

Г. Г. Данагулян, Д. А. Тадевосян, Р. А. Тамазян<sup>а</sup>, Г. А. Паносян<sup>а</sup>

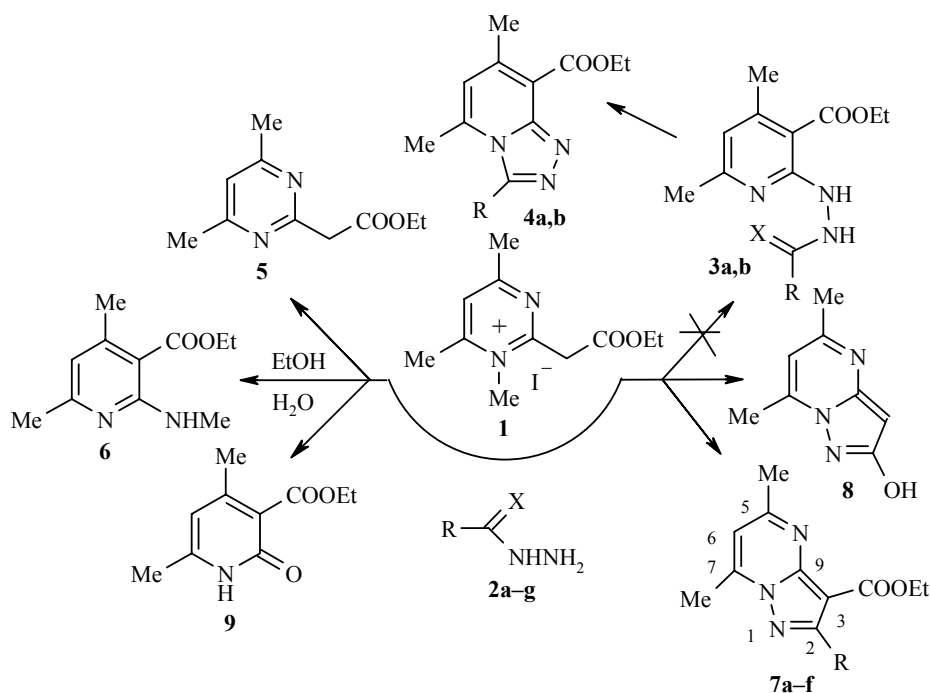
### НОВЫЙ ПУТЬ ТРАНСФОРМАЦИИ ПИРИМИДИНОВОГО КОЛЬЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИДОВ

На основании данных РСА доказано, что взаимодействие иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния с гидразидами ряда карбоновых кислот приводит к производным пиразоло[1,5-*a*]пиримидина, а не к их изомерам – производным триазоло-[4,3-*a*]пиридина, как сообщалось ранее. Это новая, ранее не отмеченная перегруппировка 1,2-диалкилпиримидиниевых солей, протекающая путем рециклизации пиримидинового кольца с включением фрагмента нуклеофильного реагента в продукт трансформации.

**Ключевые слова:** иодид пиримидиния, пиразоло[1,5-*a*]пиримидин, перегруппировка Коста–Сагитуллина, рециклизация, РСА.

Действие гидразина и его производных на четвертичные соли алкилпиримидиния вызывает раскрытие пиримидинового кольца с последующим включением нуклеофила в образовавшийся цикл пиразола или триазола [1, 2]. Первичные амины при действии на те же соли также могут вызывать раскрытие пиримидинового кольца с последующим замыканием его, но уже не на реагент, а на боковые аминную или алкильную группы – перегруппировка Димрота [3, 4] или Коста–Сагитуллина [5, 6] соответственно. При перегруппировке Коста–Сагитуллина нуклеофильный реагент может также войти в положение 2 образовавшегося пиридина, давая так называемую "перегруппировку с переаминированием" [7–9]. Отметим также, что пиримидиниевые соли, содержащие первичную аминную группу в положениях 2 и 4, при взаимодействии с производными гидразина, аминокуанидином и семикарбазидом помимо производных пиразола и триазола могут образовать также продукты перегруппировки Димрота [1, 10, 11].

Ранее нами сообщалось, что действие на иодид 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (**1**), аминокуанидина (**2a**) и изониазида (**2b**) – соединений, содержащих гидразиновый фрагмент, приводит к производным 1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиридина **4a,b** [12]. Предполагалось, что образование бициклического соединения происходит через промежуточный аддукт **3**, т. е. идет "перегруппировка с переаминированием" с последующей циклоконденсацией. Было также найдено, что параллельно образуется и продукт деметилирования исходной соли **5**, а в реакции с аминокуанидином также продукт перегруппировки Коста–Сагитуллина **6**. Однако проведенные позднее рентгенструктурные исследования показали, что действие гидразида изоникотиновой кислоты (**2b**) на иодид **1** приводит не к 5,7-диметил-1-(4-пиридил)-4-этоксикарбонил-1,2,4-три-



**2–4,7 a** R = NH<sub>2</sub>, **b** R = 4-Py; **2,7 c** R = CH<sub>2</sub>CN, **d** R = CH<sub>2</sub>Ph, **e** R = (4,6-диметилпиримидин-2-ил)метил, **f** R = Me; **2g** R = H; **2,3 a** X = NH, **b** X = O; **2c–g** X = O

азоло[4,3-*a*]пиридину (**4b**), а к его структурному изомеру – 5,7-диметил-2-(4-пиридил)-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидину (**7b**). Отметим, что для правильного установления структуры соединения **7b** ранее полученные ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектры оказались недостаточными и не вполне информативными, поскольку они могли быть практически идентичными для обеих изомерных структур **4** и **7**.

Развивая эти исследования, мы изучили действие на иодид **1** также гидразидов некоторых других карбоновых кислот (табл. 1 и 2).

