

УДК 547.288.3 + 547.772 + 547.785.5

СИНТЕЗ 3-АРИЛ-1-АРОИЛ-5-(2-ТРИФТОРАЦЕТАМИНОАНИЛИНО)ПИРАЗОЛОВ ИЗ АРОИЛГИДРАЗОНОВ 2-АРОИЛМЕТИЛ-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

И.Б.Дзвинчук, М.О.Лозинский

Институт органической химии НАН Украины,
02094, г. Киев, ул. Мурманская, 5. E-mail: dzvinch@bigmir.net*Ключевые слова: бензимидазолы; гидразоны; пиразолы; рециклизация; трифторуксусный ангидрид*

Взаимодействие ароилгидразонов 2-ароилметил-1Н-бензимидазолов с трифторацетангидридом сопровождается рециклизацией, приводящей к 3-арил-1-ароил-5-(2-трифторацетаминoанилино)пиразолам. Реакция осложняется образованием 2,5-диарил-12а-трифторметил[1,3,4]оксадиазоло[2',3':2,3]пиримидо[1,6-а]бензимидазолов.

SYNTHESIS OF 3-ARYL-1-AROYL-5-(2-TRIFLUOROACETYLAMINOANILINO)PYRAZOLES FROM 2-AROYLMETHYL-1H-BENZIMIDAZOLE AROYLHYDRAZONES

I. B. Dzvinchuk, M. O. Lozinskiy

The interaction of 2-arylmethyl-1H-benzimidazole aroylhydrazones with trifluoroacetic anhydride is accompanied by recyclization 3-aryl-1-aryol-5-(2-trifluoroacetamino-anilino)pyrazoles. The reaction is complicated by the formation of 2,5-diaryl-12a-trifluoromethyl[1,3,4]oxadiazolo[2',3':2,3]pyrimido[1,6-a]benzimidazoles.

СИНТЕЗ 3-АРИЛ-1-АРОІЛ-5-(2-ТРИФТОРАЦЕТАМІНОАНИЛІНО)ПИРАЗОЛІВ ІЗ АРОІЛГІДРАЗОНІВ 2-АРОІЛМЕТИЛ-1Н-БЕНЗІМІДАЗОЛІВ

I. B. Dzvinchuk, M. O. Lozinskiy

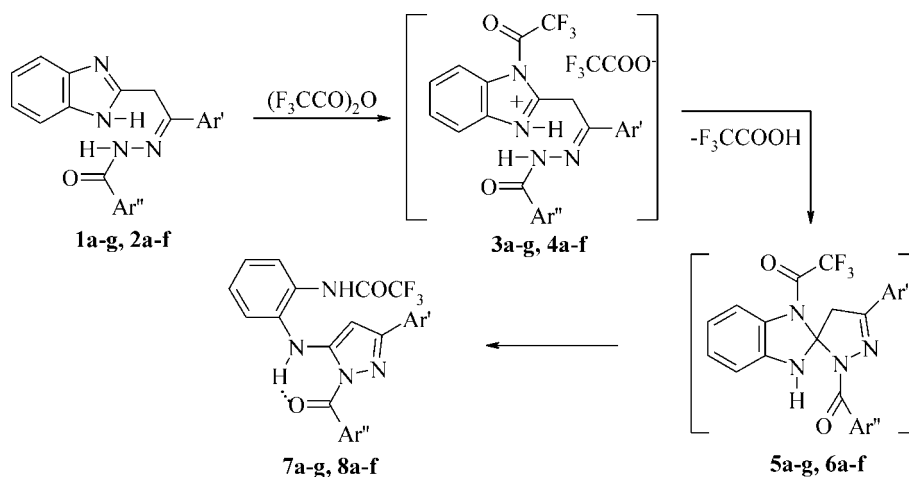
Взаємодія ароїлгїдразонів 2-ароїлметил-1Н-бензімїдазолів із трифторацетангїдрїдом супроводжується рециклїзацією, що веде до 3-арил-1-ароїл-5-(2-трифторацетаміноаніліно)піразолів. Перебіг реакції ускладнюється утворенням 2,5-діарил-12а-трифторометил[1,3,4]оксадіазоло[2',3':2,3]пїрїмїдо[1,6-а]бензімїдазолів.

