

Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, Г. А. Паносян^а

**РЕЦИКЛИЗАЦИИ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРИМИДИНОВ,
СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЗАМЕЩЕНИЕМ АТОМА УГЛЕРОДА
В ГЕТЕРОЦИКЛЕ**

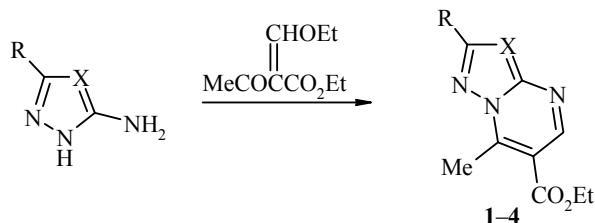
Конденсацией в этаноле этилового эфира этоксиметиленацетоуксусной кислоты с системами, содержащими амидиновый фрагмент – замещенными 3-аминопиразолами и 3-амино-1,2,4-триазолом, синтезированы 7-метил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидины и 7-метил-6-этоксикарбонил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин. При добавлении к полученным бициклическим этоксикарбонилпроизводным растворов щелочи в течение нескольких минут происходит перегруппировка, соответственно, в 6-ацетил-7-гидрокси-пиразоло[1,5-*a*]пиримидины и 6-ацетил-7-гидрокси-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин. При более длительном кипячении в 15% водно-спиртовом растворе щелочи 7-метил-2-фенил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин и 6-ацетил-7-гидрокси-2-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин рециклизуются в 7-метилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин.

Ключевые слова: пиразоло[1,5-*a*]пиримидин, 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин, перегруппировка, рециклизация.

Среди рециклизаций пиримидинов наиболее изученными являются перегруппировки Димрота [1], сопровождающиеся заменой гетероатома кольца экзоциклическим атомом азота (условно N–N-рециклизация). Нами подробно изучались схематически близкие к перегруппировкам Димрота превращения пиримидинов в производные пиридина (перегруппировка Коста–Сагитуллина [2–6]). В этих реакциях атом азота пиримидинового кольца замещается находящимся в положении 2 экзоциклическим атомом углерода (условно N–C-рециклизация). Предлагаемое сообщение посвящено изучению еще одного рециклизационного превращения пиримидинов, которое по признаку протекающего в гетероцикле замещения атома является C–C-рециклизацией. Подобная перегруппировка была ранее отмечена в ряду 2-замещенных 4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов, которые при нагревании в растворе этилата натрия превращались в соответствующие 2-замещенные 5-ацетил-4-гидрокси-пиримидины [7]. Ранее [8] нами было показано, что 2-замещенные 4-амино-5-этоксикарбонилпиримидины при обработке щелочью превращаются в соответствующие 4-гидрокси-5-карбамоилпиримидины. Выяснено также, что отмеченная выше трансформация 4-метил-5-этоксикарбонилпиримидинов фактически реализуется лишь при обработке реакционной массы водой, т. е. под действием образующегося в растворе гидроксид-иона.

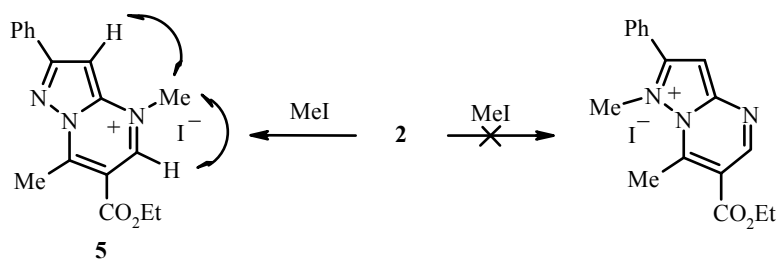
В продолжение этих работ нами изучена возможность проведения подобных перегруппировок в ряду конденсированных бициклических пиримидинов, в частности производных 7-метил-6-этоксикарбонилпи-

разоло[1,5-*a*]- и 7-метил-6-этоксикарбонил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов. Модели исследуемых соединений синтезированы конденсацией в этаноле этоксиметиленацитоуксусного эфира с системами, содержащими амидиновый фрагмент – 3-аминопиразолами и 3-амино-1,2,4-триазолом.

