

**В. В. Липсон, В. В. Бородин, М. Г. Широбокова, С. М. Десенко<sup>а</sup>,  
О. В. Шишкин<sup>а</sup>, Р. И. Зубатюк<sup>а</sup>**

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИНОАЗОЛОВ С КИСЛОТОЙ МЕЛЬДРУМА И ДИАЛКИЛКЕТОНАМИ ИЛИ ЦИКЛОГЕКСАНОНОМ**

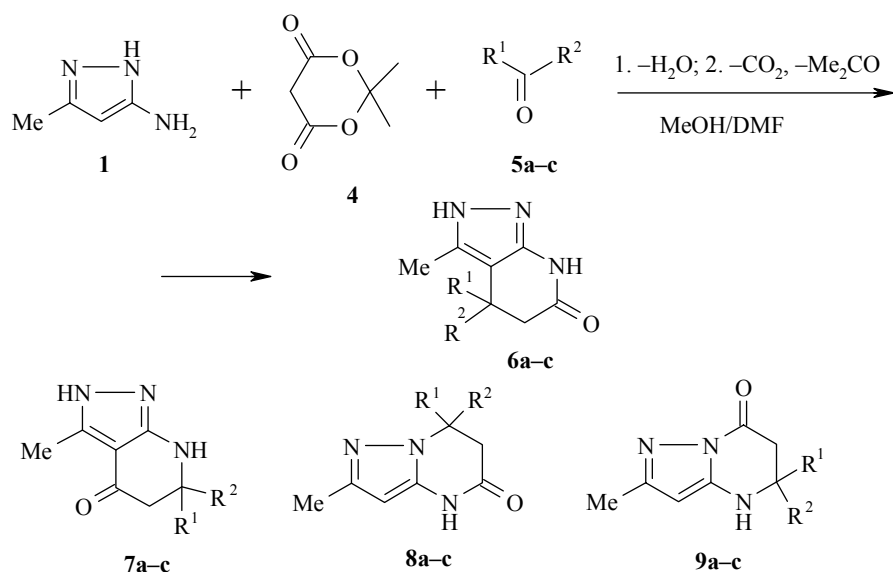
Взаимодействие 3-амино-5-метилпиразола, 3-амино-5-метилтио- и 3,5-диамино-1,2,4-триазола с кислотой Мельдрума, ацетоном, метилэтилкетонем, циклогексаном приводит к алкилзамещенным пиразоло[3,4-*b*]пиримидин-6-онам и 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онам соответственно. Строение 2-метилтио-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-она доказано рентгеноструктурным исследованием.

**Ключевые слова:** 3-амино-5-метилпиразол, 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазол, диалкилкетоны, 3,5-диамино-1,2,4-триазол, кислота Мельдрума, пиразоло[3,4-*b*]пиримидин-6-оны, 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-оны, РСА.

Циклоконденсация азотсодержащих бинуклеофилов с арилметиленпроизводными кислоты Мельдрума или их синтетическими предшественниками получила широкое распространение в синтезе гетероциклов [1–3]. Ранее взаимодействием указанной кислоты, ароматических альдегидов, 3-амино-1,2,4-триазола и 2-аминобензимидазола нами были получены частично гидрированные производные 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-5-она [4] или пиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-2- и -4-она соответственно [5]. Известно, что кетоны алифатического и ароматического ряда также способны вступать в конденсацию с кислотой Мельдрума в качестве карбонильных компонентов [1, 6]. Образующиеся в результате такого взаимодействия алкилметилен- и арилалкилметиленизопропилиденмалонаты в свою очередь представляют интерес как синтоны в синтезе азолазиновых систем. Цель настоящего исследования – выявить направленность формирования азинового цикла в реакциях 3-амино-5-метилпиразола (**1**), 3-амино-5-метилтио- (**2**) и 3,5-диамино-1,2,4-триазола (**3**) с кислотой Мельдрума (**4**) и ацетоном (**5a**), метилэтилкетонем (**5b**), циклогексаном (**5c**).

Установлено, что при кипячении аминопиразола **1** с эквимолярным количеством 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (**4**) и кетонами **5a–c** как в метаноле, так и в ДМФА образуются только соответствующие пиразоло[3,4-*b*]пиримидин-6-оны **6a–c**. Продукты изомерного строения **7–9a–c** выделены не были.