Рециклизации эффективны в синтезе функционализированных соединений, однако их препаративные возможности могут ограничиваться устойчивостью цикла и природой заместителей в исходных реагентах [1-6]. Так, бензоилгидразон 2-фенацилбензимидазола (1а) содержит малонуклеофильную гидразоновую аминогруппу и при нагревании до 200°C не рециклизуется, а циклизуется за счет конденсации карбонильной группы по активной метиленовой и дает 2-(3,5-дифенилпиразол-4-ил)бензимидазол [7]. Тем не менее, его можно рециклизовать при 20°C в условиях реакции ацилирования трифторуксусным ангидридом, которая протекает, возможно, через N-ацилбензимидазолиевую соль 3а и спиран 5а с образованием 1-бензоил-5-(2-трифторацетаминoанилино)пиразола 7а (схема 1) [8]. В тех же условиях ароилгидразоны 2-ацетонилбензимидазола не рециклизуются, а претерпевают циклоконденсацию с образованием 12а-трифторметил[1,3,4]оксадиазоло[2',3':2,3]пиримидо[1,6-а]бензимидазолов [9]. Очевидно, что направление реакции весьма чувстви-

тельно к природе заместителей в исходных гидразонах. Поэтому способность к рециклизации широких серий ароилгидразонов 2-фенацилбензимидазолов (1b-g) и бензоилгидразонов 2-ароилметилбензимидазолов (2а-f) оставалась неизвестной и изучена нами в настоящей работе.

Нами найдено, что взаимодействие соединений 1b-g и 2а-f с трифторацетангидридом сопровождается рециклизацией, протекающей, возможно, через промежуточное образование соединений типа 3-б и приводящей к ранее неизвестным 3-арил-1-ароил-5-(2-трифторацетаминoанилино)пиразолам 7b-g и 8а-f.

Реакция не осложняется миграцией ацильных групп между кольцевыми атомами азота, характерной для 5-анилино-1-ацилпиразолов (по данным [10]), но, в целом, протекает с невысокой избирательностью. Тем не менее, побочные продукты благодаря повышенной растворимости не мешают выделению целевых соединений из реакционных смесей. Выходы соединений типа 7 умеренны — 48-65%. Выходы соединений типа 8



1,3,5,7 Ar'=Ph: Ar''=Ph (a), 4-MeOC₆H₄ (b), 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂ (c), 4-NO₂C₆H₄ (d),
 2-тиенил (e), 3-пиридил (f), 4-пиридил (g);
2,4,6,8 Ar''=Ph, Ar'=4-MeOC₆H₄ (a), 4-MeC₆H₄ (b), 3,4,5-(MeO)₃C₆H₄ (c),
 3-ClC₆H₄ (d), 3-NO₂C₆H₄ (e), 4-NO₂C₆H₄ (f).

Схема 1

изменяются в порядке уменьшения электронодонорных свойств их арильного заместителя R' от 37 до 75%. Эта закономерность связана с протеканием побочной реакции, сущность которой выяснена нами на примере превращения соединения 2a, проявившего наименьшую склонность рециклизоваться. В данном случае (схема 2) ацилбензимидазолиевая соль 4a, вероятно, успевае частично изомеризоваться в энгидразиновую форму 9, превращающуюся через ротомер 10 и соединения 11, 12 в [1,3,4]оксадиазоло[2',3':2,3]пиримидо[1,6-a]бензимидазол 13, который нам удалось выделить в индивидуальном состоянии. Очевидно, что образованию энгидразиновых форм типа 9 и 10 должны благоприятствовать электронодонорные арильные заместители у гидразоновой азометиновой связи, поскольку именно они образуют энергетически выгодную систему сопряжения

с электроноакцепторной N-ацилбензимидазолиевой группировкой.

Структура продукта рециклизации 7a подтверждена его гидразинолизом (схема 3). Реакция приводит к снятию трифторацетильной и бензольной групп, однако не останавливается на стадии образования 5-анилинопиразола 14, а сопровождается прототропной изомеризацией и дает устойчивый (не проявляющий таутомерных свойств) 3-анилинопиразол 15.

Это соединение было описано в литературе под структурой 14 [11]. Для ее опровержения, а также для подтверждения строения соединений типа 7 и 8 нами получены три объекта сравнения. Их синтез проведен на основе превращений цианэтилгидразона 2-фенацилбензимидазола 16 (схема 4). Рециклизацией при действии трифторацетангидрида получено соединение 17, моделирующее струк-

