

## Синтез *N*- и *C*-азолилзамещенных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов рециклизацией солей пиримидиния

Геворг Г. Данагулян<sup>1,2\*</sup>, Аракся К. Туманян<sup>1,2</sup>, Оганес С. Агтарян<sup>2</sup>,  
Рафаел А. Тамазян<sup>3</sup>, Анна Г. Данагулян<sup>1,2</sup>, Армен Г. Айвазян<sup>3</sup>

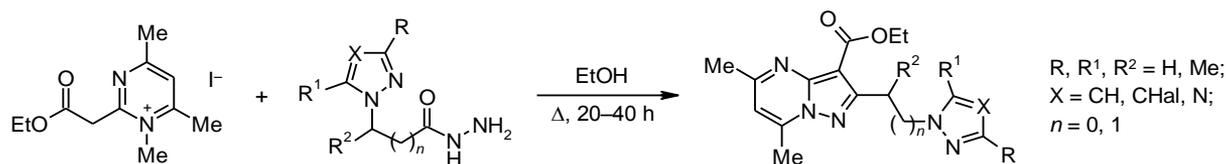
<sup>1</sup> Российско-Армянский (Славянский) университет,  
ул. Овсена Эмина, 123, Ереван 0051, Армения; e-mail: gdanag@email.com

<sup>2</sup> Институт органической химии  
Научно-технологического центра органической  
и фармацевтической химии НАН Республики Армения,  
пр. Азатутян, 26, Ереван 0014, Армения

<sup>3</sup> Центр исследования строения молекул  
Научно-технологического центра органической  
и фармацевтической химии НАН Республики Армения,  
пр. Азатутян, 26, Ереван 0014, Армения; e-mail: rafael@msrc.am

Поступило 19.03.2015

Принято 21.04.2015



Изучено взаимодействие иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния с гидразидами *N*-азолил- и *C*-пиразолилзамещенных карбоновых кислот, синтез которых осуществлен реакцией их эфиров с гидразингидратом. Показано, что в результате взаимодействия происходит рециклизация и образуются этиловые эфиры 2-(пиразолилалкил)- и 2-(азолилалкил)-5,7-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин-3-карбоновых кислот. Помимо отмеченных пиразолопиримидинов из реакционной смеси во всех случаях был выделен и другой продукт рециклизации – 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин.

**Ключевые слова:** гидразид, иодид пиримидиния, пиразол, пиразоло[1,5-*a*]пиримидин, перегруппировка.

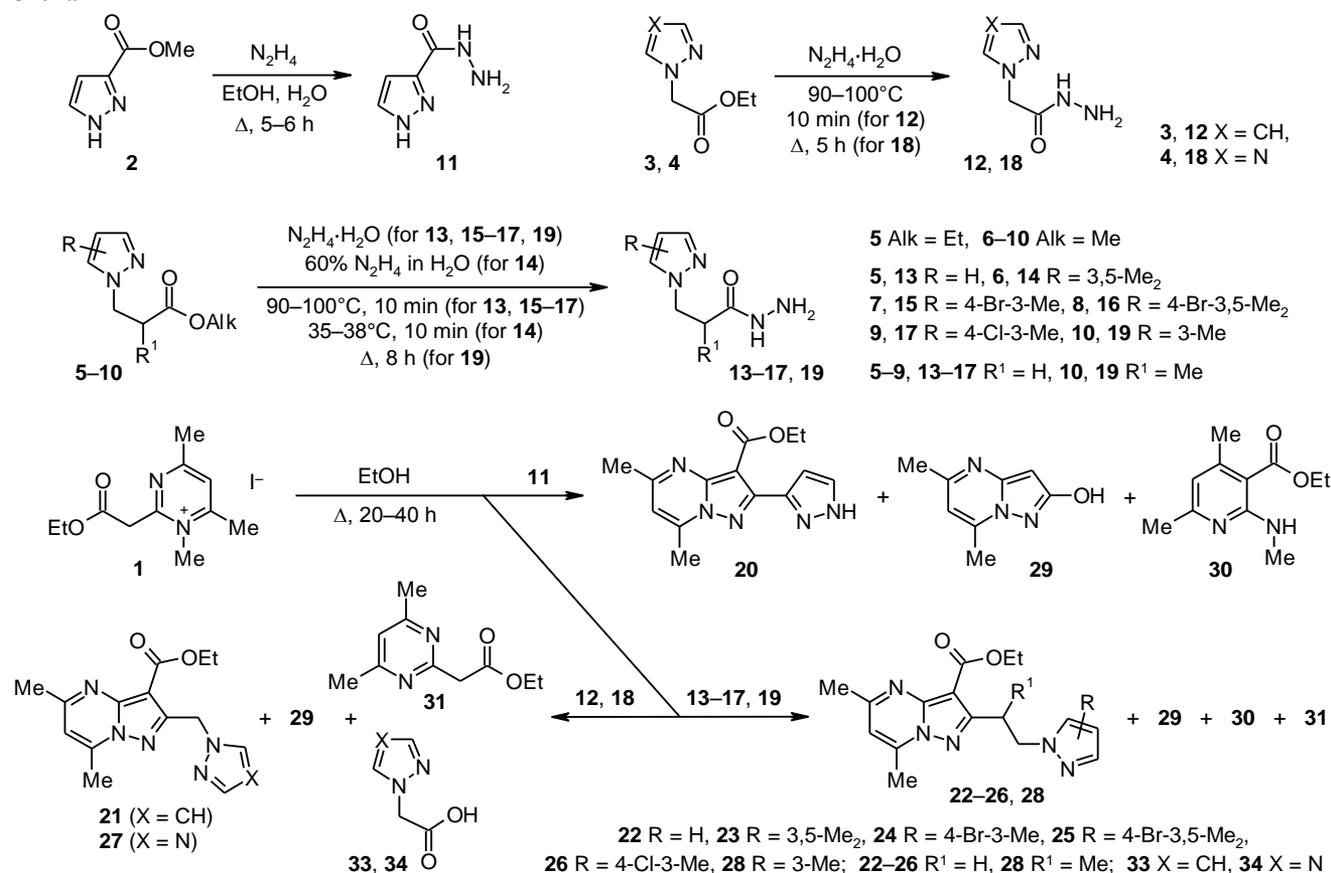
Известно, что синтез пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов, как впрочем и других азолопиримидинов, может быть осуществлен двумя путями: из пиримидинового либо пятичленного цикла путем надстройки к имеющемуся гетероциклу второго, недостающего, цикла.<sup>1,2</sup> Так, описаны синтезы подобных аннелированных систем из 5-аминопиразолов и других  $\alpha$ -аминоазолов реакциями с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями и их производными.<sup>1,2</sup> Примером синтеза азолопиримидинов на базе пиримидина является взаимодействие 2-гидразинопиримидинов с ортомуравьиным эфиром и некоторыми другими производными карбоновых кислот.<sup>3,4</sup>