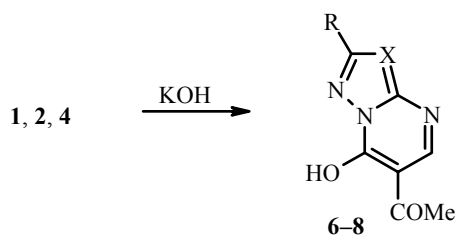


1 R = OH, X = CH; **2** R = Ph, X = CH; **3** R = CH₂CN, X = CCN; **4** R = H, X = N

Строение всех соединений, в том числе наличие в пиримидиновом кольце этоксикарбонильной и метильной групп (т. е. протекание конденсации за счет ацетильного и этоксиметиленового фрагментов реагента) подтверждено спектральными методами, а положение метильной группы в конденсированных соединениях определено на основании спектров ЯМР ¹H иодметилатов этих систем по методике NOESY. В частности, в спектре соединения **5** – иодметилата соединения **2** наблюдается отклик между протонами N-метильной группы и СН-пиразольного кольца, что свидетельствует об алкилировании атома N₍₄₎. В то же время в спектре ЯМР ¹H отмечен отчетливый кросс-пик между сигналом той же N-метильной группы и протоном пиримидинового кольца, что однозначно доказывает их соседнее расположение в молекуле. Отсутствие в спектре NOESY какого-либо взаимодействия протонов двух метильных групп дополнительно свидетельствует о нахождении метильной группы в соединении **5**, как, впрочем, и в остальных синтезированных соединениях, в положении 7 пиразоло[1,5-*a*]пиримидина, т. е. в отдалении от кватернизованного атома азота.



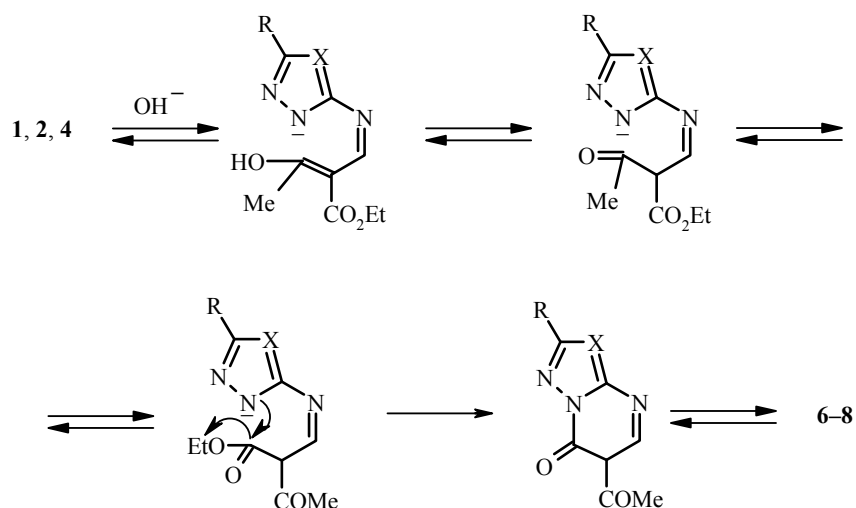
Перегруппировка пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **1** и **2** и триазоло[1,5-*a*]пиримидина **4** с образованием соответствующих 6-ацетил-7-гидроксипроизводных **6–8** происходит в течение нескольких минут уже при комнатной температуре. Продукт перегруппировки соединения **3** выделить не удалось, по-видимому, из-за протекающих в условиях реакции конкурентных процессов трансформации нитрильных групп и образования смеси веществ.



6 R = OH, X = CH; 7 R = Ph, X = CH; 8 R = H, X = N

В спектрах ЯМР ^1H продуктов рециклизации отсутствуют сигналы протонов сложноэфирной группы, характерные для исходных веществ, и появляется уширенный сигнал протона гидроксильной группы. Спектры ЯМР ^{13}C конечных продуктов трансформации отличаются от спектров исходных веществ и соответствуют ожидаемым. Строение перегруппированных веществ подтверждено также масс-спектрометрически.