Состав и строение впервые полученных соединений **6a–c** подтверждены результатами элементного анализа и спектральными характеристиками (см. экспериментальную часть). В ИК спектрах соединений **6a–c**

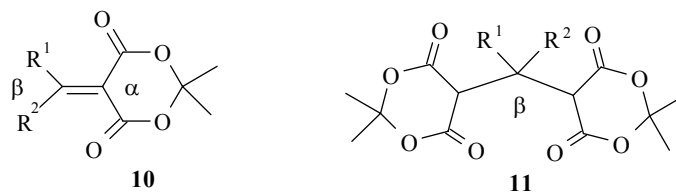


5–9 a R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, b R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Et, c R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-

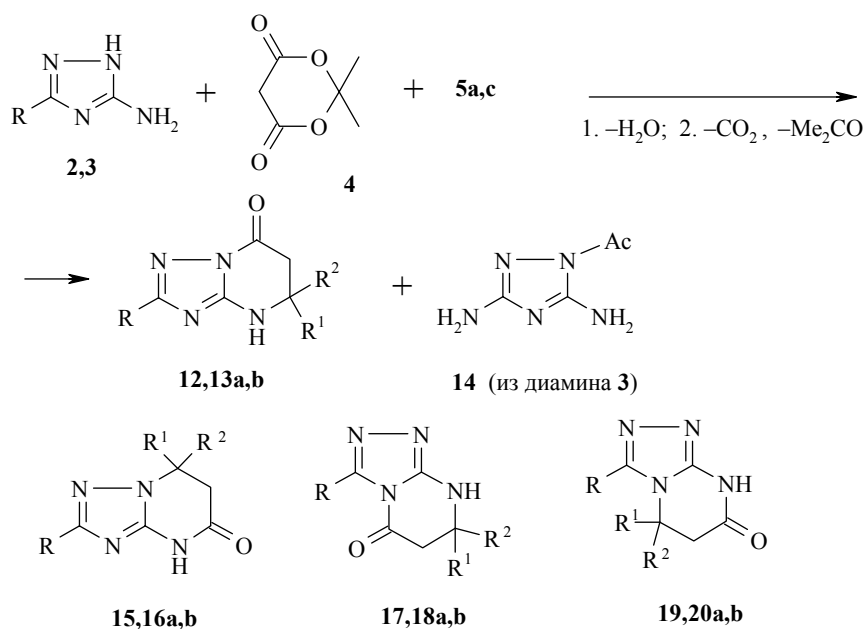
имеется характерный для циклических амидов набор полос поглощения в области 3400–2850 (ν NH), 1652–1656 ("амид I") и 1524–1508 см<sup>-1</sup> ("амид II"), однако эти данные не позволяют сделать отнесение структур к одному из двух типов позиционных изомеров **6** (**7**) или **8** (**9**).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **6a–c** присутствуют сигналы протонов двух групп NH, алкильных заместителей и метиленовой группы частично гидрированного пиридинового цикла. Принципиальным для отнесения полученных продуктов к пиразолопиридиновому (**6** или **7**), а не пиримидиновому ряду (**8** или **9**) является наличие двух уширенных синглетных сигналов групп NH в области 11.71–11.69 и 10.10–10.65 м. д., а также отсутствие сигнала метинового протона пиразольного цикла. Выбор в пользу изомеров **6** был сделан на основании эксперимента с использованием ядерного эффекта Оверхаузера, проведенного для соединения **6c**. Облучение протонов группы CH<sub>3</sub> в положении 3 (2.20 м. д.) вызывает отклик на протоне группы NH пиразольного цикла (11.64 м. д.) и протонах спиросочленного циклогексанового фрагмента, что свидетельствует об их близком пространственном расположении.

Таким образом, взаимодействие 3-амино-5-метилпиразола (**1**) с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом (**4**) и кетонами **5a–c** отличается высокой региоселективностью и приводит исключительно к формированию пиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-оновой системы **6**. Такая направленность процесса соответствует взаимодействию β-углеродного атома интермедиатов **10** или **11**, образующихся на первой стадии из кислоты Мельдрума **4** и кетона **5** с углеродным нуклеофильным центром в молекуле аминоазола, а атома углерода группы C=O – с экзоциклической аминогруппой.



Трехкомпонентная конденсация 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазола (**2**) с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом (**4**) и ацетоном (**5a**) или циклогексаноном (**5c**) была осуществлена нами в среде этилацетата в присутствии каталитических количеств пиридина. Для аналогичных реакций с участием 3,5-диамино-1,2,4-триазола (**3**) в качестве растворителя использовался избыток соответствующего кетона. Во всех случаях получены тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-оны **12a,b** и **13a,b**. В реакции диамина **3** наряду с продуктами **13a,b** был выделен триазолилацетамид **14** [7].