Т а б л и ц а 1

Данные взаимодействия соли **1** с гидразидами **2b–g**

Гидразид	Растворитель	Время, ч	Выходы соединений, %				
			7	8	5	6	9
<b>2b</b>	Этанол	50	37	–	19	–	–
	Вода	30	27	–	10	–	23
<b>2c</b>	Этанол	60	27	16	12	13	–
	Вода	25	13	4	8	–	40
<b>2d</b>	Этанол	20	21	18	12	10	–
<b>2e</b>	Этанол	30	26	11	15	11	–
<b>2f</b>	Этанол	27	10	31	15	9	–
	Вода	40	–	15	9	–	50
<b>2g</b>	Этанол	30	–	49	13	22	–

Характеристики синтезированных соединений **7b–f** и **8**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	$R_f^*$
		С	Н	N		
<b>7b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>64.62</u>	<u>5.34</u>	<u>18.84</u>	153–154	0.63 (1:3)
		64.86	5.40	18.92		
<b>7c</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>60.37</u>	<u>5.41</u>	<u>21.78</u>	168–169	0.62 (1:1)
		60.46	5.43	21.70		
<b>7d</b>	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>69.81</u>	<u>6.10</u>	<u>13.58</u>	109–110	0.54 (1:1)
		69.60	6.15	13.59		
<b>7e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>63.69</u>	<u>6.17</u>	<u>20.63</u>	145–146	0.55 (1:2)
		63.72	6.19	20.65		
<b>7f</b>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>61.33</u>	<u>6.28</u>	<u>18.13</u>	124–125	0.59 (1:1)
		61.80	6.44	18.02		
<b>8</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	<u>58.88</u>	<u>5.46</u>	<u>25.79</u>	239–240 240–242 °С [13].	0.59 (1:1)
		58.90	5.52	25.77		

\* Элюент толуол–ацетон

В частности, оказалось, что нагревание гидразида циануксусной кислоты (**2c**) с солью **1** в абсолютном этаноле приводит к образованию 5,7-диметил-2-цианометил-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидина (**7c**), структура которого также была подтверждена данными РСА.

Детали рентгеноструктурных исследований и кристаллографические данные соединений **7b** и **7c** объединены в табл. 3. Структуры были расшифрованы прямым методом по программе SHELXTL [13]. Координаты атомов водорода определены из разностных синтезов Фурье. На конечном этапе координаты всех атомов, включая атомы водорода и анизотропные тепловые параметры неводородных атомов, были уточнены вместе в полноматричном МНК. Межатомные расстояния, валентные и конформационные углы в молекулах пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **7b** и **7c** приведены в табл. 4–6, а строение молекул – на рис. 1 и 2. Межатомные расстояния и валентные углы, определенные из уточнения моделей структур, согласуются со среднестатистическими значениями соответствующих величин.

В реакциях иодида **1** с гидрамидами карбоновых кислот наряду с соединениями **5** и **6** было выделено и другое производное пиразоло[1,5-*a*]пиримидина – 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (**8**). Наличие в спектре ЯМР <sup>1</sup>H сигналов двух протонов (H-3 и H-6) при 5.61 и 6.42 м. д., соответственно, и отсутствие сигналов сложноэфирной группы, в сочетании с данными спектров ЯМР <sup>13</sup>C (табл. 7 и 8) и масс-спектров полностью подтверждает строение соединения **8**. Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения является встречный синтез соединения **8** из гидразида **2c** и ацетилацетона [14], приводящий к соединению с аналогичными физико-химическими характеристиками.

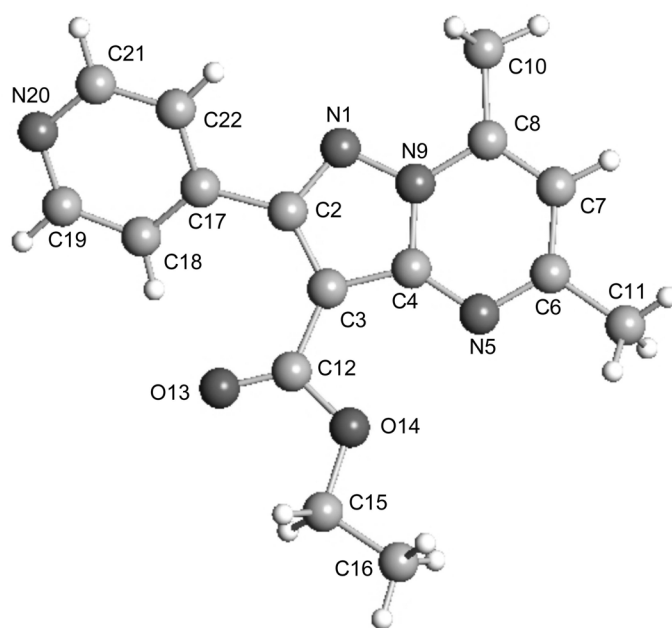


Рис. 1. Атомная структура молекулы 5,7-диметил-2-(4-пиридил)-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**7b**) с нашей нумерацией атомов

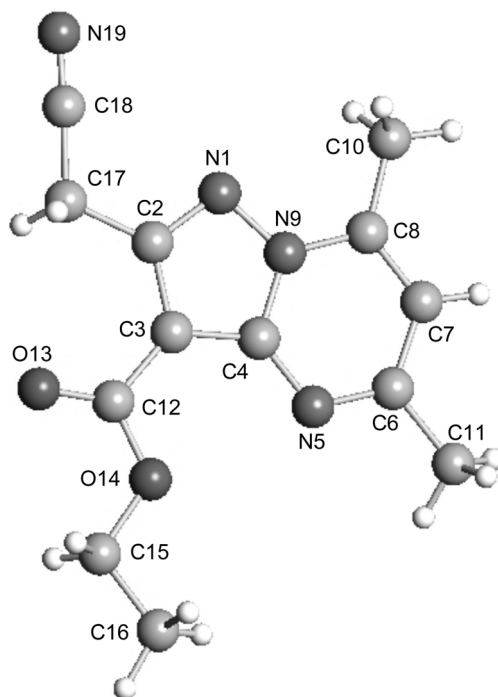


Рис. 2. Атомная структура молекулы 5,7-диметил-2-цианометил-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**7c**) с нашей нумерацией атомов

