cordova, S. P. Seitz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 2259 (1999).
5. K. Y. Avenell, I. Boyfield, M. S. Hadley, Ch. N. Johnson, D. J. Nash, G. J. Riley, G. Stemp, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 2715 (1999).
6. Wei Xu, L.-F. Huang, L. Bauer, H. N. Bhargava, W. J. Dungr, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 3375 (1999).
7. И. А. Стракова, Л. Г. Делятицкая, М. В. Петрова, А. Я. Страков, *ХТС*, 768 (1998).
8. И. А. Стракова, Л. Г. Делятицкая, М. В. Петрова, А. Я. Страков, *ХТС*, 1209 (1998).
9. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, Л. Г. Делятицкая, *ХТС*, 533 (2000).
10. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, *ХТС*, 494 (2002).
11. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, *ХТС*, 962 (2000).

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

Поступило в редакцию 14.05.2003