Ранее в ходе исследования рециклизаций производных пиримидина в реакциях с азотсодержащими нуклеофильными агентами в нашей лаборатории было обнаружено необычное превращение иодида 1,4,6-триметилпиримидинил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (**1**), протекающее под действием

гидразидов некоторых карбоновых кислот, которое неожиданно для нас привело к получению производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидина.<sup>5</sup> Еще одно небольшое сообщение по данной перегруппировке мы опубликовали недавно.<sup>6</sup> Эта неописанная ранее трансформация осуществляется одностадийно за счет замещения фрагмента N(1)–CH<sub>3</sub> исходной соли концевым атомом азота гидразидной группы с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к образованию конденсированного с пиримидиновым пиразольного цикла.

С целью изучения возможности использования этого превращения в синтезе труднодоступных азолилзамещенных пиразолопиримидинов мы провели взаимодействие иодида **1** с гидразидами азолилзамещенных карбоновых кислот **11–19** (схема 1). Синтез последних был осуществлен реакцией эфиров пиразол-3-карбоновой, (пиразол-1-ил)уксусной, (1,2,4-три-

Схема 1



азол-1-ил)уксусной и (пиразол-1-ил)пропионовой кислот **2-10** с гидразингидратом. Последующим нагреванием гидразидов **11-19** с иодидом **1** в запаянной стеклянной ампуле (при соотношении реагентов 2:1) были синтезированы 2-азолил- и 2-(азолилалкил)-замещенные пиразоло[1,5-*a*]пиримидины **20-28**. Отметим, что помимо пиразолопиримидинов **20-28** из реакционной смеси во всех опытах был выделен и другой продукт рециклизации – 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (**29**). В отдельных случаях в небольших количествах был выделен также продукт енаминовой перегруппировки исходной соли **1** – этиловый эфир 4,6-диметил-2-метиламинопиридин-3-карбоновой кислоты (**30**) – и продукт деметилирования соли **1** – этиловый эфир 4,6-диметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (**31**), которые, как правило, образуются в ходе и других нуклеофильных рециклизаций пиримидинов в результате взаимодействия соли **1** с первичными аминами (енаминовой перегруппировки Коста-Сагитуллина и рециклизации в производные 1,2,4-триазола).<sup>7-10</sup> В двух примерах было отмечено также образование азолилкарбоновых кислот **33, 34**, соответствующих исходным гидразидам. В реакции соли **1** с гидразидом **14** был выделен также гидроидид исходного гидразида.

Образование продуктов описываемой рециклизации подтверждено спектрами ЯМР (в случае соединения **26** также рентгеноструктурным анализом), а их чистота и

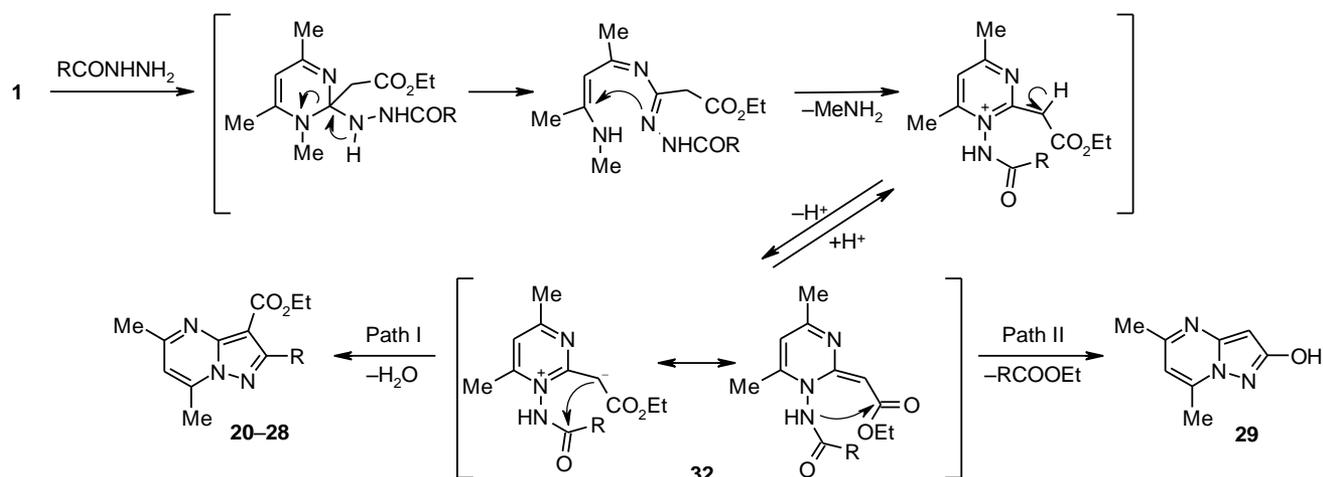
индивидуальность доказаны на основании ТСХ и данных элементного анализа.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H всех синтезированных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **20-29** присутствуют сигналы протонов сложноэфирной и метильных групп, а также ароматических протонов, относимых к пиримидиновому и пиразольному циклам.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H 2-пиразолилпроизводного пиразоло[1,5-*a*]пиримидина **20** присутствуют сигналы протонов сложноэфирной группы, дублеты двух *орто*-расположенных протонов пиразольного цикла при 6.91 (уш. д, *J* = 1.9 Гц, H-5') и 7.52 (д, *J* = 1.9 Гц, H-4'), квартет пиримидинового протона при 6.97 м. д. (*J* = 0.8 Гц, H-6), а также сигналы двух метильных групп при 2.64 (с, 5-CH<sub>3</sub>) и 2.80 м. д. (д, *J* = 0.8 Гц, 7-CH<sub>3</sub>). Отмеченное спин-спиновое взаимодействие между протонами пиримидинового цикла и одной из метильных групп позволило сделать однозначное отнесение сигналов для каждой из метильных групп. Подобное спин-спиновое взаимодействие (*J* = 0.8–0.9 Гц) между протонами пиримидинового цикла и метильной группы 7-CH<sub>3</sub> наблюдается также в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и других синтезированных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **21-29**.