## Экспериментальные данные PCA

	Соединение 7b	Соединение 7c
Формула	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Молекулярный вес	296.33	258.28
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	<i>P</i> -1(No.2)	<i>P</i> -1(No.2)
Параметры элементарной ячейки		
<i>a</i> , Å	7.6408(15)	8.3450(17)
<i>b</i> , Å	9.845(2)	8.4703(17)
<i>c</i> , Å	11.337(2)	10.793(2)
$\alpha$	108.03(3)	68.52(3)
$\beta$	91.22(3)	70.19(3)
$\gamma$	112.66(3)	86.55(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	738.7(4)	666.1(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> <sub>рентг</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.332	1.288
<i>M</i> (MoK $\alpha$ ) мм <sup>-1</sup>	0.091	0.091
<i>F</i> (000)	312	272
Размеры кристалла, см	0.025 × 0.03 × 0.03	0.03 × 0.023 × 0.03
	Сбор данных	
Температура, К	293	293
Излучение, длина волны, Å	MoK $\alpha$ , $\lambda$ = 0.71073	MoK $\alpha$ , $\lambda$ = 0.71073
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$	1.9, 30.0	2.0, 30.0
Индексы	-10 < <i>h</i> < 10; -13 < <i>k</i> < 13; 0 < <i>l</i> < 15	-11 < <i>h</i> < 11; -11 < <i>k</i> < 11; 0 < <i>l</i> < 15
Число независимых измерений, <i>R</i> (int)	4500, 4299, 0.022	4081, 3888, 0.008
Число наблюдаемых отражений, <i>I</i> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2709	3192
	Уточнение	
Число отражений параметров	4299 264	3888 229
<i>R</i> , w <i>R</i> 2, <i>S</i>	0.0509, 0.1381, 1.02	0.0485, 0.1459, 1.04
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00	0.00, 0.00
$\Delta\rho_{\min}$	-0.21	-0.20
$\Delta\rho_{\max}$ , e/Å <sup>3</sup>	0.23	0.29

Длины связей (*l*) в молекулах 5,7-диметил-2-(4-пиридил)-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидина (7b) и 5,7-диметил-2-цианометил-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидина (7c)

Соединение 7b		Соединение 7c	
Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
O <sub>(13)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.205(2)	O <sub>(13)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.213(18)
O <sub>(14)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.328(2)	O <sub>(14)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.323(16)
O <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.444(3)	O <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.451(19)
N <sub>(1)</sub> -N <sub>(9)</sub>	1.361(2)	N <sub>(1)</sub> -N <sub>(9)</sub>	1.371(14)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.341(2)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.332(16)
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.348(2)	N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.344(15)
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.325(2)	N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.324(17)
N <sub>(9)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.383(2)	N <sub>(9)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.386(14)
N <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.373(2)	N <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.370(16)
N <sub>(20)</sub> -C <sub>(19)</sub>	1.331(3)	N <sub>(19)</sub> -C <sub>(18)</sub>	1.134(2)
N <sub>(20)</sub> -C <sub>(21)</sub>	1.332(3)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.406(16)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.423(2)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	1.500(2)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	1.485(2)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.402(17)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.410(2)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.456 (17)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.468(2)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.417(18)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.410(3)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1.492(2)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1.500(3)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.361(17)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.358(3)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.486(18)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.480(3)	C <sub>(15)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1.468(3)
C <sub>(15)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1.495(3)	C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18)</sub>	1.457(2)
C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18)</sub>	1.382(2)	C <sub>(7)</sub> -H <sub>(7)</sub>	0.93(17)
C <sub>(17)</sub> -C <sub>(22)</sub>	1.392(2)	C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10A)</sub>	0.94(2)
C <sub>(18)</sub> -C <sub>(19)</sub>	1.384(3)	C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10B)</sub>	1.00(3)
C <sub>(21)</sub> -C <sub>(22)</sub>	1.380(3)	C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	0.98(3)
C <sub>(7)</sub> -H <sub>(7)</sub>	0.97(2)	C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11A)</sub>	0.96(3)
C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10A)</sub>	0.94(3)	C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11B)</sub>	0.97(3)
C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10B)</sub>	0.97(3)	C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11C)</sub>	0.99(3)
C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	0.96(3)	C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15A)</sub>	0.99(3)
C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11A)</sub>	0.96(4)	C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15B)</sub>	0.92(3)
C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11B)</sub>	0.99(4)	C <sub>(16)</sub> -H <sub>(16A)</sub>	1.05(2)
C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11C)</sub>	0.91(4)	C <sub>(16)</sub> -H <sub>(16B)</sub>	0.90(4)
C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15A)</sub>	0.99(3)	C <sub>(16)</sub> -H <sub>(16C)</sub>	1.09(4)
C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15B)</sub>	1.05(3)	C <sub>(17)</sub> -H <sub>(17A)</sub>	0.98(3)
C <sub>(16)</sub> -H <sub>(16A)</sub>	0.96(3)	C <sub>(17)</sub> -H <sub>(17B)</sub>	0.97(3)
C <sub>(16)</sub> -H <sub>(16B)</sub>	0.97(3)		
C <sub>(16)</sub> -H <sub>(16C)</sub>	0.96(3)		
C <sub>(18)</sub> -H <sub>(18)</sub>	0.94(2)		
C <sub>(19)</sub> -H <sub>(19)</sub>	0.94(3)		
C <sub>(21)</sub> -H <sub>(21)</sub>	1.00(2)		
C <sub>(22)</sub> -H <sub>(22)</sub>	0.94(2)		