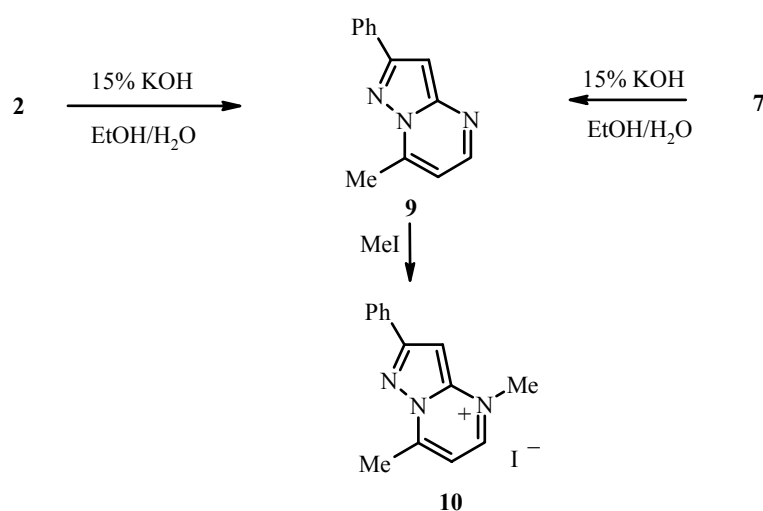
Превращение происходит, возможно, по следующей схеме:



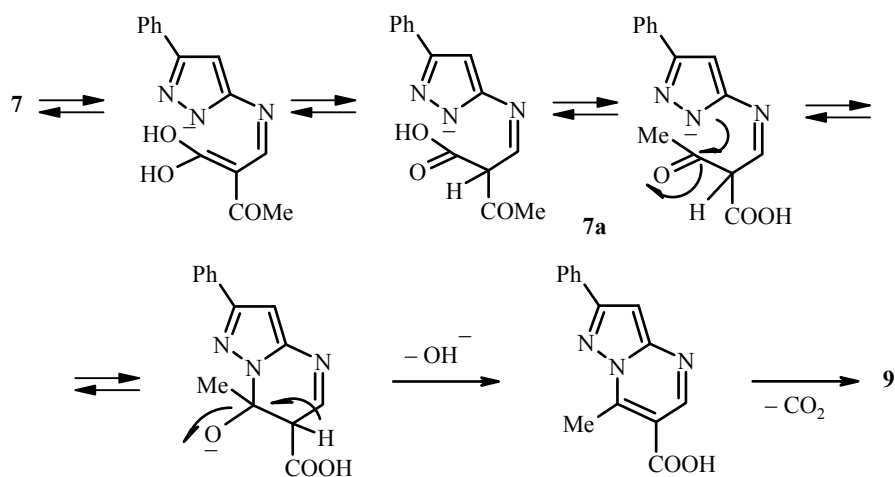
По-видимому, в процессе рециклизации под действием гидроксид-иона происходят разрыв пиримидинового кольца по связи $\text{N}-\text{C}_{(7)}$, последующее вращение вокруг ординарной связи $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$ и повторная циклизация, в результате чего атом C сложноэфирной группы включается во вновь образованное пиримидиновое кольцо, тогда как атом $\text{C}_{(7)}$, находящийся в пиримидиновом ядре, оказывается вне гетероцикла.