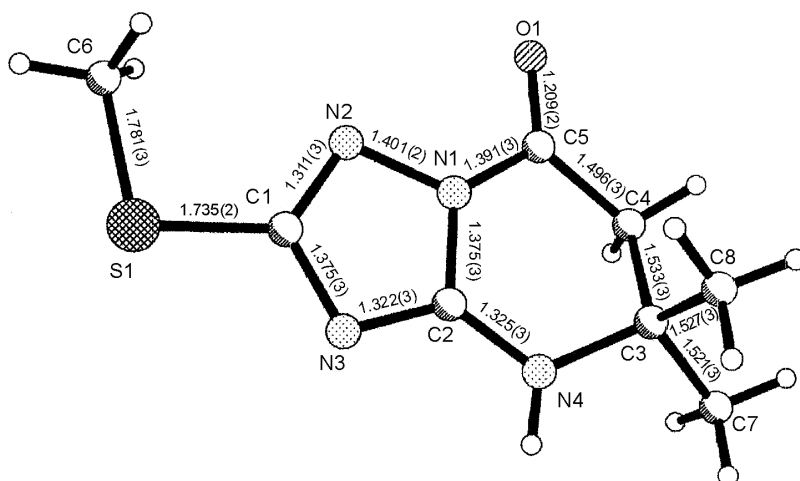


**2, 12, 15, 17, 19** R = MeS; **3, 13, 16, 18, 20** R = NH<sub>2</sub>; **a** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, **b** R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-

Состав и строение не описанных ранее соединений **12, 13** подтверждены результатами элементного анализа и спектральными характеристиками (см. экспериментальную часть). В ИК спектрах продуктов **12a,b** и **13a,b** имеются полосы поглощения карбонильной группы в области 1756–1712 см<sup>-1</sup>, положение которых типично для подобных 7-оксоизомеров [8], а полосы поглощения "амид I" и "амид II", характерные для структур **15 (16)** или **19 (20)** (см. ИК спектры соединений **6a,c**), в них отсутствуют. Однако приведенные данные не позволяют сделать выбор между изомерами **12 (13)** и **17 (18)**.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H полученных продуктов **12a,b, 13a,b** содержат сигналы всех протонов предложенных для них структур. Окончательно выбор в пользу последних был сделан на основании результатов РСА

соединения **12a** (рисунок, табл. 1, 2).



Строение молекулы соединения **12a**

В симметрически независимой части элементарной ячейки кристалла 2-метилтио-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-она **12a** находятся две молекулы (**A** и **Б**), которые отличаются конформацией шестичленного цикла. Тетрагидропиримидиновый фрагмент имеет конформацию искаженного *полукресла* (параметры складчатости  $S = 0.58$  (**A**),  $0.63$  (**Б**),  $\theta = 50.03$  (**A**),  $48.47$  (**Б**),  $\psi = 12.62$  (**A**),  $20.93$  (**Б**) [9]). Отклонения атомов C(3) и C(4) от средней плоскости остальных атомов цикла составляют  $0.34$  (**A**),  $0.31$  Å (**Б**) и  $-0.25$  (**A**),  $-0.33$  Å (**Б**) соответственно. Атомы триазольного цикла и метилтиогруппы лежат в одной плоскости с точностью  $0.014$  (**A**) и  $0.028$  Å (**Б**). Конфигурация атома азота N(1) не совсем плоская, сумма валентных углов, центрированных на атоме, составляет  $358.3^\circ$  в молекуле **A** и  $358.7^\circ$  в молекуле **Б**. Атомы C(7) и C(8) имеют экваториальную и аксиальную ориентацию, соответственно, относительно шестичленного цикла (торсионные углы C(7)–C(3)–C(4)–C(5)  $162.6(2)^\circ$  (**A**),  $-169.7(2)^\circ$  (**Б**), C(8)–C(3)–C(4)–C(5)  $-74.9(2)^\circ$  (**A**) и  $67.7(3)^\circ$  (**Б**)).