Валентные углы ( $\omega$ ) в молекулах 7b и 7c

Соединение 7b				Соединение 7c			
Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(12)</sub> -O <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	117.15(16)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub> -C <sub>(22)</sub>	118.39(15)	C <sub>(12)</sub> -O <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	118.07(12)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -H <sub>(7)</sub>	117.8(10)
N <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	104.54(13)	C <sub>(18)</sub> -C <sub>(17)</sub> -C <sub>(22)</sub>	117.07(16)	N <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	103.63(9)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -H <sub>(7)</sub>	121.4(10)
C <sub>(4)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	116.77(15)	C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18)</sub> -C <sub>(19)</sub>	118.91(17)	C <sub>(4)</sub> -N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	116.87(10)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10A)</sub>	111.9(14)
N <sub>(1)</sub> -N <sub>(9)</sub> -C <sub>(4)</sub>	113.04(14)	N <sub>(20)</sub> -C <sub>(19)</sub> -C <sub>(18)</sub>	124.62(18)	N <sub>(1)</sub> -N <sub>(9)</sub> -C <sub>(4)</sub>	112.90(10)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10B)</sub>	111.8(12)
N <sub>(1)</sub> -N <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	124.09(14)	N <sub>(20)</sub> -C <sub>(21)</sub> -C <sub>(22)</sub>	123.98(17)	N <sub>(1)</sub> -N <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	124.75(10)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	109.0(12)
C <sub>(4)</sub> -N <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	122.82(14)	C <sub>(17)</sub> -C <sub>(22)</sub> -C <sub>(21)</sub>	119.47(17)	C <sub>(4)</sub> -N <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	122.35(10)	H <sub>(10A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10B)</sub>	108(2)
C <sub>(19)</sub> -N <sub>(20)</sub> -C <sub>(21)</sub>	115.92(17)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -H <sub>(7)</sub>	119.1(11)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	113.48(11)	H <sub>(10A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	108(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	112.41(15)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -H <sub>(7)</sub>	120.2(11)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	120.56(11)	H <sub>(10B)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	108(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	114.68(14)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10A)</sub>	112.2(16)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	125.95(12)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11A)</sub>	113.2(17)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	132.91(16)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10B)</sub>	111.7(19)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	104.75(10)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11B)</sub>	115.7(12)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	104.44(14)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	111.2(13)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(12)</sub>	126.15(12)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11C)</sub>	110.8(16)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(12)</sub>	129.49(15)	H <sub>(10A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10B)</sub>	104(2)	C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(12)</sub>	129.06(11)	H <sub>(11A)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11B)</sub>	101(2)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(12)</sub>	125.89(14)	H <sub>(10A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	106(3)	N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -N <sub>(9)</sub>	121.91(11)	H <sub>(11A)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11C)</sub>	104(2)
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -N <sub>(9)</sub>	121.29(15)	H <sub>(10B)</sub> -C <sub>(10)</sub> -H <sub>(10C)</sub>	111(2)	N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	132.87(11)	H <sub>(11B)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11C)</sub>	111(2)
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	133.14(16)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11A)</sub>	110(2)	N <sub>(9)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	105.22(10)	O <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15A)</sub>	110.5(13)
N <sub>(9)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	105.58(13)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11B)</sub>	113(2)	N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	122.68(12)	O <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15B)</sub>	106.7(14)
N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	123.15(16)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub> -H <sub>(11C)</sub>	113(2)	N <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(11)</sub>	117.22(12)	C <sub>(16)</sub> -C <sub>(15)</sub> -H <sub>(15A)</sub>	112.2(12)