Следует подчеркнуть, что в случае трансформации конденсированных

систем **1**, **2** и **4** мы не исключали вероятности протекания также упомянутых в начале статьи других возможных типов рециклизаций. Так, в случае 7-метил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидинов возможным направлением трансформации могло быть превращение в производное пиразоло[3,4-*b*]пиридина по типу перегруппировки Коста–Сагитуллина [9] за счет разрыва связи N–C₍₇₎ пиримидинового кольца и последующей циклизации с атакой по атому C₍₄₎ азола. Но в указанных выше условиях нам не удалось выделить ожидаемых продуктов реакции. При длительном кипячении в 15% водно-спиртовом растворе щелочи, т. е. в условиях ранее описанного превращения производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидина по схеме перегруппировки Коста–Сагитуллина [9], пиразоло[1,5-*a*]пиримидины **2** и **7** неожиданно для нас трансформировались в 7-метил-2-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (**9**). Образование последнего можно объяснить протеканием ряда последовательных превращений, включающих раскрытие пиримидинового кольца, его циклизацию и декарбоксилирование. О последовательной цепи рециклизаций свидетельствует также хроматографическое обнаружение и исчезновение соединения **7** в процессе трансформации соединения **2** в соединение **9**.



Строение пиразолопиримидина **9** и его иодметилата **10** доказано методом NOESY, а также подтверждено масс-спектрометрически и спектрами ЯМР ¹H и ¹³C. В спектрах ЯМР (NOESY) иодметилата **10**, как и в спектре соединения **5**, отмечен отклик между протонами N-метильной группы и протонами Н-3 пиразольного и Н-5 пиримидинового циклов. Рециклизация соединения **7** в соединение **9** протекает по следующей схеме (напомним, что превращение этоксикарбонилпроизводного **2** в соединение **9** протекает через стадию образования ацетилпроизводного **7**):



Образование соединения **9**, а не реализация перегруппировки Коста–Сагитуллина объясняется недостаточной, по сравнению с атомом N₍₁₎, нуклеофильностью образующегося в интермедиате **7a** атома C₍₄₎ пиразольного кольца.

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	R _f *	Выход, % (метод)
		С	Н	Н			
1	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃	54.45	5.12	18.86	180–182	0.66	84
		54.30	5.01	19.00			
2	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂	68.52	5.41	14.90	146–147	0.72	99
		68.31	5.37	14.94			
3	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ O ₂	57.78	4.02	26.18	126–128	0.71	77
		57.99	4.12	26.00			
4	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂	52.35	4.71	26.97	99–100	0.78	90
		52.42	4.89	27.17			
5	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂ ·MeI	48.51	4.25	10.12	250–251	–	93
		48.24	4.29	9.93			
6	C ₈ H ₇ N ₃ O ₃	49.36	3.58	21.63	240–241	0.72	58
		49.75	3.65	21.75			
7	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂	66.32	4.26	16.43	262–263	0.63	67
		66.40	4.38	16.59			
8	C ₇ H ₆ N ₄ O ₂	47.05	3.48	31.67	260–262	0.62	60
		47.19	3.39	31.45			
9	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	74.52	5.39	20.29	94–95	0.65	62 (А), 57 (Б)
		74.62	5.30	20.08			
10	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ ·MeI	47.74	3.89	11.70	280–281	–	80
		47.88	4.02	11.97			

* Системы: толуол–ацетон, 1 : 1 (соединения **1**, **4**); бензол–ацетон, 3 : 1 (соединения **2**, **3**, **9**); этанол (соединения **6–8**).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C конденсированных пиримидинов 1–10