Таблица 1

Длины связей ( $d$ ) в молекулах **A** и **Б** соединения **12a**

Связь	$d$ , Å		Связь	$d$ , Å	
	<b>A</b>	<b>Б</b>		<b>A</b>	<b>Б</b>
S(1)–C(1)	1.735(2)	1.739(2)	N(3)–C(1)	1.375(3)	1.377(3)
S(1)–C(6)	1.781(3)	1.786(3)	N(4)–C(2)	1.325(3)	1.333(3)
O(1)–C(5)	1.209(2)	1.197(3)	N(4)–C(3)	1.474(3)	1.465(3)
N(1)–C(2)	1.375(3)	1.373(3)	C(3)–C(7)	1.521(3)	1.498(3)
N(1)–C(5)	1.391(3)	1.402(3)	C(3)–C(8)	1.527(3)	1.542(4)
N(1)–N(2)	1.401(2)	1.397(2)	C(3)–C(4)	1.533(3)	1.526(3)
N(2)–C(1)	1.311(3)	1.310(3)	C(4)–C(5)	1.496(3)	1.493(3)
N(3)–C(2)	1.322(3)	1.317(3)			

Валентные углы ( $\varphi$ ) в молекулах А и Б соединения 12а

Угол	$\varphi$ , град.		Угол	$\varphi$ , град.	
	А	Б		А	Б
C(1)–S(1)–C(6)	101.1(1)	101.2(1)	N(4)–C(2)–N(1)	121.5(2)	120.6(2)
C(2)–N(1)–C(5)	124.6(2)	125.0(2)	N(4)–C(3)–C(7)	107.8(2)	108.3(2)
C(2)–N(1)–N(2)	109.2(2)	109.3(2)	N(4)–C(3)–C(8)	109.5(2)	108.7(2)
C(5)–N(1)–N(2)	124.5(2)	124.5(2)	C(7)–C(3)–C(8)	110.5(2)	110.2(2)
C(1)–N(2)–N(1)	101.0(2)	100.9(2)	N(4)–C(3)–C(4)	108.0(2)	107.9(2)
C(2)–N(3)–C(1)	102.5(2)	102.3(2)	C(7)–C(3)–C(4)	109.2(2)	111.9(2)
C(2)–N(4)–C(3)	119.7(2)	119.9(2)	C(8)–C(3)–C(4)	111.7(2)	109.7(2)
N(2)–C(1)–N(3)	117.2(2)	117.2(2)	C(5)–C(4)–C(3)	116.8(2)	115.3(2)
N(2)–C(1)–S(1)	124.6(2)	123.5(2)	O(1)–C(5)–N(1)	121.5(2)	121.8(2)
N(3)–C(1)–S(1)	118.3(2)	119.3(2)	O(1)–C(5)–C(4)	125.6(2)	126.2(2)
N(3)–C(2)–N(4)	128.4(2)	129.1(2)	N(1)–C(5)–C(4)	112.7(2)	111.9(2)
N(3)–C(2)–N(1)	110.1(2)	120.6(2)			

В молекуле **Б** имеет место неэквивалентность связей C(3)–C(7) и C(3)–C(8). Так, связь C(3)–C(7) 1.498(3) Å (среднее значение 1.530 Å) [10] существенно укорочена, а связь C(3)–C(8) 1.542(4) Å несколько удлинена. В то же время в молекуле **А** обе связи имеют равные длины (C(3)–C(7) 1.527(3) Å, C(3)–C(8) 1.521(3) Å). Наблюдается также укорочение связей C(5)–N(2): 1.391(3) Å (**А**), 1.402(3) Å (**Б**) (1.346 Å) и C(2)–N(4): 1.325(3) Å (**А**), 1.333(3) Å (**Б**) (1.339 Å). В кристалле молекулы соединения **12а** образуют димеры типа **АА** и **ББ** за счет водородных связей N(4)–H(4) ...N(3') ( $-x, 1-y, 1-z$  (**АА**),  $-x, 1-y, -z$  (**ББ**)) (H...N 2.23 Å (**АА**), 2.16 Å (**ББ**), N–H...N 146° (**АА**), 172° (**ББ**)). Кроме того, имеются также димеры типа **АБ** за счет стекинг-взаимодействий между триазольными циклами (расстояние между центрами колец 3.53 Å, угол между плоскостями циклов 8.4°).