$N_{(5)}-C_{(6)}-C_{(11)}$	116.13(18)	$H_{(11A)}-C_{(11)}-H_{(11B)}$	107(3)	$C_{(7)}-C_{(6)}-C_{(11)}$	120.09(12)	$C_{(16)}-C_{(15)}-H_{(15B)}$	113.0(14)
$C_{(7)}-C_{(6)}-C_{(11)}$	120.72(18)	$H_{(11A)}-C_{(11)}-H_{(11C)}$	107(3)	$C_{(6)}-C_{(7)}-C_{(8)}$	120.80(12)	$H_{(15A)}-C_{(15)}-H_{(15B)}$	107(2)
$C_{(6)}-C_{(7)}-C_{(8)}$	120.68(18)	$H_{(11B)}-C_{(11)}-H_{(11C)}$	107(3)	$N_{(9)}-C_{(8)}-C_{(7)}$	115.38(11)	$C_{(15)}-C_{(16)}-H_{(16A)}$	112.3(13)
$N_{(9)}-C_{(8)}-C_{(7)}$	115.24(16)	$O_{(14)}-C_{(15)}-H_{(15A)}$	109.6(14)	$N_{(9)}-C_{(8)}-C_{(10)}$	118.27(11)	$C_{(15)}-C_{(16)}-H_{(16B)}$	120.7(19)
$N_{(9)}-C_{(8)}-C_{(10)}$	118.40(16)	$O_{(14)}-C_{(15)}-H_{(15B)}$	109.6(13)	$C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(10)}$	126.34(13)	$C_{(15)}-C_{(16)}-H_{(16C)}$	92.4(18)
$C_{(7)}-C_{(8)}-C_{(10)}$	126.32(17)	$C_{(16)}-C_{(15)}-H_{(15A)}$	113.7(13)	$O_{(13)}-C_{(12)}-O_{(14)}$	123.53(13)	$H_{(16A)}-C_{(16)}-H_{(16B)}$	116(2)
$O_{(13)}-C_{(12)}-O_{(14)}$	122.95(17)	$C_{(16)}-C_{(15)}-H_{(15B)}$	114.2(12)	$O_{(13)}-C_{(12)}-C_{(3)}$	124.12(12)	$H_{(16A)}-C_{(16)}-H_{(16C)}$	103(2)
$O_{(13)}-C_{(12)}-C_{(3)}$	125.95(16)	$H_{(15A)}-C_{(15)}-H_{(15B)}$	103(2)	$O_{(14)}-C_{(12)}-C_{(3)}$	112.34(11)	$H_{(16B)}-C_{(16)}-H_{(16C)}$	108(3)
$O_{(14)}-C_{(12)}-C_{(3)}$	111.10(15)	$C_{(15)}-C_{(16)}-H_{(16A)}$	111.6(15)	$O_{(14)}-C_{(15)}-C_{(16)}$	107.18(17)	$C_{(2)}-C_{(17)}-H_{(17A)}$	105.3(14)
$O_{(14)}-C_{(15)}-C_{(16)}$	106.9(2)	$C_{(15)}-C_{(16)}-H_{(16B)}$	108.2(15)	$C_{(2)}-C_{(17)}-C_{(18)}$	113.91(14)	$C_{(2)}-C_{(17)}-H_{(17B)}$	109.9(15)
$C_{(2)}-C_{(17)}-C_{(18)}$	124.47(15)	$C_{(15)}-C_{(16)}-H_{(16C)}$	109.2(19)	$N_{(19)}-C_{(18)}-C_{(17)}$	177.2(2)	$C_{(18)}-C_{(17)}-H_{(17A)}$	106.7(13)
$H_{(16A)}-C_{(16)}-H_{(16B)}$	108(2)	$C_{(18)}-C_{(19)}-H_{(19)}$	117.8(13)	$C_{(18)}-C_{(17)}-H_{(17B)}$	106.2(12)	$H_{(17A)}-C_{(17)}-H_{(17B)}$	115(2)
$H_{(16A)}-C_{(16)}-H_{(16C)}$	111(3)	$N_{(20)}-C_{(21)}-H_{(21)}$	117.0(16)				
$H_{(16B)}-C_{(16)}-H_{(16C)}$	109(3)	$C_{(22)}-C_{(21)}-H_{(21)}$	119.0(16)				
$C_{(17)}-C_{(18)}-H_{(18)}$	121.0(12)	$C_{(17)}-C_{(22)}-H_{(22)}$	120.5(12)				
$C_{(19)}-C_{(18)}-H_{(18)}$	120.1(12)	$C_{(21)}-C_{(22)}-H_{(22)}$	119.9(12)				
$N_{(20)}-C_{(19)}-H_{(19)}$	117.6(13)						



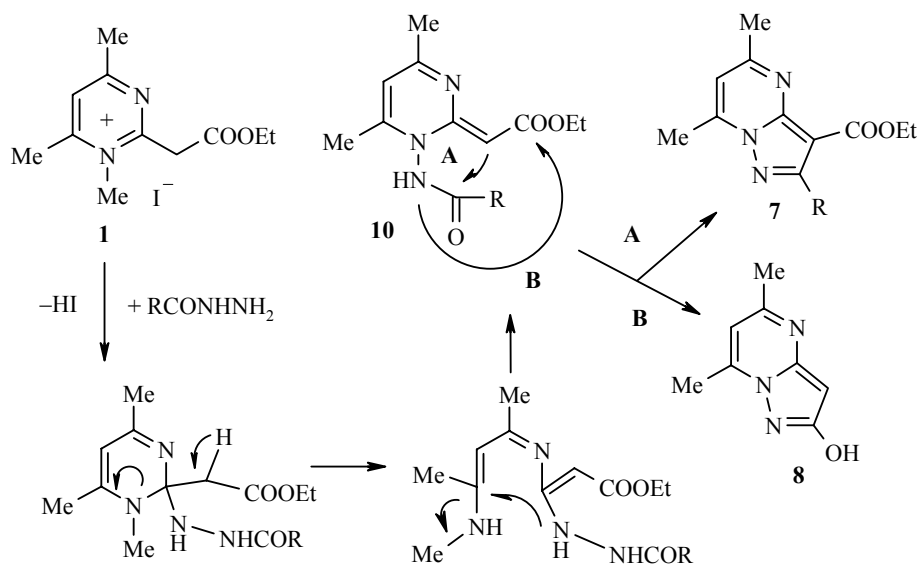
Торсионные углы ( $\delta$ ) в молекулах соединений 7b и 7c