Соединение	Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Спектры ЯМР ^{13}C , δ , м. д.
1	1.43 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 3.14 (3H, с, CH_3 -7); 4.43 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 6.16 (1H, с, H-3); 8.95 (1H, с, H-5); 9.65–10.4 (1H, уш. с, OH)	14.43 (CH_2CH_3); 15.29 (CH_3 -7); 61.69 (CH_2); 83.39 ($\text{C}_{(3)}$); 109.97 ($\text{C}_{(6)}$); 149.85 ($\text{C}_{(7)}$); 150.34 (C_{ipso}); 151.23 ($\text{C}_{(5)}$); 164.82 (CONH); 167.94 ($\text{C}=\text{O}$)
2	1.43 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 3.29 (3H, с, CH_3 -7); 4.43 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 7.05 (1H, с, H-3); 7.43 (3H, м, H-3',4',5'); 8.03 (2H, м, H-2',6'); 8.97 (1H, с, H-5)	14.39 (CH_2CH_3); 15.17 (CH_3 -7); 61.58 (CH_2); 94.97 ($\text{C}_{(3)}$); 110.5 ($\text{C}_{(6)}$); 126.85 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 128.92 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 129.57 ($\text{C}_{(4)}$); 132.5 ($\text{C}_{(1)}$); 149.8 ($\text{C}_{(7)}$); 149.95 (C_{ipso}); 151.5 ($\text{C}_{(2)}$); 157.9 ($\text{C}_{(5)}$); 164.9 ($\text{C}=\text{O}$)
3	1.44 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 3.25 (3H, с, CH_3 -7); 4.17 (2H, с, CH_2CN); 4.51 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 9.20 (1H, с, H-5)	14.37 (CH_2CH_3); 15.42 (CH_3 -7); 17.96 (CH_2 -2); 62.65 (OCH_2); 94.0 ($\text{C}_{(3)}$); 111.06 ($\text{C}_{(6)}$); 114.03 (CH_2CN); 114.40 (CN); 151.16 ($\text{C}_{(7)}$); 151.52 (C_{ipso}); 153.11 ($\text{C}_{(2)}$); 154.17 ($\text{C}_{(5)}$); 163.49 ($\text{C}=\text{O}$)
4	1.43 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 3.27 (3H, с, CH_3 -7); 4.45 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 8.48 (1H, с, H-2); 9.32 (1H, с, H-5)	14.37 (CH_2CH_3); 15.81 (CH_3 -7); 62.31 (CH_2); 113.48 ($\text{C}_{(6)}$); 152.93 ($\text{C}_{(7)}$); 155.56 (C_{ipso}); 155.75 ($\text{C}_{(2)}$); 157.23 ($\text{C}_{(5)}$); 163.85 ($\text{C}=\text{O}$)
5	1.48 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 3.21 (3H, с, CH_3 -7); 4.46 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$); 4.51 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 7.58 (3H, м, C_6H_5); 8.03 (1H, с, H-3); 8.21 (2H, м, C_6H_5); 9.74 (1H, с, H-5)	14.43 (CH_2CH_3); 17.71 (CH_3 -7); 43.81 ($\text{N}-\text{CH}_3$); 62.08 (CH_2); 90.41 ($\text{C}_{(6)}$); 107.18 ($\text{C}_{(3)}$); 126.81 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 128.84 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 130.31 ($\text{C}_{(1)}$); 130.43 ($\text{C}_{(4)}$); 141.29 (C_{ipso}); 148.40 ($\text{C}_{(5)}$); 156.31 ($\text{C}_{(7)}$); 157.70 ($\text{C}_{(2)}$); 164.95 (CO)
6	2.8 (3H, с, COCH_3); 5.81 (1H, с, H-3); 6.1–6.9 (1H, уш. с, OH); 8.59 (1H, с, H-5)	
7	3.22 (3H, с, CH_3); 7.03 (1H, с, H-3); 7.41 (3H, м, H-3',4',5'); 7.91 (2H, м, H-2',6'); 8.85 (1H, с, H-5); 13.18 (1H, уш. с, OH)	14.39 (CH_3); 93.87 ($\text{C}_{(3)}$); 110.67 ($\text{C}_{(6)}$); 126.11 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 128.1 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 128.58 ($\text{C}_{(4)}$); 132.06 ($\text{C}_{(1)}$); 144.26 ($\text{C}_{(7)}$); 149.63 (C_{ipso}); 149.92 ($\text{C}_{(2)}$); 156.41 ($\text{C}_{(5)}$); 165.55 ($\text{C}=\text{O}$)
8	2.62 (3H, с, CH_3); 4.5–5.6 (1H, уш. с, OH); 8.11 (1H, с, H-2); 8.51 (1H, с, H-5)	30.15 (CH_3); 110.49 ($\text{C}_{(6)}$); 145.78 ($\text{C}_{(5)}$); 149.95 ($\text{C}_{(7)}$); 151.28 ($\text{C}_{(2)}$); 154.4 (C_{ipso}); 192.89 ($\text{C}=\text{O}$)
9	2.85 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3 -7); 6.68 (1H, д, к, $J_1 = 0.8$, $J_2 = 4.5$, H-6); 7.00 (1H, с, H-3); 7.43 (3H, м, H-3',4',5'); 8.05 (2H, м, H-2',6'); 8.36 (1H, д, $J = 4.5$, H-5)	17.40 (CH_3); 93.83 ($\text{C}_{(3)}$); 107.56 ($\text{C}_{(6)}$); 126.79 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 128.93 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 129.07 ($\text{C}_{(4)}$); 133.24 ($\text{C}_{(1)}$); 146.24 ($\text{C}_{(5)}$); 148.72 ($\text{C}_{(7)}$); 150.19 (C_{ipso}); 155.92 ($\text{C}_{(2)}$)
10	3.11 (3H, с, CH_3 -7); 4.39 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$); 7.50–7.60 (3H, м, C_6H_5); 7.60 (1H, д, $J = 6.2$, H-6); 7.88 (1H, с, H-3); 8.16 (2H, д, д, $J_1 = 7.9$, $J_2 = 1.8$, C_6H_5); 9.21 (1H, д, $J = 6.2$, H-5)	17.67 (CH_3 -7); 43.76 ($\text{N}-\text{CH}_3$); 90.95 ($\text{C}_{(6)}$); 107.18 ($\text{C}_{(3)}$); 126.79 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 128.78 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 130.03 ($\text{ipso}-\text{C}_6\text{H}_5$); 130.39 ($\text{C}_{(4)}$); 141.33 (C_{ipso}); 148.37 ($\text{C}_{(5)}$); 156.41 ($\text{C}_{(7)}$); 157.72 ($\text{C}_{(2)}$)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получали в Центре исследования строения молекул НАН Армении (программа US CRDF RESC 17-5) на приборе Varian Mercury 300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 (соединения **1–4**, **9**) и DMCO-d_6 (**5–8** и **10**), внутренний стандарт ТМС. Температура образцов 303 К. Масс-спектры регистрировали на спектрометре МК-1321 с прямым введением образца в ионный источник, энергия ионизации 70 эВ. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, проявление парами иода и реактивом Эрлиха.