Схематически превращения, приводящие к производным пиразоло[1,5-*a*]пиримидина **20-29**, по-видимому, могут быть объяснены образованием промежуточного аддукта перегруппировки – соединения **32**, и включают атаку концевым атомом азота гидразида по

Схема 2



положению 2 соли **1**, раскрытие пиримидинового цикла по связи N(1)–C(2) и последующую циклизацию с включением атома азота гидразина во вновь образующийся пиримидиновый цикл. Последняя стадия рециклизации, а именно замыкание пятичленного цикла, из интермедиата **32** может протекать по двум различным направлениям – I и II – приводя к получению соответственно соединений **20–28** или **29** (схема 2).

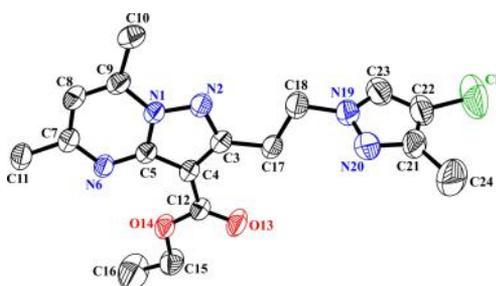
В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **21** и **27** обращает на себя внимание проявление сигнала протонов метиленового мостика, связывающего два гетероцикла, в аномально слабом поле (5.72 и 5.79 м. д. соответственно), что, по-видимому, объясняется высокой СН-кислотностью данного фрагмента. В спектрах соединений **22–26**, в которых между циклами находится этиленовый мостик, его протоны проявляются парой мультиплетов в более сильном поле, причем сигналы протонов метиленовой группы, связанной с атомом азота пиразольного цикла, отмечаются в более слабом поле (4.32–4.55 м. д.) по сравнению с протонами соседней метиленовой группы (3.43–3.60 м. д.).

В реакциях иодида **1** с гидразидами **12** и **18** нам удалось выделить также *N*-азолилуксусные кислоты **33** и **34**, соответствующие исходным гидразидам. Образование этих кислот, по-видимому, является результатом элиминирования азолилалкильного фрагмента в ходе

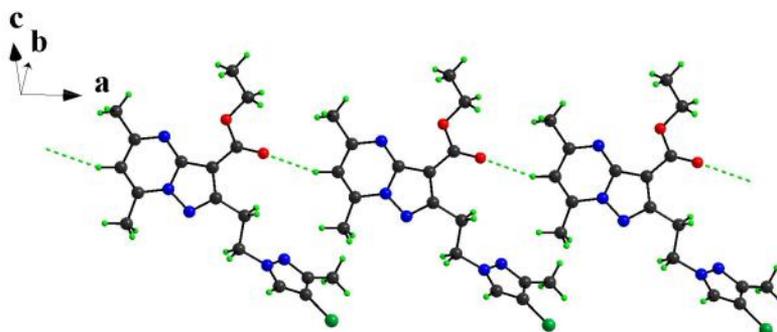
гетероциклизации по пути II и его взаимодействия с водой, выделяющейся при гетероциклизации, протекающей по пути I.

Структура молекулы соединения **26** представлена на рис. 1, где отмечены два циклических фрагмента: пиразольный цикл и бициклический пиразоло[1,5-*a*]пиримидин, имеющие плоскую конформацию. Максимальное отклонение атомов от соответствующих среднеквадратичных плоскостей не превышает 0.0042(2) Å в пиразольном цикле и 0.0284(3) Å в пиразоло[1,5-*a*]пиримидиновом фрагменте. В трехмерной упаковке молекул в кристаллической решетке наблюдается неклассическая водородная связь C(8)–H(8)⋯O(13) (межатомные расстояния C–H 1.01(3) Å, H⋯O 2.46(3) Å, C⋯O 3.409(3) Å, угол C–H–O 157(2)°). Эта водородная связь пиримидинового протона H-5 одной молекулы и атома кислорода карбонильной группы другой молекулы связывает молекулы данного соединения в бесконечную цепочку в направлении [1 0 0] (рис. 2).

Таким образом на большом числе примеров показан общий характер рециклизации пиримидиниевых солей в труднодоступные полизамещенные 2-(азолилалкил)-пиразоло[1,5-*a*]пиримидины. Последние могут представлять интерес в качестве оригинальных бисгетероарилалкильных лигандов в реакциях комплексообразования.



**Рисунок 1.** Строение молекулы соединения **26** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.



**Рисунок 2.** Бесконечная цепочка молекул соединения **26** вдоль направления [1 0 0].

## Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord UR-75 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury 300 (300 и 75 МГц соответственно), растворители:  $\text{CDCl}_3$  (соединение **23**) и  $\text{DMSO}-d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3, (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре МК-1321 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизация ЭУ (70 эВ). Анализ реакционных смесей и продуктов реакций методом ТСХ проведен на пластинках Silufol UV-254, проявление парами иода и реактивом Эрлиха. Колоночная хроматография проведена на колонке с силикагелем L 40/100. Исходные эфиры **2**, **11**, **3**, **12**, **5**, **12**, **6**, **12** и **10**<sup>13</sup> синтезированы по литературным методикам.