Таким образом, рассмотренные примеры взаимодействия 5-метилтио-3-амино- и 3,5-диамино-1,2,4-триазола с кислотой Мельдрума и кетонами **5а–с** свидетельствуют о том, что процесс протекает во всех случаях региоселективно и приводит к образованию только одного из возможных изомеров – 5-алкиламещенного тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-она.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Varian-200 (200 МГц) для растворов в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт SiMe $_4$ . ИК спектры записаны на приборе Sperecord M-82 (таблетки KBr). Масс-спектры соединений **6b,c**, **12a,c**, **13a,c** получены на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (70 эВ), а соединения **6a** – на спектрометре MSBC SELMI (источник 10  $\mu\text{Ci}^{252}\text{Cf}$ ) для положительных и отрицательных ионов при ускоряющем напряжении  $\pm 20$  кВ. Контроль состава реакционных смесей и чистоты полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент метанол–хлороформ–диоксан, 3:3:4. Температуры плавления определяли на блоке Кофлера.

**3,4,4-Триметил-4,5,6,7-тетрагидропиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-он (6a).** А. Смесь 0.19 г (2 ммоль) пиразола **1**, 0.28 г (2 ммоль) кислоты Мельдрума (**4**) и 0.170 мл (2 ммоль) ацетона (**5a**) в 5 мл метанола кипятят 20–25 мин. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают 0.14 г (40%) соединения **6a**, которое очищают перекристаллизацией из 2-пропанола. Т. пл. 245–247 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3400–2650, 1652, 1556, 1520. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 11.71 (1H, уш. с, NH); 10.10 (1H, уш. с, NH); 2.26 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.19 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 180 [M+H], 178 [M–H]. Найдено, %: С 60.04; Н 7.33; N 23.31.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 60.34; Н 7.26; N 23.46.

Б. Вместо метанола используют 1 мл ДМФА. Реакционную смесь кипятят 5–7 мин, далее охлаждают, добавляют 10 мл 2-пропанола и отфильтровывают 0.12 г (34%) соединения **6a**, которое очищают перекристаллизацией из 2-пропанола. Смешанная проба с образцом, полученным по методике А, не дает депрессии температуры плавления

**3,4-Диметил-4-этил-4,5,6,7-тетрагидропиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-он (6b)** получают аналогично соединению **6a** из метилэтилкетона **5b**. Выход 46% (метод А), 43% (метод Б). Т. пл. 226–228 °С (из 2-пропанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200–2850, 1652, 1612, 1524. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.64 (1H, уш. с, NH); 10.05 (1H, уш. с, NH); 2.22 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.15 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.45 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 1.15 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 0.72 (3H, т,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 193 (42), 164 (100), 146 (32), 136 (23). Найдено, %: С 61.90; Н 7.53; N 21.83.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 62.18; Н 7.77; N 21.76.

**3-Метил-4,5,6,7-тетрагидропиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-он-4-спироциклогексан (6c)** получают аналогично соединению **6a** из циклогексанона (**5c**). Выход 52% (метод А), 50% (метод Б). Т. пл. 272–275 °С (из 2-пропанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3400–2900, 1656, 1612, 1508. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 11.64 (1H, уш. с, NH); 10.67 (1H, уш. с, NH); 2.43 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.62–1.36 (10H, м,  $\text{CH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 219 (93), 176 (100), 164 (86), 150 (40), 134 (56). Найдено, %: С 66.02; Н 7.63; N 19.21.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 65.75; Н 7.76; N 19.18.

**5,5-Диметил-2-метилтио-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-он (12a).** Смесь 0.2 г (1.5 ммоль) амина **2**, 0.22 г (1.5 ммоль) кислоты Мельдрума (**4**) и 0.13 мл (1.5 ммоль) ацетона (**5a**) в 5 мл этилацетата в присутствии каталитических количеств пиридина кипятят 2 ч. Реакционную массу охлаждают, отфильтровывают 0.17 г (54%) соединения **12a**, которое перекристаллизовывают из ацетона, т. пл. 222–224 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3180–2892, 1752, 1636. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.50 (1H, уш. с, NH); 2.75 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.46 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1.26 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 212 (100), 197 (21), 170 (87), 83 (83), 42 (30). Найдено, %: С 45.40; Н 5.74; N 26.37; S 14.89.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: С 45.28; Н 5.66; N 26.42; S 15.09.

**2-Метилтио-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-он-5-спироциклогексан (12b)** получают аналогично соединению **12a**, используя вместо ацетона циклогексанон. Выход 48%, т. пл. 228–231 °С (из 2-пропанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3252–2812, 1756, 1640. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.50 (1H, уш. с, NH); 2.79 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.46 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1.26–1.58 (10H, м,  $5\text{CH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 252 (95), 209 (53), 123 (100), 85 (39), 55 (36). Найдено, %: С 53.00; Н 6.28; N 22.32; S 12.75.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: С 52.80; Н 6.40; N 22.40; S 12.80.