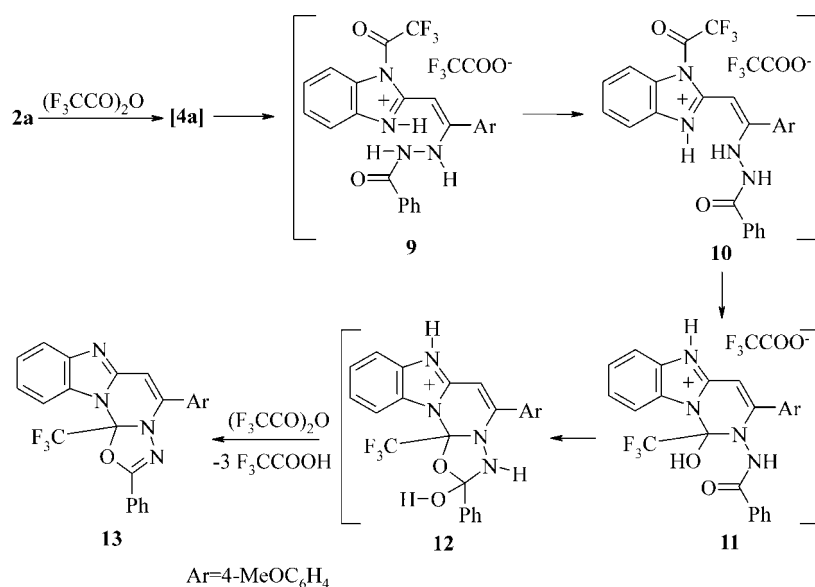


Схема 2

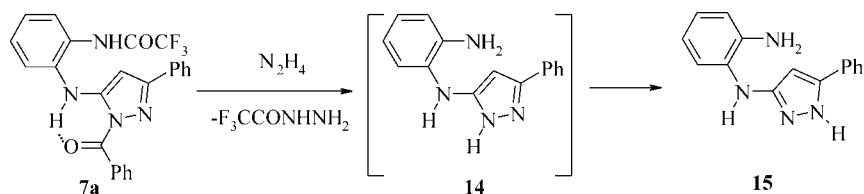


Схема 3

туры типа 7 и 8. Последующим гидразинолизом получен 5-анилинопиразол 18, моделирующий структуру 14. Используя ранее описанный метод синтеза 3-анилино-1-метилпиразолов [12], мы взаимодействием соединения 17 с диметилсульфатом получили соль 19, которую, не выделяя в индивидуальном состоянии, превратили гидразинолизом в 3-анилино-1-метилпиразол 20, моделирующий особенности структуры 15.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены элементным анализом (табл. 1) и спектрами ЯМР ^1H (табл. 2). Строение соединений 7а и 17 подтверждены также ИК-спектрами, а соединения 13 — спектром ЯМР ^{19}F .

По данным ИК-спектров соединение 7а имеет две карбонильные группы, причем полоса поглощения ни одной из них (1670 и 1700 см^{-1}) не совпадает по частоте с полосой поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ (1735 см^{-1}) структурного аналога 17. Дополнительную информацию дают спектры ЯМР ^1H . Протон аминогруппы, сочлененной с пиразольным циклом, в соединении 17 резонирует при $7,63$ м. д., а соответствующие протоны соединений типа 7 и 8 резонируют в поле, более слабом почти на 2 м. д. Из этого следует, что в пиразолах типа 7 и 8 атом водорода аминогруппы, находящейся в положении 5, связан прочной внутримолекулярной водородной связью с атомом кислорода карбонильной группы, находящейся в положении 1.

Спектры ЯМР соединения 13 согласуются с данными по его полигетероциклической системе [9]. Например, сигналы 6-, 8-, (9-, 10-) и 11-Н проявляются при $6,92$, $7,85$ - $7,89$, ($7,35$ - $7,46$) и $7,72$, а у его структурного аналога, содержащего метильную группу вместо 4-метоксифенильного

фрагмента, — при $6,29$, $7,81$, ($7,29$ - $7,39$) и $7,57$ - $7,67$ м.д. Сигнал группы CF_3 проявляется при $-82,77$, а у структурного аналога — в близкой области при $-83,90$ м.д.

По данным спектра ЯМР ^1H в соединении 20 метильная группа оказывает пространственные помехи копланарному расположению пиразольного и фенильного колец, вследствие чего последнее не оказывает дезэкранирующего влияния на пиразольный протон в положении 4, и он проявляется при $5,92$ м.д. (у соединений 15 и 18 — при $6,21$ и $5,97$ м.д.). По этой причине соединение 20 может моделировать лишь ту часть молекулы соединения 15, которая удалена от фенильного заместителя. Особо примечательно дезэкранирующее влияние, оказываемое пиразольным атомом азота пиридинового типа на протон в положении 6 анилинового фрагмента. В соединении 20 этот протон резонирует в области $7,40$ - $7,51$ м.д., перекрываемой сигналами протонов фенильного кольца. В соединении 15 соответствующий протон проявляется почти в той же области — $7,40$ - $7,45$ м.д.; туда же попадает и сигнал м-протонов фенильного кольца. В соединении 18, моделирующем структуру 14, такое дезэкранирование невозможно, и соответствующий сигнал смещен на $0,6$ м.д. в более сильное поле, где проявляется совместно с сигналом 3-Н анилинового фрагмента. Аналогичные особенности спектров ЯМР ^1H 1-алкилзамещенных 3- и 5-анилинопиразолов были описаны в работе [12].