**Этиловый эфир (1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)уксусной кислоты (4)**. Смесь 6.9 г (0.1 моль) 1,2,4-триазола, 24.5 г (0.3 моль) этилового эфира хлоруксусной кислоты, 1.0 г (5.2 ммоль)  $\text{Et}_3\text{BnN}^+\text{Cl}^-$ , 27.6 г (0.2 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 150 мл  $\text{Me}_2\text{CO}$  перемешивают при 50–55 °С в течение 4 ч. Затем смесь охлаждают и фильтруют. Ацетон упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Выход 11.5 г (76%), бесцветная жидкость, т. кип. 123–130 °С (3 мм рт. ст.) (масло, <sup>14,15</sup> т. кип. 145–146 °С<sup>16</sup>),  $n_D^{20}$  1.4647. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1500 (цикл), 1730 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (3H, т, *J* = 7.1,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.81 (2H, к, *J* = 7.1,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.94 (2H, с,  $\text{NCH}_2$ ); 7.62 (1H, с, H-3); 8.25 (1H, с, H-5). Найдено, %: С 46.28; Н 5.99; N 27.25.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 46.45; Н 5.85; N 27.08.

**Метилловый эфир 3-(4-бром-3-метилпиразол-1-ил)пропионовой кислоты (7)**. Смесь 26.8 г (0.16 моль) метилового эфира 3-(3-метил-1*H*-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты, 32.0 г (0.40 моль)  $\text{AcONa}$  и 112 мл  $\text{H}_2\text{O}$  помещают в четырехгорлую колбу и, перемешивая при комнатной температуре, по каплям добавляют смесь 19 мл  $\text{AcOH}$  и 10 мл (31.2 г, 0.20 моль)  $\text{Br}_2$  с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20–25 °С. Реакционную смесь нейтрализуют водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  и высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Выход 24.1 г (61%), т. кип. 127–128 °С (3 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5082. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1520 (цикл), 1710 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.18 (3H, с, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.82 (2H, т, *J* = 6.7,  $\text{CHCO}$ ); 3.65 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.26 (2H, т, *J* = 6.7,  $\text{NCH}_2$ ); 7.56 (1H, с, H-5). Найдено, %: С 39.07; Н 4.57; N 11.11.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 38.89; Н 4.49; N 11.34.

**Метилловый эфир 3-(4-бром-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропионовой кислоты (8)**. Смесь 12.70 г (70 ммоль) метилового эфира 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты, 14.35 г (175 ммоль)  $\text{AcONa}$  и 49 мл  $\text{H}_2\text{O}$  помещают в четырехгорлую колбу и, перемешивая при комнатной температуре, по каплям добавляют смесь 7 мл  $\text{AcOH}$  и 4.3 мл (13.40 г, 84 ммоль)  $\text{Br}_2$ . Перемешивание продолжают до полного обесцвечивания брома, после чего реакционную смесь обрабатывают аналогично описанному для соединения **7**. Выход

13.20 г (72%), бесцветная жидкость, т. кип. 117–119 °С (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5098. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1540 (цикл), 1720 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.27 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 2.73 (2H, т, *J* = 6.8,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 2.75 (3H, с, 3- $\text{CH}_3$ ); 3.60 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.12 (2H, т, *J* = 6.8,  $\text{NCH}_2$ ). Найдено, %: С 41.48; Н 5.19; N 10.58.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 41.40; Н 5.02; N 10.73.

**Метилловый эфир 3-(3-метил-4-хлорпиразол-1-ил)пропионовой кислоты (9)**. Смесь 33.6 г (0.2 моль) метилового эфира 3-(3-метилпиразол-1-ил)пропионовой кислоты, 65 мл  $\text{AcOH}$  и 27 мл конц.  $\text{HCl}$  помещают в двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, затем сразу добавляют 73 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Реакционную смесь оставляют на ночь, затем добавляют  $\text{H}_2\text{O}$ , экстрагируют  $\text{Et}_2\text{O}$ , промывают водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Эфир отгоняют при пониженном давлении, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 105–120 °С (3 мм рт. ст.). Выход 19.7 г (64%), желтоватая жидкость,  $n_D^{20}$  1.4908. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.13 (3H, с, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.81 (2H, т, *J* = 6.7,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.65 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.24 (2H, т, *J* = 6.7,  $\text{NCH}_2$ ); 7.55 (1H, с, H-5). Найдено, %: С 47.61; Н 5.65; N 13.57.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 47.42; Н 5.47; N 13.82.

**Гидразид 1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (11)**. К раствору 1.0 г (8 ммоль) метилового эфира 1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (**2**) в 10 мл  $\text{EtOH}$  добавляют 1.5 г (18 ммоль) 60% водного раствора гидразина, смесь нагревают на водяной бане в течение 5–6 ч. Спирт и избыток гидразина упаривают, остаток промывают горячим гексаном и  $\text{Et}_2\text{O}$ . Выход 1.0 г (99%), белые кристаллы, т. пл. 172–174 °С ( $\text{EtOH}$ ),  $R_f$  0.1 ( $\text{PhH}-\text{Me}_2\text{CO}$ , 2:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.22 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.66 (1H, д, *J* = 2.2, H-4); 7.52 (1H, д, *J* = 2.2, H-5); 9.03 (1H, уш. с,  $\text{NHNH}_2$ ); 12.95 (1H, уш. с, 1-NH). Найдено, %: С 37.89; Н 4.83; N 44.51.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 38.09; Н 4.80; N 44.42.

**Синтез гидразидов 12, 13, 15–17** (общая методика). Смесь 3.0 г (0.06 моль)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 0.02 моль эфира **3**, **5**, **7–9** перемешивают при 90–100 °С в течение 10 мин до полного растворения. Образующийся осадок через несколько минут отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством  $\text{Et}_2\text{O}$ , сушат и перекристаллизовывают из  $\text{EtOH}$ .