Физико-химические и спектральные характеристики приведены в табл. 1 и 2.

2-Гидрокси-7-метил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (1). Смесь 1 г (10 ммоль) 3-аминопиразолона-5 [10], 1.9 г (10 ммоль) этилового эфира этоксиметилен-ацетоуксусной кислоты и 15 мл ледяной AcOH кипятят 5–6 ч. В вакууме отгоняют большую часть уксусной кислоты. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном и перекристаллизовывают из 50% этанола. Получают 1.85 г светло-коричневых кристаллов соединения **1**.

7-Метил-2-фенил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (2). Смесь 1.44 г (9 ммоль) 3-амино-5-фенилпиразола [11] и 1.7 г (9 ммоль) этилового эфира этоксиметилен-ацетоуксусной кислоты в 10 мл абсолютного этанола перемешивают 10 мин при $\sim 20^\circ\text{C}$. После образования твердой массы по всему объему кристаллы отфильтровывают и промывают ацетоном. Получают 2.5 г соединения **2**.

7-Метил-3-циано-2-цианометил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (3). Смесь 1 г (7 ммоль) 3-амино-4-циано-5-цианометилпиразола [12], 1.3 г (7 ммоль) этилового эфира этоксиметилен-ацетоуксусной кислоты и 10 мл абсолютного этанола кипятят 4–5 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают гексаном и перекристаллизовывают из этанола. Получают 1.4 г оранжевых кристаллов соединения **3**.

7-Метил-6-этоксикарбонил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин (4). Смесь 0.85 г (10 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола и 1.9 г (10 ммоль) этилового эфира этоксиметилен-ацетоуксусной кислоты в 15 мл абсолютного этанола кипятят 1 ч. После охлаждения отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, перекристаллизовывают из этанола и получают 1.85 г соединения **4**.