Следовательно, прототропные изомерные структуры 14 и 15 различаются по устойчивости весьма существенно. Причина такого их несходства находится, возможно, в различии систем сопряжения, передающих электронодонорное влияние арил-

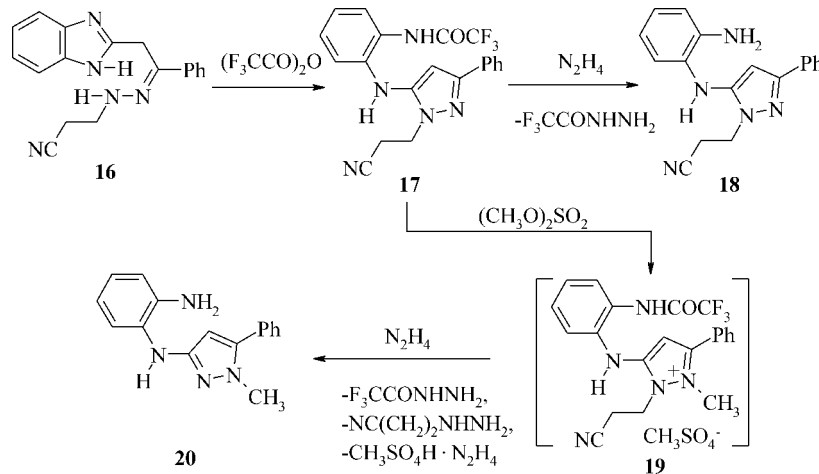


Схема 4

Таблица 1

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
7a	C ₂₄ H ₁₇ F ₃ ^a N ₄ O ₂	$\frac{64,12}{64,00}$	$\frac{3,97}{3,80}$	$\frac{12,38}{12,44}$	161-162	58
7b	C ₂₅ H ₁₉ F ₃ N ₄ O ₃	$\frac{62,38}{62,50}$	$\frac{4,08}{3,99}$	$\frac{11,55}{11,66}$	166-167	50
7c	C ₂₇ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₅	$\frac{59,92}{60,00}$	$\frac{4,38}{4,29}$	$\frac{10,29}{10,37}$	178-180	65
7d	C ₂₄ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₄	$\frac{58,11}{58,19}$	$\frac{3,31}{3,26}$	$\frac{14,08}{14,14}$	204-205	60
7e	C ₂₂ H ₁₅ F ₃ N ₄ O ₂ S	$\frac{57,77}{57,89}$	$\frac{3,43}{3,31}$	$\frac{12,14}{12,27}$	200-201,5	57
7f	C ₂₃ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₂	$\frac{61,08}{61,20}$	$\frac{3,64}{3,57}$	$\frac{15,38}{15,51}$	172,5-174	48
7g	C ₂₃ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₂	$\frac{61,11}{61,20}$	$\frac{3,61}{3,57}$	$\frac{15,45}{15,51}$	172-173	53
8a	C ₂₅ H ₁₉ F ₃ N ₄ O ₃	$\frac{62,47}{62,50}$	$\frac{4,05}{3,99}$	$\frac{11,59}{11,66}$	162,5-164	37
8b	C ₂₅ H ₁₉ F ₃ N ₄ O ₂	$\frac{64,53}{64,65}$	$\frac{4,24}{4,12}$	$\frac{11,94}{12,06}$	155-156,5	43
8c	C ₂₇ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₅	$\frac{59,89}{60,00}$	$\frac{4,36}{4,29}$	$\frac{10,28}{10,37}$	206-207,5	65
8d	C ₂₄ H ₁₆ ClF ₃ N ₄ O ₂	$\frac{59,89}{59,45}$	$\frac{3,41}{3,33}$	$\frac{11,43}{11,56}$	185,5-187	62
8e	C ₂₄ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₄	$\frac{58,08}{58,19}$	$\frac{3,33}{3,26}$	$\frac{14,06}{14,14}$	218,5-220	65
8f	C ₂₄ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₄	$\frac{58,11}{58,19}$	$\frac{3,31}{3,26}$	$\frac{14,09}{14,14}$	221,5-223	75
13	C ₂₅ H ₁₇ F ₃ N ₄ O ₂	$\frac{64,81}{64,94}$	$\frac{3,64}{3,71}$	$\frac{12,03}{12,12}$	165-166,5	40
15	C ₁₅ H ₁₄ N ₄	$\frac{71,96}{71,98}$	$\frac{5,69}{5,64}$	$\frac{22,29}{22,38}$	142,5-144 ^b	96
17	C ₂₀ H ₁₆ F ₃ N ₅ O	$\frac{60,12}{60,15}$	$\frac{4,18}{4,04}$	$\frac{17,47}{17,54}$	152-153,5	83
18	C ₁₈ H ₁₇ N ₅	$\frac{71,16}{71,27}$	$\frac{5,72}{5,65}$	$\frac{23,00}{23,09}$	125,5-127	94
20	C ₁₆ H ₁₇ N ₄	$\frac{72,47}{72,70}$	$\frac{6,15}{6,10}$	$\frac{21,14}{21,20}$	64-66	80

^a Найдено, %: F - 12,79. Вычислено, %: F - 12,65.

^b Лит. данные [11]: 142-144.

аминогруппы на связь C=N пиразольного кольца. Очевидно, что в структуре 15 цепь сопряжения на одну кратную короче и, соответственно, энергетически более выгодна.