**Гидразид (1*H*-пиразол-1-ил)уксусной кислоты (12)**. Выход 2.3 г (82%), белые кристаллы, т. пл. 110–112 °С,  $R_f$  0.2 ( $\text{PhH}-\text{Me}_2\text{CO}$ , 1:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.23 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 4.70 (2H, с,  $\text{NCH}_2$ ); 6.18 (1H, д, д, *J* = 2.3, *J* = 1.8, H-4); 7.35 (1H, д, д, *J* = 1.8, *J* = 0.7, H-3); 7.61 (1H, д, д, *J* = 2.3, *J* = 0.7, H-5); 9.16 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 42.65; Н 5.49; N 39.79.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 42.85; Н 5.75; N 39.98.

**Гидразид 3-(1*H*-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (13)**. Выход 2.8 г (91%), белые блестящие кристаллы, т. пл. 63–65 °С,  $R_f$  0.2 ( $\text{PhH}-\text{Me}_2\text{CO}$ , 1:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.59 (2H, т, *J* = 6.9,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.97 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 4.34 (2H, т, *J* = 6.9,  $\text{NCH}_2$ ); 6.11 (1H, д, д, *J* = 2.3, *J* = 1.8, H-4); 7.31 (1H, д, д, *J* = 1.8, *J* = 0.6, H-3); 7.49 (1H, д, д, *J* = 2.3, *J* = 0.6, H-5); 8.95

(1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 46.89; Н 6.64; N 36.55. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 46.74; Н 6.54; N 36.34.

**Гидразид 3-(4-бром-3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (15).** Выход 4.0 г (81%), белые кристаллы, т. пл. 120–122 °С, R<sub>f</sub> 0.4 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.13 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.56 (2H, т, J = 6.8, CH<sub>2</sub>CO); 3.90 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 4.24 (2H, т, J = 6.8, NCH<sub>2</sub>); 7.55 (1H, с, H-5); 8.97 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 34.28; Н 4.21; N 22.45. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 34.03; Н 4.49; N 22.67.

**Гидразид 3-(4-бром-3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (16).** Выход 4.5 г (86%), белые блестящие кристаллы, т. пл. 153–155 °С, R<sub>f</sub> 0.2 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.11 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.55 (2H, т, J = 6.9, CH<sub>2</sub>CO); 3.92 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 4.17 (2H, т, J = 6.9, NCH<sub>2</sub>); 8.95 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 36.58; Н 5.15; N 21.57. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 36.80; Н 5.02; N 21.46.

**Гидразид 3-(3-метил-4-хлор-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (17).** Выход 4.0 г (91%), желтые кристаллы, т. пл. 105–107 °С, R<sub>f</sub> 0.3 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.13 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.55 (2H, т, J = 6.8, CH<sub>2</sub>CO); 4.22 (2H, т, J = 6.8, NCH<sub>2</sub>); 5.19 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.53 (1H, с, H-5); 8.95 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 41.77; Н 5.59; N 27.41. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 41.49; Н 5.47; N 27.65.

**Гидразид 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (14).** При комнатной температуре смешивают 10.0 г (0.055 моль) метилового эфира 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (6) и 4 мл 60% водного раствора гидразина. В ходе экзотермической реакции раствор разогревается до 35–38 °С, через 10 мин выделяется осадок продукта реакции. После охлаждения смеси осадок отфильтровывают, промывают горячим гексаном и сушат. Выход 9.7 г (97%), белые блестящие кристаллы, т. пл. 125–127 °С (EtOH), R<sub>f</sub> 0.1 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.09 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.23 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.53 (2H, т, J = 7.1, CH<sub>2</sub>CO); 3.79 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 4.10 (2H, т, J = 7.1, NCH<sub>2</sub>); 5.62 (1H, с, H-4); 8.93 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 52.85; Н 7.69; N 30.61. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 52.73; Н 7.74; N 30.75.

**Гидразид (1H-1,2,4-триазол-1-ил)уксусной кислоты (18).** Смесь 5 г (0.03 моль) этилового эфира (1H-1,2,4-триазол-1-ил)уксусной кислоты (4) и 6 г (0.12 моль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O кипятят в течение 5 ч. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством Et<sub>2</sub>O и сушат. Выход 3.96 г (94%), белые кристаллы, т. пл. 108–110 °С (EtOH), R<sub>f</sub> 0.1 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 4.27 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 4.80 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 7.75 (1H, с, H-3); 8.34 (1H, с, H-5); 9.37 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 34.27; Н 5.19; N 49.35. C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 34.04; Н 5.00; N 49.62.

**Гидразид 2-метил-3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (19).** Смесь 5.5 г (0.03 моль) метилового эфира 2-метил-3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (10) и 5.5 г (0.11 моль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O кипятят в течение 8 ч. Образующийся осадок отфильт-

ровывают, промывают на фильтре небольшим количеством Et<sub>2</sub>O и сушат. Выход 3.5 г (64%), белые кристаллы, т. пл. 78–80 °С (EtOH), R<sub>f</sub> 0.3 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.01 (3H, д, J = 6.9, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2.17 (3H, с, 3-CH<sub>3</sub>); 2.74–2.87 (1H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.89 (1H, д, д, J = 13.3, J = 7.0) и 4.18 (1H, д, д, J = 13.3, J = 7.6, NCH<sub>2</sub>); 3.90 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 5.85 (1H, д, J = 2.1, H-4); 7.28 (1H, д, J = 2.1, H-5); 8.93 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.1; 15.0; 38.9; 53.6; 103.7; 130.0; 146.7; 172.5. Найдено, %: С 52.95; Н 7.89; N 30.55. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 52.73; Н 7.74; N 30.75.

**Взаимодействие иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (1) с гидразидом 1H-пиразол-3-карбоновой кислоты (11).** Раствор 2.52 г (7.5 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 1.89 г (15.0 ммоль) гидразида **11** в 8 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 40 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-(1H-пиразол-3-ил)пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (20)**, **2-гидрокси-пиразоло[1,5-а]пиримидин (29)** и **этиловый эфир 5,7-диметил-2-(диметиламино)пиримидин-3-карбоновой кислоты (30)**.