Соединение 7b		Соединение 7c	
Угол	$\delta$ , град.	Угол	$\delta$ , град.
C(15)-O(14)-C(12)-O(13)	-0.4(3)	C(15)-O(14)-C(12)-O(13)	-0.4(2)
C(12)-O(14)-C(15)-C(16)	-179.5(2)	C(12)-O(14)-C(15)-C(16)	-175.24(18)
N(9)-N(1)-C(2)-C(3)	-0.11(19)	C(2)-N(1)-N(9)-C(4)	0.29(13)
C(2)-N(1)-N(9)-C(8)	-177.39(16)	N(9)-N(1)-C(2)-C(3)	0.53(14)
C(6)-N(5)-C(4)-N(9)	0.2(3)	C(4)-N(5)-C(6)-C(11)	179.51(12)
C(4)-N(5)-C(6)-C(11)	-179.41(19)	C(6)-N(5)-C(4)-N(9)	0.36(17)
C(4)-N(9)-C(8)-C(7)	2.3(3)	N(1)-N(9)-C(4)-N(5)	178.62(11)
C(8)-N(9)-C(4)-N(5)	-2.1(3)	C(8)-N(9)-C(4)-N(5)	-0.85(18)
N(1)-N(9)-C(4)-C(3)	-0.2(2)	C(4)-N(9)-C(8)-C(7)	0.82(17)
N(1)-N(9)-C(8)-C(10)	1.8(3)	N(1)-N(9)-C(8)-C(7)	-178.59(12)
C(2)-N(20)-C(19)-C(18)	0.3(4)	C(3)-C(2)-C(17)-C(18)	-177.57(14)
N(1)-C(2)-C(17)-C(18)	150.45(19)	C(17)-C(2)-C(3)-C(4)	177.57(13)
C(17)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.15(18)	C(17)-C(2)-C(3)-C(12)	-4.2(2)
C(3)-C(2)-C(17)-C(22)	152.6(2)	C(12)-C(3)-C(4)-N(5)	3.5(2)
C(3)-C(2)-C(17)-C(18)	-30.4(3)	C(4)-C(3)-C(12)-O(14)	-0.50(19)
C(2)-C(3)-C(4)-N(9)	0.09(18)	C(4)-C(3)-C(12)-O(13)	178.94(14)
C(2)-C(3)-C(12)-O(13)	2.4(3)	C(2)-C(3)-C(12)-O(14)	178.27(12)
C(2)-C(3)-C(12)-O(14)	177.14(17)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.47(13)
C(4)-C(3)-C(12)-O(13)	176.80(18)	C(6)-C(7)-C(8)-C(10)	178.74(13)
N(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.9(3)	C(15)-O(14)-C(12)-C(3)	179.03(12)
C(6)-C(7)-C(8)-N(9)	-0.9(3)	C(2)-N(1)-N(9)-C(8)	179.74(12)
C(2)-C(17)-C(18)-C(19)	-178.27(19)	N(9)-N(1)-C(2)-C(17)	-178.23(12)
C(2)-C(17)-C(22)-C(21)	177.4(2)	C(4)-N(5)-C(6)-C(7)	0.09(18)
N(20)-C(21)-C(22)-C(17)	1.2(4)	C(6)-N(5)-C(4)-C(3)	179.80(13)
C(15)-O(14)-C(12)-C(3)	179.22(17)	N(1)-N(9)-C(4)-C(3)	-0.96(13)
N(9)-N(1)-C(2)-C(17)	179.21(14)	C(4)-N(9)-C(8)-C(10)	-178.38(12)
C(2)-N(1)-N(9)-C(4)	0.2(2)	N(1)-N(9)-C(8)-C(10)	2.21(18)
C(4)-N(5)-C(6)-C(7)	1.3(3)	C(8)-N(9)-C(4)-C(3)	179.57(11)
C(6)-N(5)-C(4)-C(3)	-179.18(19)	N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.11(15)
C(8)-N(9)-C(4)-C(3)	177.43(16)	N(1)-C(2)-C(3)-C(12)	177.10(12)
C(4)-N(9)-C(8)-C(10)	-175.52(19)	N(1)-C(2)-C(17)-C(18)	1.0(2)
N(1)-N(9)-C(4)-N(5)	-179.66(16)	C(2)-C(3)-C(4)-N(9)	1.17(13)
N(1)-N(9)-C(8)-C(7)	179.66(18)	C(2)-C(3)-C(4)-N(5)	-178.34(13)
C(19)-N(20)-C(21)-C(22)	-1.4(4)	C(12)-C(3)-C(4)-N(9)	-176.97(12)
C(17)-C(2)-C(3)-C(12)	-3.9(3)	C(2)-C(3)-C(12)-O(13)	1.2(2)
N(1)-C(2)-C(3)-C(12)	175.31(17)	N(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.1(2)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0(2)	C(6)-C(7)-C(8)-N(9)	-0.38(19)
N(1)-C(2)-C(17)-C(22)	-26.6(2)		
C(12)-C(3)-C(4)-N(9)	-175.43(16)		
C(12)-C(3)-C(4)-N(5)	4.0(3)		
C(2)-C(3)-C(4)-N(5)	179.50(19)		
C(4)-C(3)-C(12)-O(14)	-2.8(2)		
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	179.8(2)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(10)	176.8(2)		
C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.2(3)		
C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	0.2(3)		
C(17)-C(18)-C(19)-N(20)	1.0(4)		

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , соединений **7b–f** и **8** в ДМСО- $d_6$ 

Со- еди- нение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)					R
	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , т, $J=7.1$	5- $\text{CH}_3$ , с	7- $\text{CH}_3$ , с	$\text{OCH}_2$ , к, $J=7.1$	Н-6, с	
<b>7b</b>	1.27	2.62	2.79	4.32	6.99	7.72 (2H, д, $J=6.8$ , Н-2'',6''); 8.74 (2H, д, $J=6.8$ , Н-3'', Н-5'')
<b>7c</b>	1.44	2.68	2.82	4.44	6.78	4.23 (2H, с, $\text{CH}_2\text{CN}$ )
<b>7d</b>	1.38	2.62	2.77	4.30	6.83	4.41 (2H, с, 2- $\text{CH}_2$ ); 7.08– 7.29 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>7e</b>	1.19	2.61	2.72	4.14	6.84	2.35 (6H, с, Н-4',6'); 4.55 (2H, с, 2- $\text{CH}_2$ ); 6.86 (H, с, Н-5')
<b>7f</b>	1.29	2.59	2.71	4.34	6.82	2.57 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ )
<b>8</b>	–	2.44	2.54	–	6.42	5.61 (H, с, Н-3); 10.37 (H, уш. с, OH)

Получение производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидина привело нас к новой интерпретации данной трансформации. Схематически образование пиразолопиримидинов **7** и **8** можно представить следующим образом:



По-видимому, после атаки гидразинового фрагмента по положению 2 пиридина [15] и последующей рециклизации образуется интермедиат **10**, который далее может вторично циклизоваться в двух направлениях – с образованием соединений **7a–f** (путь А) и **8** (путь В).