Экспериментальная часть

ИК-спектр соединений 7a и 17 снимали на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F регистрировали на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-D₆, эталоны — TMS и CFCI₃. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол — этанол, 9:1, проявление в УФ свете. Перед определением температуры плавления, выполнением элементного анализа и спектральных исследований соединения выдерживали в пистолете Фишера в вакууме водоструйного насоса (115°C, 5 ч).

1-Бензоил-5-(2-трифторацетиламиноанилино)-3-фенилпирозол (7a). К соединению 1a (1 ммоль) в 0,5 мл безводного диоксана прибавляют при перемешивании трифторуксусный ангидрид — 2 ммоль. Смесь перемешивают 2-3 мин до образования гомогенного раствора и оставляют на 1 ч при 15-20°C. Прибавляют при перемешивании 2-пропанол и воду (по 0,5 мл), через 20 мин осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Кристаллизуют из смеси этанола и этилацетата (3:1). ИК-спектр ((KBr), см⁻¹: 1670 и 1700 (C=O), 3285 (N-H).

Аналогично получают соединения 7b,c,e и 8b,c,d из соединений 1b,c,e и 2b,c,d.

1-(4-Нитробензоил-5-(2-трифторацетиламиноанилино)-3-фенилпирозол (7d). К соединению 1d (1 ммоль) в 0,5 мл безводного диоксана при перемешивании прибавляют 0,3 мл (3 ммоль) трифторуксусного