**Соединение 20.** Выход 0.51 г (24%), белые кристаллы, т. пл. 171–173 °С (гексан), R<sub>f</sub> 0.5 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>, 1:3), δ, м. д. (J, Гц): 1.43 (3H, т, J = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.64 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.80 (3H, д, J = 0.8, 7-CH<sub>3</sub>); 4.41 (2H, к, J = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.91 (1H, уш. д, J = 1.9, H-5'); 6.97 (1H, к, J = 0.8, H-6); 7.52 (1H, д, J = 1.9, H-4'); 13.25 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 1.52 (3H, т, J = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.69 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.82 (3H, д, J = 0.9, 7-CH<sub>3</sub>); 4.54 (2H, к, J = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.78 (1H, к, J = 0.9, H-6); 7.08 (1H, уш. с, H-5'); 7.68 (1H, д, J = 1.5, H-4'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 14.5; 17.2; 25.4; 61.5; 98.6; 105.6; 111.0; 136.0; 140.0; 146.1; 147.8; 149.2; 162.4; 165.4. Найдено, %: С 59.21; Н 5.16; N 24.42. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 58.94; Н 5.30; N 24.55.

**Соединение 29.** Выход 0.28 г (23%), белые кристаллы, т. пл. 237–240 °С (т. пл. 239–240 °С),<sup>5</sup> R<sub>f</sub> 0.6 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1).

**Соединение 30.** Выход 0.3 г (19%), бесцветные кристаллы, т. пл. 39–40 °С (т. пл. 39–40 °С),<sup>7,9,17</sup> R<sub>f</sub> 0.8 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Соединения **29** и **30** по хроматографической подвижности и спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C идентичны образцам, полученным ранее.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом (1H-пиразол-1-ил)уксусной кислоты (12).** Раствор 1.35 г (4 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 1.12 г (8 ммоль) гидразида **12** в 15 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 36 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 3:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-(1H-пиразол-1-илметил)пиразоло[1,5-а]пиримидин-**

**3-карбоновой кислоты (21)**, 0.10 г (15%) соединения **29**, продукт деметилирования иодида **1** – **этиловый эфир (5,7-диметилпиримидин-2-ил)уксусной кислоты (31)**, а также **(1H-пиразол-1-ил)уксусную кислоту (33)**.

**Соединение 21.** Выход 0.50 г (44%), белые кристаллы, т. пл. 180–182 °С (гексан),  $R_f$  0.5 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, т, *J* = 7.2, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.73 (3H, д, *J* = 0.9, CH<sub>3</sub>); 4.35 (2H, к, *J* = 7.2, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.72 (2H, с, CH<sub>2</sub>N); 6.14 (1H, д, *J* = 2.4, *J* = 1.8, H-4'); 6.94 (1H, к, *J* = 0.9, H-6); 7.30 (1H, д, *J* = 1.8, *J* = 0.7, H-5'); 7.61 (1H, д, *J* = 2.4, *J* = 0.7, H-3'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.0; 16.3; 24.2; 48.3; 58.9; 98.8; 104.5; 110.3; 129.2; 137.8; 145.5; 147.6; 153.8; 161.3; 161.8. Найдено, %: С 59.95; Н 5.39; N 23.64. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 60.19; Н 5.72; N 23.40.

**Соединение 31.** Выход 80 мг (10%), белые кристаллы, т. пл. 65–66 °С (т. пл. 65–66 °С)<sup>9</sup>,  $R_f$  0.67 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1).

**Соединение 33.** Выход 80 мг (16%), белые кристаллы, т. пл. 175–176 °С (т. пл. 175–178 °С)<sup>18</sup>,  $R_f$  0.35 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Физико-химические и спектральные характеристики соединений **31**<sup>9</sup> и **33**<sup>18</sup> соответствуют литературным.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом 3-(1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (13).** Раствор 1.68 г (5 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 1.54 г (10 ммоль) гидразида **13** в 10 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 36 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 3:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-[2-(1H-пиразол-1-ил)этил]пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (22)**, 150 мг (18%) соединения **29** и 70 мг (7%) соединения **31**.

**Соединение 22.** Выход 0.6 г (38%), белые кристаллы, т. пл. 118–120 °С (гексан),  $R_f$  0.6 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, т, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.72 (3H, д, *J* = 0.8, CH<sub>3</sub>); 3.53–3.59 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.35 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.49–4.55 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 6.11 (1H, д, *J* = 2.3, *J* = 1.8, H-4'); 6.89 (1H, к, *J* = 0.8, H-6); 7.32 (1H, д, *J* = 1.8, *J* = 0.6, H-5'); 7.48 (1H, д, *J* = 2.3, *J* = 0.6, H-3'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.1; 16.3; 24.2; 29.8; 49.7; 58.7; 98.8; 104.3; 109.7; 128.4; 138.0; 145.1; 147.8; 156.4; 160.8; 162.1. Найдено, %: С 61.59; Н 6.30; N 22.61. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 61.33; Н 6.11; N 22.35.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (14).** Раствор 1.68 г (5 ммоль) иодида **1** и 1.82 г (10 ммоль) гидразида **14** в 20 мл абс. EtOH кипятят в течение 20 ч. По окончании реакции спирт упаривают, маслообразный остаток обрабатывают гексаном, в результате чего тот кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают и обрабатывают 3 мл Me<sub>2</sub>CO, оставшийся нерастворимый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре ацетоном и получают 0.60 г (67%) гидроиодида

непрореагировавшего гидразида 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты, т. пл. 170–171 °С (при нейтрализации водного раствора выделенной соли разбавленным раствором КОН выпадает осадок гидразида **14**, т. пл. 125–126 °С; титрованием соли доказано соотношение гидразид : HI = 1:1). Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-[2-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)этил]пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (23)**, 0.29 г (25%) соединения **29**, 0.07 г (7%) соединения **30** и 0.10 г (10%) соединения **31**.