**2-Амино-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидротриазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-он (13a)** и **3,5-диамино-1-ацетил-1,2,4-триазол (14)**. Смесь 0.2 г (2 ммоль) диамина **3** и 0.28 г (2 ммоль) кислоты Мельдрума (**4**) в 5 мл ацетона в присутствии каталитических количеств пиридина кипятят 2 ч, далее охлаждают, отфильтровывают 0.08 г (22%) соединения **13a**, которое перекристаллизовывают из метанола, т. пл. 248–250 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3360–2800, 1716, 1636. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.07 (1H, уш. с, NH); 5.70 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 2.60 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 1.21 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 181 (100), 166 (26), 139 (53), 99 (73), 83 (86), 42 (52). Найдено, %: С 46.50; Н 6.08; N 38.75.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$ . Вычислено, %: С 46.41; Н 6.08; N 38.67.

Фильтрат упаривают досуха, к остатку добавляют 3 мл 2-пропанола и отфильтровывают 0.11 г (39%) диамина **14** с т. пл. 198–200 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3392, 3296, 3228, 3140, 1712, 1644, 1572. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.32 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 5.62 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 2.32 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ) [7].

**2-Амино-4,5,6,7-тетрагидротриазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-он-5-спироциклогексан (13b)** получают аналогично соединению **13a**, используя вместо ацетона циклогексанон **5c**. Продукт **13b** очищают от амида **14** перекристаллизацией из смеси ДМФА–2-пропанол, 1:2.

Выход 23%, т. пл. 258–259 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3352–2848, 1720, 1628. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.17 (1H, уш. с, NH); 5.72 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 2.66 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 1.22–1.54 (10H, с, CH<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 221 (100), 178 (34), 123 (81), 99 (26), 83 (34). Найдено, %: С 54.51; Н 7.00; N 31.58.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$ . Вычислено, %: С 54.30; Н 6.79; N 31.67.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 12a.** Кристаллы соединения **12a** триклинные,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$ , при 20 °С,  $a = 8.371(2)$ ,  $b = 9.810(2)$ ,  $c = 13.520(4)$  Å,  $\alpha = 70.41(2)$ ,  $\beta = 82.51(2)$ ,  $\gamma = 81.93(2)^\circ$ ,  $V = 1031.4(5)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 212.28$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P1$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.367$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.288$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 448$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3901 отражений (3632 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.035$ ) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens РЗ/РС (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $2\theta/\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [11]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели *наездника* с нефиксированным  $U_{\text{изо}}$ . Структура уточнена по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $wR_2 = 0.073$  по 3632 отражениям ( $R_1 = 0.042$  по 2650 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 1.18$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bang-Chi Chen, *Heterocycles*, **32**, 529 (1991).
2. J. Quiroga, A. Hormaza, B. Insuasti, C. Saitz, C. Jullian, A. Cañete, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 61 (1998).
3. D. Clarke, R. Mares, H. McNab, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **12**, 1799 (1997).
4. В. В. Липсон, В. Д. Орлов, С. М. Десенко, Т. М. Карножицкая, М. Г. Широбокова, *XTC*, 664 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 595 (1999)].
5. В. В. Липсон, В. Д. Орлов, С. М. Десенко, С. В. Шишкина, О. В. Шишкин, М. Г. Широбокова, *XTC*, 1190 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 1039 (2000)].
6. H. McNab, *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 375 (1978).
7. В. М. Чернышев, Н. Д. Земляков, В. А. Таранушич, Пат. России 2148579, www.fips.ru.
8. M. A. E. Shaban, A. E. A. Morgaan, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **73**, 131 (1999).
9. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 147 (1990).
10. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, in *Structure Correlation*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, 741.
11. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version. A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data, rev 5.1*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Germany, 1998.

Институт проблем эндокринной патологии  
им. В. Я. Данилевского  
Академии медицинских наук Украины,  
Харьков 61002  
e-mail: lipson@ukr.net

Поступило 01.03.2006  
После доработки 04.07.2006

<sup>a</sup>Государственное научное учреждение  
НТК "Институт монокристаллов"  
Национальной академии наук Украины,  
Харьков 61001  
e-mail: desenko@isc.kharkov.com