Таблица 2

Параметры спектров ЯМР ¹H синтезированных соединений

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д., J, (Гц)
7a	6,70 (1H, с, 4-Н), 7,20 (1H, т, J=7,2, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,40-7,50 (5H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-, 6-н), 7,60 (2H, т, J=7,8, СОPh ₃ -, 5-н), 7,71 (1H, т, J=7,8, СОPh ₄ -н), 7,78 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,88-7,90 (2H, м, Ph ₂ -, 6-н), 8,10 (2H, д, J=7,5, СОPh ₂ -, 6-н), 9,51 (1H, с, NHHet), 11,33 (1H, с, NHCO)
7b	3,90 (3H, с, CH ₃ O), 6,70 (1H, с, 4-Н), 7,15 и 8,21 (2x2H, два д, J=8,7, 1,4-С ₆ H ₄), 7,18 (1H, т, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,39 (1H, д, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,45-7,49 (4H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,76 (1H, д, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,91 (2H, д, J=7,8, Ph ₂ -, 6-н), 9,55 (1H, с, NHHet), 11,32 (1H, с, NHCO)
7c	3,81 (3H, с, CH ₃ O), 3,87 (6H, с, 2 CH ₃ O), 6,70 (1H, с, 4-Н), 7,22 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,40 (1H, д, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,45-7,50 (4H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,54 (2H, с, С ₆ H ₂), 7,77 (1H, д, J=8,4, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,92 (2H, д, J=6,9, Ph ₂ -, 6-н), 9,45 (1H, с, NHHet), 11,35 (1H, с, NHCO)
7d	6,70 (1H, с, 4-Н), 7,24 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,41-7,51 (5H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-, 6-н), 7,78 (1H, д, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,87 (2H, м, Ph ₂ -, 6-н), 8,29 и 8,41 (2x2H, два д, J=8,1, 1,4-С ₆ H ₄), 9,41 (1H, с, NHHet), 11,31 (1H, с, NHCO)
7e	6,69 (1H, с, 4-Н), 7,21 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,33 (1H, т, J=4,5, тиенил 3-н), 7,40 (1H, д, J=7,2, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,44-7,54 (4H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,76 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 8,05 (2H, д, J=7,2, Ph ₂ -, 6-н), 8,23 (1H, д, J=4,5, тиенил 4-н), 8,37 (1H, д, J=3,3, тиенил 2-н), 9,60 (1H, с, NHHet), 11,29 (1H, с, NHCO)
7f	6,74 (1H, с, 4-Н), 7,22 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,41-7,51 (5H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-, 6-н), 7,65 (1H, м, пиридил 5-н), 7,78 (1H, д, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,89 (2H, м, Ph ₂ -, 6-н), 8,45 (1H, д, J=7,2, пиридил 4-н), 8,84 (1H, м, пиридил 6-н), 9,21 (1H, с, пиридил 2-н), 9,48 (1H, с, NHHet), 11,38 (1H, с, NHCO)
7g	6,73 (1H, с, 4-Н), 7,22 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,41-7,51 (5H, м, Ph ₃ -, 4-, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 5-, 6-н), 7,78 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,87 (2H, м, Ph ₂ -, 6-н), 7,93 и 8,85 (2x2H, два д, J=8,1, 4-пиридил), 9,43 (1H, с, NHHet), 11,38 (1H, с, NHCO)
8a	3,79 (3H, с, CH ₃ O), 6,67 (1H, с, 4-Н), 7,00 и 7,82 (2x2H, два д, J=8,7, 1,4-С ₆ H ₄), 7,18 (1H, т, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,39 (1H, д, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,47 (1H, т, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,59 (2H, т, J=7,8, Ph ₃ -, 5-н), 7,69 (1H, т, J=7,5, Ph ₄ -н), 7,76 (1H, д, J=8,4, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 8,08 (2H, д, J=7,5, Ph ₂ -, 6-н), 9,56 (1H, с, NHHet), 11,35 (1H, с, NHCO)
8b	2,34 (3H, с, CH ₃), 6,68 (1H, с, 4-Н), 7,20 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,26 и 7,77 (2x2H, два д, J=8,1, 1,4-С ₆ H ₄), 7,40 (1H, д, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,47 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,60 (2H, т, J=7,5, Ph ₃ -, 5-н), 7,70 (1H, т, J=7,5, Ph ₄ -н), 7,76 (1H, м, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 8,08 (2H, д, J=7,5, Ph ₂ -, 6-н), 9,54 (1H, с, NHHet), 11,34 (1H, с, NHCO)
8c	3,709 (3H, с, CH ₃ O), 3,83 (6H, с, 2 CH ₃ O), 6,75 (1H, с, 4-Н), 7,16 (2H, с, С ₆ H ₂), 7,20 (1H, т, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,40 (1H, д, J=7,2, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,50 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,60 (2H, т, J=7,5, Ph ₃ -, 5-н), 7,70 (1H, т, J=7,5, Ph ₄ -н), 7,77 (1H, д, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 8,12 (2H, д, J=7,5, Ph ₂ -, 6-н), 9,53 (1H, с, NHHet), 11,34 (1H, с, NHCO)
8d	6,79 (1H, с, 4-Н), 7,20 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,39 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,47 (3H, м, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н + 3-ClC ₆ H ₄ 4-, 5-н), 7,60 (2H, т, J=7,5, Ph ₃ -, 5-н), 7,71 (1H, т, J=7,5, Ph ₄ -н), 7,77 (1H, д, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,84 (1H, м, 3-ClC ₆ H ₄ 6-н), 7,93 (1H, с, ClC ₆ H ₄ 2-н), 8,06 (2H, д, J=7,5, Ph ₂ -, 6-н), 9,50 (1H, с, NHHet), 11,37 (1H, с, NHCO)
8e	6,87 (1H, с, 4-Н), 7,22 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,40 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,49 (1H, т, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,60 (2H, т, J=7,5, Ph ₃ -, 5-н), 7,69-7,80 (3H, м, Ph ₄ -н + 1,2-С ₆ H ₄ 3-н + 1,3-С ₆ H ₄ 5-н), 8,07 (2H, д, J=7,5, Ph ₂ -, 6-н), 8,24-8,32 (2H, м, 1,3-С ₆ H ₄ 4-, 6-н), 8,63 (1H, с, 1,3-С ₆ H ₄ 2-н), 9,48 (1H, с, NHHet), 11,37 (1H, с, NHCO)
8f	6,80 (1H, с, 4-Н), 7,22 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,41 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,48 (1H, т, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,60 (2H, т, J=8,1, Ph ₃ -, 5-н), 7,72 (1H, т, J=7,5, Ph ₄ -н), 7,76 (1H, д, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 8,07 (2H, д, J=7,1, Ph ₂ -, 6-н), 8,13 и 8,28 (2x2H, два д, J=8,4, 1,4-С ₆ H ₄), 9,44 (1H, с, NHHet), 11,38 (1H, с, NHCO)
13	3,88 (3H, с, CH ₃ O), 6,92 (1H, с, 6-Н), 7,15 (2H, д, J=8,7, 1,4-С ₆ H ₄ 3-, 5-н), 7,35-7,46 (2H, м, 9-, 10-Н), 7,54 (2H, т, J=7,8, Ph ₃ -, 5-н), 7,63 (1H, т, J=7,5, Ph ₄ -н), 7,72 (1H, д, J=7,5, 11-Н), 7,85-7,89 (6H, м, 8-Н + 1,4-С ₆ H ₄ 2-, 6-н + Ph ₂ -, 6-н)
15	4,78 (2H, с, NH ₂), 6,21 (1H, с, 4-Н), 6,53 (1H, т, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 6,61-6,68 (2H, м, 1,2-С ₆ H ₄ 3-, 4-н), 7,12 (1H, с, NH), 7,32 (1H, т, J=7,2, Ph ₄ -н), 7,40-7,45 (3H, т, J=7,5, Ph ₃ -, 5-н + 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 7,71 (2H, д, J=7,8, Ph ₂ -, 6-н), 12,38 (1H, с, 1-Н)
17	3,05 (2H, т, J=6,9, CH ₂ CN), 4,26 (2H, т, J=6,6, CH ₂ N), 6,49 (1H, с, 4-Н), 6,83 (1H, д, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 6-н), 6,89 (1H, т, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 7,20 (1H, т, J=8,1, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 7,21 (1H, д, J=7,8, 1,2-С ₆ H ₄ 3-н), 7,30 (1H, т, J=7,2, Ph ₄ -н), 7,40 (2H, т, J=7,2, Ph ₃ -, 5-н), 7,63 (1H, с, NH), 7,81 (2H, д, J=7,5, Ph ₂ -, 6-н), 10,75 (1H, с, NHCO)
18	3,06 (2H, т, J=6,6, CH ₂ CN), 4,30 (2H, т, J=6,6, CH ₂ N), 4,88 (2H, с, NH ₂), 5,97 (1H, с, 4-Н), 6,54 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 6,74 (1H, т, J=7,5, 1,2-С ₆ H ₄ 4-н), 6,80-6,83 (2H, м, 1,2-С ₆ H ₄ 3-, 6-н), 7,13 (1H, с, NH), 7,27 (1H, т, J=7,2, Ph ₄ -н), 7,36 (2H, т, J=7,2, Ph ₃ -, 5-н), 7,73 (2H, д, J=7,2, Ph ₂ -, 6-н)
20	3,72 (3H, с, CH ₃), 4,77 (2H, с, NH ₂), 5,92 (1H, с, 4-Н), 6,53 (1H, т, J=8,4, 1,2-С ₆ H ₄ 5-н), 6,60-6,67 (2H, м, 1,2-С ₆ H ₄ 3-, 4-н), 7,15 (1H, с, NH), 7,40-7,51 (6H, м, Ph + 1,2-С ₆ H ₄ 6-н)