**Соединение 23.** Выход 0.44 г (26%), белые кристаллы, т. пл. 155–156 °С (гексан),  $R_f$  0.51 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.45 (3H, т, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.19 (3H, с, 5'-CH<sub>3</sub>); 2.25 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.65 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 2.74 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 3.58–3.64 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.40–4.47 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.44 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.73 (1H, с, H-4'); 6.67 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 10.9; 12.2; 14.7; 17.3; 25.3; 29.6; 49.4; 60.3; 96.3; 105.1; 106.0; 110.2; 142.0; 145.9; 148.8; 156.4; 162.2; 163.3. Масс-спектр *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 342 (20), 341 [M]<sup>+</sup> (100), 313 (39), 270 (9), 269 (45), 248 (11), 245 (10), 217 (10), 173 (28), 132 (21). Найдено, %: С 63.59; Н 6.71; N 20.70. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63.32; Н 6.79; N 20.51.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом 3-(4-бром-3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (15).** Раствор 1.68 г (5 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 2.47 г (10 ммоль) гидразида **15** в 15 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 40 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 3:1) и получают **этиловый эфир 2-[2-(4-бром-3-метил-1H-пиразол-1-ил)этил]-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (24)**, 0.05 г (6%) гидроксипроизводного **29**, 0.10 г (10%) пиридина **30** и 0.05 г (5%) продукта деметилирования **31**.

**Соединение 24.** Выход 1.10 г (54%), белые кристаллы, т. пл. 128–130 °С (гексан),  $R_f$  0.5 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, т, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.16 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.72 (3H, д, *J* = 0.9, 7-CH<sub>3</sub>); 3.50–3.56 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.35 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.39–4.45 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 6.90 (1H, к, *J* = 0.9, H-6); 7.53 (1H, с, H-5'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.2; 14.1; 16.3; 24.2; 29.5; 50.1; 58.7; 91.8; 98.8; 109.7; 129.2; 144.9; 145.4; 147.7; 156.2; 160.8; 162.1. Найдено, %: С 50.51; Н 4.75; N 17.45. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 50.26; Н 4.96; N 17.24.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом 3-(4-бром-3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (16).** Раствор 1.68 г (5 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 2.61 г (10 ммоль) гидразида **16** в 10 мл абс. EtOH. Реакционную смесь нагревают при 90–100 °С в запаянной ампуле в течение 40 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упари-

вают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 3:1) и получают **этиловый эфир 2-[2-(4-бром-3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)этил]-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (25)**, а также 0.10 г (12%) соединения **29**, 0.09 г (9%) пиридина **30** и 0.05 г (4%) продукта деметилирования **31**.

**Соединение 25.** Выход 1.05 г (50%), белые кристаллы, т. пл. 151–153 °С (гексан), *R<sub>f</sub>* 0.6 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, т, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.12 (3H, с, 3'(5')-CH<sub>3</sub>); 2.24 (3H, с, 5'(3')-CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.72 (3H, д, *J* = 0.9, 7-CH<sub>3</sub>); 3.43–3.50 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.32–4.38 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.36 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.90 (1H, к, *J* = 0.9, Н-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 9.4; 11.7; 14.1; 16.3; 24.2; 29.3; 47.7; 58.8; 92.5; 98.9; 109.8; 135.9; 144.3; 145.0; 147.7; 156.3; 160.9; 162.2. Найдено, %: С 51.59; Н 5.11; N 16.45. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 51.44; Н 5.28; N 16.66.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом 2-(3-метил-4-хлор-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (17).** Раствор 1.68 г (5 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 2.03 г (10 ммоль) гидразида **17** в 10 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 36 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 3:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-[2-(3-метил-4-хлор-1H-пиразол-1-ил)этил]пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (26)**, 0.10 г (12%) соединения **29** и 0.09 г (9%) продукта деметилирования **31**.

**Соединение 26.** Выход 0.75 г (42%), белые кристаллы, т. пл. 135–137 °С (гексан), *R<sub>f</sub>* 0.7 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, т, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.15 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.72 (3H, д, *J* = 0.8, 7-CH<sub>3</sub>); 3.49–3.55 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.35 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.38–4.43 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 6.90 (1H, к, *J* = 0.8, Н-6); 7.51 (1H, с, Н-5'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 10.4; 14.1; 16.3; 24.2; 29.5; 50.1; 58.7; 98.8; 107.0; 109.7; 126.9; 143.7; 145.0; 147.7; 156.2; 160.8; 162.1. Найдено, %: С 56.19; Н 5.41; N 19.55. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 56.43; Н 5.57; N 19.36.

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом (1H-1,2,4-триазол-1-ил)уксусной кислоты (18).** Раствор 0.84 г (2.5 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 0.71 г (5 ммоль) гидразида **18** в 8 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 40 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-(1,2,4-триазол-1-илметил)пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (27)**, 0.03 г (8%) гидроксипиразоло[1,5-а]пиримидина **29**, 0.05 г (10%) продукта деметилирования **31**, а также **(1H-1,2,4-триазол-1-ил)уксусную кислоту (34)**.

**Соединение 27.** Выход 0.23 г (31%), белые кристаллы, т. пл. 193–195 °С (гексан), *R<sub>f</sub>* 0.4 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.63 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.73 (3H, д, *J* = 0.9, 7-CH<sub>3</sub>); 4.36 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>); 5.79 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.97 (1H, к, *J* = 0.9, Н-6); 7.72 (1H, с, Н-3'); 8.34 (1H, с, Н-5'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.0; 16.2; 24.2; 46.2; 59.0; 98.8; 110.4; 143.7; 145.6; 147.6; 150.4; 152.8; 161.6; 161.9. Найдено, %: С 56.15; Н 5.59; N 28.25. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 55.99; Н 5.37; N 27.98.