Конкурентной этим трансформациям является перегруппировка Коста–Сагитуллина, приводящая к соединению **6**. В случае атаки по метильной

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 7b–g и 8

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.											
	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	5- $\text{CH}_3$	7- $\text{CH}_3$	$\text{O}-\text{CH}_2$	$\text{C}_{(2)}$	$\text{C}_{(3)}$	$\text{C}_{(5)}$	$\text{C}_{(6)}$	$\text{C}_{(7)}$	$\text{C}_{(9)}$	$\text{C}=\text{O}$	R
<b>7b</b>	13.82	16.23	24.28	59.13	148.54	99.54	161.60	110.47	145.19	148.14	161.21	123.45 ( $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$ ); 139.90 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 153.94 ( $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(6)}$ )
<b>7c</b>	14.03	16.24	24.80	59.17	149.36	98.53	162.04	110.61	145.62	147.55	161.56	17.80 (2- $\text{CH}_2$ ); 115.72 (CN)
<b>7d</b>	13.97	16.28	24.07	58.42	158.27	99.89	160.33	109.39	144.85	147.82	161.88	33.60 (2- $\text{CH}_2$ ); 125.22 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 127.34 ( $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ ); 128.26 ( $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$ ); 138.58 ( $\text{C}_{(1)}$ )
<b>7e</b>	13.82	16.36	24.14	58.23	156.07	99.77	160.26	109.28	144.88	147.93	161.73	23.12 (4'- и 6'- $\text{CH}_3$ ); 116.6 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 166.83 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 165.32 ( $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(6)}$ )
<b>7f</b>	14.12	16.28	24.10	58.37	156.26	95.36	162.10	109.20	144.67	147.91	160.26	14.55 (2- $\text{CH}_3$ )
<b>8</b>	–	16.40	23.68	–	156.33	99.54	165.67	105.53	143.47	148.47	–	–

группе кватернизированного атома азота образуется продукт деметилирования **5**. Фактически соль **1** трансформируется в четырех конкурентных направлениях.

Отметим, что в случае гидразидов уксусной **2f** и муравьиной **2g** кислот основным продуктом реакции становится соединение **8**, которое в случае аминокванидина **2a** и изониазида **2b** вовсе не образуется. В реакции с гидразидом **2g** нам не удалось выделить соединение **7g**.

При проведении реакции в водной среде, как и в случае перегруппировки той же соли действием водных растворов аминов [16], вместо продукта нормальной перегруппировки Коста–Сагитуллина образуется пиридон **9**.

Таким образом, полученные результаты не только расширяют представления о рециклизациях пиримидиниевых солей, но и открывают новый оригинальный путь синтеза производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре фирмы Varian Mercury 300 (300, 76 МГц соответственно), используемом в рамках программы US CRDF RESC 17-5, в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. РСА проводили на рефрактометре CAD-4 Enraf-Nonius. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре МК-1321 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации 70 эВ. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, проявляли парами иода и реактивом Эрлиха. Препаративное деление осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле ( $L^{5/40}$ ). Соединения **5** [ $R_f$  0.67 (толуол–ацетон, 1:1)], **6** [ $R_f$  0.62 (толуол–ацетон, 4:1)] и **9** [ $R_f$  0.52 (толуол–ацетон, 1:2)] идентичны по температурам плавления и спектрам ЯМР известным образцам, а гидразиды **2b–d, f, g** получены аналогично методике получения соединения **2e**. Характеристики и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  синтезированных соединений **7b–f** и **8** приведены в табл. 2, 7 и 8.

**Гидразид 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (2e).** Смесь 1.94 г (0.01 моль) этилового эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты и 1 мл (0.02 моль) 85% раствора гидрата гидразина нагревают 18 ч в 10 мл этанола. Растворитель и избыток гидразина отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из 10 мл абсолютного этанола. Кристаллы отфильтровывают, промывают горячим гексаном и получают 1.69 г (94%) гидразида **2e**, т. пл. 135–137 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.41 (6H, с, 4- и 6- $\text{CH}_3$ ); 3.32 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 3.60 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.95 (1H, с, H-5); 9.03 (H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.16 (4- и 6- $\text{CH}_3$ ); 44.12 ( $\text{CH}_2$ ); 117.15 ( $\text{C}_5$ ); 164.26 ( $\text{C}_2$ ); 165.58 ( $\text{C}_4$  и  $\text{C}_6$ ); 167.45 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом изоникотиновой кислоты (2b) в абсолютном этаноле.** Смесь 5.1 г (0.015 моль) соли **1** и 4.1 г (0.03 моль) гидразида **2b** в 20 мл абсолютного этанола нагревают 50 ч при ~100 °С. Далее отгоняют растворитель, остаток растворяют в 10 мл воды и экстрагируют толуолом (4 × 10 мл). Толуольные вытяжки сушат  $\text{MgSO}_4$  и упаривают в вакууме. Остаток делят на колонке (толуол–ацетон, 3:1). Получают 1.64 г (37%) соединения **7b** и 0.55 г (19%) соединения **5**.

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом 2b в воде.** Раствор 1.34 г (0.004 моль) иодида **1** и 1.1 г (0.008 моль) гидразида **2b** в 10 мл воды нагревают 30 ч при ~100 °С, затем экстрагируют хлороформом (3 × 10 мл), сушат  $\text{MgSO}_4$  и отгоняют растворитель. Остаток делят на колонке (толуол–ацетон, 2:1) и получают 0.27 г (27%) соединения **7b**, 0.075 г (10%) соединения **5** и 0.18 г (23%) соединения **9**.

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом циануксусной кислоты 2c в абсолютном этаноле.** Смесь 4.08 г (0.012 моль) соли **1** и 2.37 г (0.024 моль) гидразида **2c** нагревают 50 ч в 15 мл абсолютного этанола. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 10–12 мл воды и экстрагируют толуолом (3 × 15 мл). Толуольный раствор сушат  $\text{MgSO}_4$ , отгоняют

растворитель, а остаток делят на колонке (толуол–ацетон, 4:1). Получают 0.85 г (27%) соединения **7c**, 0.28 г (12%) соединения **5** и 0.32 г (13%) соединения **6**. Из водного раствора отгоняют растворитель и препаративным делением на колонке (толуол–ацетон, 1:1) получают 0.31 г (16%) соединения **8**. Масс-спектр соединения **8**,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 163 (100), 124 (10), 108 (16), 93 (11), 81 (10), 67 (9), 53 (7).