ангидрида в течение 3 мин. Смесь выдерживают 1 ч при 15-20°C, разбавляют 2 мл безводного диоксиана и кипятят при перемешивании до образования гомогенного раствора. После остывания до 20°C добавляют 1,5 мл воды и подогревают до 50-60°C. После остывания осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Соединение получено в индивидуальном состоянии.

Аналогично синтезированы соединения 8e,f из соединений 2e,f.

1-(3-Пиридилкарбонил)-5-(2-трифторацетианоанилино)-3-фенилпиразол (7f). К соединению 1f

(2 ммоль) в 1 мл безводного диоксиана при перемешивании прибавляют 0,5 мл (5 ммоль) трифторуксусного ангидрида в течение 3 мин. Смесь выдерживают 1 ч при 15-20°C, разбавляют 2-пропанолом, водой (по 1 мл) и 2 мл 20%-го водного раствора аммиака, а затем перемешивают 2-3 мин. Водный слой сливают с выделенного масла. Масло промывают 5 мл воды, которую затем сливают. Остаток заливают 2 мл 2-пропанола и кипятят при перемешивании до начала кристаллизации. После остывания осадок отфильтровывают, промывают охлажденным 2-пропанолом. Кри-

сталізують із суміси 2-пропанол — етилацетат в пропорції 2:1.

Аналогічно синтезовано сполучення 7г із сполучення 1г.

1-Бензоіл-3-(4-метоксифеніл)-5-(2-трифторацетаміноаніліно)піразол (8а) і 2-феніл-5-(4-метоксифеніл)-12а-трифторметил[1,3,4]оксадіазоло[2',3':2,3]пиримідо[1,6-а]бензімідазол (13). К сполученню 2а (2 ммоль) в 1 мл безводного діоксана прибавляють при перемішуванні 6 ммоль трифторуксусного ангідрида. Суміш видерживають 1 ч при 15-20°C, розбавляють 5 мл води, подщелачивають 1,5 мл 20%-го водного розчину амміака і перемішують 2-3 мин. Водний шар сливають з виділившогося масла. Масло розносять в 5 мл бензола. Отриманий розчин пропускають через колонку з Al_2O_3 , елююючи бензолом і відбираючи першу окрашену в жовтий колір фракцію. Бензол упарюють в вакуумі водоструйного насоса при нагріванні до 60°C. Решток розносять в суміси етанолу і води (по 4 мл) і подкисляють 1,5 мл концентрованої соляної кислоти. Перемішують до початку кристалізації сполучення 8а. Осадок відфільтровують через 1 ч, промивають невеликим кількістю суміси етанолу і води (1:1) і кристалізують із суміси етанолу і води (1:1).

Фільтрат, отриманий після виділення із реакційної суміси сполучення 8а, розбавляють 10 мл води і подщелачивають 2 мл 20%-го водного розчину амміака. Суміш кип'ячать при перемішуванні, отганяючи етанол, а потім охолоджують. Виділившееся масло при перемішуванні растирають в порошок. Осадок відфільтровують, промивають водою і після кристалізації із суміси ацетону і води (2:1) отримують сполучення 13. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: — 82,77.