**Соединение 34.** Выход 40 мг (13%), белые кристаллы, т. пл. 196–199 °С (т. пл. 199–202 °С)<sup>15</sup>, *R<sub>f</sub>* 0.2 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). Физико-химические и спектральные характеристики кислоты **34** соответствует образцу, полученному встречным методом (гидролизом этилового эфира) по литературной методике.<sup>15</sup>

**Взаимодействие иодида 1 с гидразидом 2-метил-3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (19).** Раствор 1.00 г (3 ммоль) иодида **1** в 10 мл абс. EtOH смешивают с раствором 1.09 г (6 ммоль) гидразида **19** в 10 мл абс. EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 40 ч, затем спирт упаривают, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. Гексан упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1) и получают **этиловый эфир 5,7-диметил-2-[1-метил-2-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)этил]пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты (28)**, 0.07 г (14%) гидроксипиразоло[1,5-а]пиримидина **29** и 0.09 г (16%) продукта деметилирования **31**.

**Соединение 28.** Выход 0.35 г (34%), белые кристаллы, т. пл. 78–80 °С (гексан), *R<sub>f</sub>* 0.6 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.26 (3H, д, *J* = 6.2, CHCH<sub>3</sub>); 1.41 (3H, т, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.18 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>); 2.61 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.74 (3H, д, *J* = 0.9, 7-CH<sub>3</sub>); 4.09–4.25 (2H, м, CH<sub>2</sub>N); 4.34 (2H, к, *J* = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.43–4.53 (1H, м, CHCH<sub>3</sub>); 5.84 (1H, д, *J* = 2.1, Н-4'); 6.88 (1H, к, *J* = 0.9, Н-6); 7.30 (1H, д, *J* = 2.1, Н-5'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.1; 14.1; 16.3; 17.0; 24.2; 33.9; 55.2; 58.7; 98.4; 103.8; 109.6; 129.6; 145.0; 146.5; 147.9; 160.7; 161.0; 162.1. Найдено, %: С 63.57; Н 6.91; N 20.61. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63.32; Н 6.79; N 20.51.

**Рентгеноструктурный анализ соединения 26** проведен при комнатной температуре на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (графитовый монохроматор, MoKα-излучение, ω-сканирование). Параметры моноклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 24 отражениям с θ 13.1–14.2°. Учет поглощения проведен по экспериментальным кривым азимутального сканирования (*T<sub>min</sub>* 0.56262, *T<sub>max</sub>* 0.60134).<sup>19</sup> Структура расшифрована прямым методом, координаты атомов водорода частично определены из разностных фурье-синтезов. Атомы водорода метильных групп определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели "наездник" со следующими условиями: длина связей С–Н 0.96 Å, *U<sub>iso</sub>*(H) = 1.5*U<sub>eq</sub>*(C). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов водорода. Все структурные расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL.<sup>20</sup>

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1005179).

Работа выполнена в рамках совместного Российско-Армянского гранта 13RF-087 Государственного комитета по науке Министерства образования и науки РА и РФФИ, а также при финансовой поддержке Государственного комитета по науке Министерства образования и науки РА (тема 13-ID334).

Спектры ЯМР записаны в Центре исследования строения молекул Национальной академии наук Республики Армения (программа US CRDF RESC 17-5).

#### Список литературы

1. Danagulyan, G. G.; Boyakhchyan, A. P.; Danagulyan, A. G.; Panosyan, H. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 47, 321. [*Химия гетероцикл. соединений* **2011**, 393.]
2. Danagulyan, G. G.; Boyakhchyan, A. P.; Tumanyan A. K.; Danagulyan, A. G.; Kirakosyan V. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 47, 386. [*Химия гетероцикл. соединений* **2011**, 465.]
3. Shirakawa, K. *Yakugaku Zasshi* **1958**, 78, 1395; *Chem. Abstr.* **1959**, 53, 8150e.
4. Allen, C. F. H.; Beilfuss, H. R.; Burness, D. M.; Reynolds, G. A.; Tinker, J. F.; Van Allan, J. A. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 787.
5. Danagulyan, G. G.; Tadevosyan, D. A.; Tamazyan, R. A.; Panosyan, G. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 233. [*Химия гетероцикл. соединений* **2006**, 262.]
6. Данагулян, Г. Г.; Туманян, А. К.; Агтарян, О. С.; Данагулян, А. Г.; Чупахин, О. Н. *Хим. журн. Армении* **2014**, 67(1), 85.
7. Danagulyan, G. G.; Sahakyan, L. G.; Katritzky, A. R.; Denisenko, S. N. *Heterocycles* **2000**, 53, 419.
8. Danagulyan, G. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 1205. [*Химия гетероцикл. соединений* **2005**, 1445.]
9. Danagulyan, G. G.; Saakyan, L. G.; Panosyan G. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 323. [*Химия гетероцикл. соединений* **2001**, 351.]
10. Danagulyan, G. G.; Panosyan, G. A.; Sahakyan, L. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 996. [*Химия гетероцикл. соединений* **2007**, 1175.]
11. Агтарян, О. С.; Григорян, А. Дж.; Паносян, Г. А.; Мацоян, С. Г. *Хим. журн. Армении* **2001**, 54(1–2), 102.
12. Rstakyan, V. I.; Hakobyan, A. E.; Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Attaryan, H. S.; Asratyan, G. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, 84, 1641. [*Журн. общ. химии* **2014**, 84, 1397.]
13. Attaryan, O. S.; Baltayan, A. O.; Matsoyan, S. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, 77, 297. [*Журн. общ. химии* **2007**, 77, 325.]
14. Katritzky, A. R.; Kuzmierkiewicz, W.; Greenhill, J. V. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110(9), 369.
15. Nagao, Y.; Sano, S.; Ochiai, M.; Fujita, E. *Tetrahedron* **1990**, 46, 3211.
16. Srivastava, S. K.; Srivastava, S.; Srivastava, S. D. *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2002**, 41, 1937.
17. Sagitullin, R. S.; Kost, A. N.; Danagulyan, G. G. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 4135.
18. Badalyan, K. S.; Asratyan, A. G.; Attaryan, O. S. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 946. [*Журн. общ. химии* **2012**, 82, 876.]
19. North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1968**, A24, 351.
20. Sheldrick, G. M. *SHELXTL-97, Program for X-Ray Crystal Structure Solution*; Göttingen University: Göttingen, 1997.