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом 2c в воде.** Смесь 4.08 г (0.012 моль) соли **1** и 2.37 г (0.24 моль) **2c** нагревают 25 ч в 15 мл воды. Далее обрабатывают аналогично методике взаимодействия соединений **1** и **2c** в воде и из толуольного раствора получают 0.21 г (8%) соединения **5** и 0.4 г (13%) соединения **7c**, а из водного – 0.93 г (40%) соединения **9** и 0.07 г (4%) соединения **8**.

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (2e) в абсолютном этаноле.** Смесь 1.34 г (0.004 моль) соли **1** и 1.44 г (0.03 моль) гидразида **2e** в 7 мл абсолютного этанола нагревают 30 ч при ~100 °С. Далее отгоняют растворитель, остаток делят препаративно на колонке (толуол–ацетон, 1:1). Получают 0.35 г (26%) соединения **7e**, 0.12 г (15%) соединения **5**, 0.09 г (11%) соединения **6** и 0.07 г (11%) соединения **8**. Масс-спектр **2e**,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 339 (64), 294 (44), 293 (100), 267 (12), 266 (15), 112 (13), 42 (14), 28 (18), 18 (37).

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом фенилуксусной кислоты (2d) в абсолютном этаноле.** Раствор 2.04 г (0.006 моль) соли **1** и 1.8 г (0.03 моль) гидразида **2d** в 10 мл абсолютного этанола нагревают 20 ч. Далее обрабатывают аналогично методике взаимодействия соединений **1** и **2e** в воде и получают 0.39 г (21%) соединения **7d**, 0.14 г (12%) соединения **5**, 0.12 г (10%) соединения **6** и 0.18 г (18%) соединения **8**.

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом уксусной кислоты 2f в абсолютном этаноле.** Смесь 1.02 г (0.003 моль) соли **1** и 0.44 г (0.06 моль) гидразида **2f** в 8 мл абсолютного этанола нагревают 27 ч при ~100 °С. Отгоняют растворитель, остаток последовательно промывают гексаном и хлороформом. Из гексановой вытяжки удаляют растворитель, а остаток делят на колонке (гексан–ацетон, 4:1). Получают 0.7 г (10%) соединения **7f**, 0.09 г (15%) соединения **5**, 0.55 г (9%) соединения **6**. Из хлороформной вытяжки отгоняют растворитель, а остаток делят препаративно на колонке (толуол–ацетон, 2:1). Получают 0.15 г (31%) соединения **8**.

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом 2f в воде.** Раствор 1.34 г (0.004 моль) иодида **1** и 0.66 г (0.008 моль) гидразида **2f** в 10 мл воды нагревают 40 ч, экстрагируют гексаном и хлороформом и обрабатывают аналогично методике взаимодействия соединений **1** и **2f** в абсолютном этаноле и получают из гексанового раствора 0.07 г (9%) соединения **5**, а из хлороформенного – 0.1 г (15%) соединения **8** и 0.39 г (50%) соединения **9**.

**Взаимодействие соли 1 с гидразидом муравьиной кислоты 2g в абсолютном этаноле.** Смесь 1.34 г (0.003 моль) соли **1** и 0.44 г (0.06 моль) гидразида **2g** в 8 мл абсолютного этанола нагревают 30 ч при ~100 °С. Отгоняют растворитель, остаток промывают хлороформом и препаративным делением на колонке (гексан–ацетон, 3:1), получают 0.1 г (13%) соединения **5**, 0.18 г (22%) соединения **6** и 0.32 г (49%) соединения **8**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA – US CRDF, грант N CH 090-02 / 12040), а также в рамках научной темы 0543 Министерства науки и образования Республики Армения.*

*Авторы благодарят проф. Алана Катрицкого (Университет Флориды, США) за поддержку и сотрудничество.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. G. Dickinson, N. W. Jacobsen, R. G. Gillis, *Austral. J. Chem.*, **28**, 859 (1975).
2. R. G. Dickinson, W. J. Noel, *Austral. J. Chem.*, **28**, 2435 (1975).
3. D. J. Brown, *Mechanism of Molecular Migration*, J. Wiley, New-York, 1968, **1**, 209.
4. M. Wahren, *Zeitschr. Chem.*, **9**, 241 (1969).
5. R. S. Sagitullin, A. N. Kost, G. G. Danagulyan, *Tetrahedron Lett.*, 4135 (1978).

6. Я. П. Страдынь, *XTC*, 1567 (1979).
7. G. G. Danagulyan, L.G. Sahakyan, A. R. Katritzky, S. N. Denisenko, *Heterocycles*, **53**, 419 (2000).
8. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, *XTC*, 1434 (1999).
9. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, *Хим. журн. Армении*, **53**, 147 (2000).
10. С. К. Робев, *XTC*, 1587 (1981).
11. S. K. Robev, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2903 (1982).
12. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, Д. А. Тадевосян, *XTC*, 305 (2003).
13. G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 6.12, Bruker AXS 5465 Inc., Madison, WI-53711-5373, USA (copyright 2000).
14. W. Ried, E.-U. Koher, *Liebigs Ann. Chem.*, **647**, 116 (1961).
15. Г. Г. Данагулян, Ф. С. Киноян, Д. А. Тадевосян, *XTC*, 303 (2003).
16. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, А. Р. Катрицкий, С. Н. Денисенко, *XTC*, 1572 (1999).

*Институт органической химии  
НАН Республики Армения,  
Ереван 375091  
e-mail: gdanag@email.com*

*Поступило в редакцию 26.10.2005*

<sup>a</sup>*Центр исследования строения молекул  
НАН Республики Армения,  
Ереван 375014  
e-mail: henry@msrc.am.*