3-(2-Аміноаніліно)-5-фенілпіразол (15). Розчин сполучення 7а (2 ммоль) і гідрозингідрата (80%, 18 ммоль) в 2 мл метанолу кип'ячать 30 мин. Розчин упарюють на 1/2 об'єму, прибавляють рівний об'єм води і перемішують. Після остигання осадок відфільтровують, промивають сумішшю води і метанолу (1:1).

5-(2-Трифторацетаміноаніліно)-3-феніл-1-ціанетилпіразол (17). К суміси 4 ммоль сполучення 16 в 2 мл безводного діоксана при охолодженні на

водяної бані і перемішуванні прибавляють по каплям 6 ммоль трифторацетангідрата, удерживая температуру 17-20°C. Реакційну суміш залишають при 20°C на 1 ч, а потім розбавляють 20 мл води і 2 мл 20%-го водного розчину амміака, підігрівають до 60°C і перемішують до початку кристалізації. Після остигання осадок відфільтровують, промивають водою, сумішшю води і 2-пропанолу (1:1), сушать при 80°C і кристалізують із толуола. ІК-спектр, cm^{-1} : 1735 (C=O), 2275 (C≡N), 3270, 3435 (N-H).

5-(2-Аміноаніліно)-3-феніл-1-ціанетилпіразол (18). Суміш 0,6 г сполучення 17, 0,3 мл 80%-го гідрозингідрата і 1 мл метанолу кип'ячать 30 мин. Реакційну суміш розбавляють 0,5 мл метанолу, 0,5 мл води і перемішують до початку кристалізації. Після остигання осадок відфільтровують, промивають сумішшю метанолу і води (1:1) і сушать при 80°C. Сполучення отримано в аналітичеськи чистому стані.

3-(2-Аміноаніліно)-1-метил-3-фенілпіразол (20). Суміш 1 г (2,5 ммоль) сполучення 18, 0,378 г (3 ммоль) свіжеперегнанного диметилсульфата і 2,5 мл безводного толуола видерживають на масляній бані при 120°C в течение 1 ч. Після остигання сливають толуольний шар з виділившогося масла. Решток сушать в вакуумі водоструйного насоса при нагріванні до 100°C, а потім розносять в 2,5 мл метанолу і після прибавлення 0,6 мл 80%-го гідрозингідрата кип'ячать 30 мин. Прибавляють 1,8 мл води і перемішують до початку кристалізації. Після остигання осадок відфільтровують, промивають сумішшю метанолу і води (1:1) і кристалізують із суміси етанол — вода (2:1).

Выводы

1. Рециклізація ароілгідрозонів 2-ароілметил-1Н-бензімідазолів, протекаюча при їх взаємодії з трифторацетангідратом, — достатньо загальний метод синтезу раніше невідомих 3-арил-1-ароіл-5-(2-трифторацетаміноаніліно)піразолів.

2. Реакція частинно ускладнюється утворенням 2,5-діарил-12а-трифторметил[1,3,4]оксадіазоло[2',3':2,3]пиримідо[1,6-а]бензімідазолів, чому сприяють електрондонорні замісники у гідрозонів азометинів зв'язки вихідних сполучень.

Литература

1. Швайка О.П., Артемов В. Н. // *ЖОХ*. — 1972. — Т. 41, вип. 10. — С. 1788-1823.
2. Van der Plas H.C. *Ring transformation of heterocycles*. — New York: John Wiley & Sons, 1972. — Vol. 2. — P. 113.
3. Vivona N., Buscemi S., Frenna V., Gusmano G. // *Adv. Heterocycl. Chem.* — 1993. — Vol. 56. — P. 49-154.
4. Бабаев Е.В., Зефіров Н.С. // *ХГС*. — 1996. — №11/12. — С. 1564-1580.
5. Hajos G., Riedl Z., Kollenz G. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2001. — Vol. 18. — P. 3405-3414.
6. Журавель І.О., Коваленко С.М., Черных В.П., Русанова С.В. // *ЖОФХ*. — 2003. — Т. 1, №3-4. — С. 21-25.
7. Дзвинчук І.Б., Выпирайленко А.В., Пироженко В.В., Лозинский М.О. // *ХГС*. — 1999. — №11. — С. 1512-1518.
8. Дзвинчук І.Б., Лозинский М.О. // *ХГС*. — 2003. — №3. — С. 436-437.
9. Дзвинчук І.Б., Чернега А.Н., Поволоцкий М.И., Лозинский М.О. // *ЖОФХ*. — 2004. — Т. 2, №2. — С. 33-38.
10. Дзвинчук І.Б., Карташов С.А., Выпирайленко А.В., Лозинский М.О. // *ХГС*. — 2002. — №5. — С. 703-705.
11. Essasi E.M., Salem M. // *Bull. Soc. Chim. Belges*. — 1985. — Vol. 94. — P. 755-758.
12. Дзвинчук І.Б., Карташов С.А., Выпирайленко А.В. и др. // *ХГС*. — 2004. — №5. — С. 679-684.

Надійшла до редакції 23.06.2005 р.