6-Ацетил-2,7-дигидроксипиразоло[1,5-*a*]пиримидин (6). Спиртовой раствор KOH , приготовленный из 0.56 г (10 ммоль) KOH и 10 мл абсолютного этанола, приливают к горячему раствору 1.1 г (5 ммоль) соединения **1** в 10 мл абсолютного этанола. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют разбавленным раствором HCl до pH 6. Кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном, перекристаллизовывают из этанола и получают 0.56 г соединения **6**.

6-Ацетил-7-гидрокси-2-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (7). Спиртовой раствор KOH , приготовленный из 0.23 г (4 ммоль) KOH и 10 мл абсолютного этанола, приливают к раствору 0.57 г (2 ммоль) соединения **2** в 15 мл спирта. Мгновенно образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют разбавленным раствором HCl до pH 6. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола и получают 0.34 г соединения **7**. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 253 [$\text{M}]^+$ (100), 252 (12), 236 (14), 209 (14), 208 (11), 144 (12), 142 (14), 127 (7), 77 (19), 67 (9), 28 (43).

6-Ацетил-7-гидрокси-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин (8). Аналогично предыдущему, раствор KOH , приготовленный из 0.28 г (5 ммоль) KOH и 5 мл абсолютного этанола, приливают к горячему спиртовому раствору 0.35 г (1.7 ммоль) триазолопиримидина **4** в 5 мл абсолютного этанола. Мгновенно образовавшиеся кристаллы отфильтровывают через 10 мин, растворяют в минимальном количестве воды, подкисляют разбавленным раствором HCl до pH 6 и охлаждают раствор до минусовой температуры. Через 1 ч отфильтровывают образовавшиеся кристаллы и промывают ацетоном. Получают 0.18 г желтоватых кристаллов соединения **8**. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 178 [$\text{M}]^+$ (100), 163 (13), 162 (66), 161 (22), 149 (20), 134 (12), 107 (16), 94 (34), 67 (17), 55 (16), 43 (34).

7-Метил-2-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин (9). А. В 10 мл водно-спиртового (1:1) раствора 1.1 г (2 ммоль) KOH растворяют 0.8 г (0.4 ммоль) ацетилпроизводного **7** и кипятят 20 ч. По окончании удаляют досуха растворитель, остаток дважды промывают бензолом. Через некоторое время из раствора выпадают кристаллы соединения **9**. Выход 100 мг. Т. пл. $94\text{--}95^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 209 [$\text{M}]^+$ (18), 208 (100), 207 (21), 194 (6), 94 (6), 84 (21), 82 (13).

Б. Аналогично предыдущему в 10 мл водно-спиртового раствора 1.4 г KOH 20 ч

кипятят 0.28 г (1 ммоль) этоксикарбонилпроизводного **2**. Растворитель удаляют, обрабатывают бензолом и получают 0.12 г соединения **9**. По температуре плавления и хроматографической подвижности соответствует образцу, полученному встречным путем из ацетилпроизводного **7**.

Получение иодидов 4,7-диметил-2-фенил-6-этоксикарбонилпиразоло[1,5-*a*]пиримидиния (5**) и 4,7-диметил-2-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидиния (**10**).** В 3 мл иодистого метила нагревают в запаянной ампуле на водяной бане 2.5 ммоль соответствующего пиразоло[1,5-*a*]пиримидина **2** или **9**. Через 10 ч вскрывают ампулы, выпаривают досуха растворитель и остаток промывают гексаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. J. Brown, *Mechanisms of Molecular Migrations*, J. Wiley, New York, 1968, **1**, 209 p.
2. R. S. Sagitullin, A. N. Kost, G. G. Danagulyan, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4135 (1978).
3. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, А. Р. Катрицкий, С. Н. Денисенко, *ХГС*, 1572 (1999).
4. G. G. Danagulyan, L. G. Sahakyan, A. R. Katritzky, S. N. Denisenko, *Heterocycles*, **53**, 419 (2000).
5. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 351 (2001).
6. Г. Г. Данагулян, Ф. С. Киноян, Д. А. Тадевосян, *ХГС*, 303 (2003).
7. Р. С. Варганян, Ж. В. Казарян, С. А. Варганян, *ХГС*, 1558 (1982).
8. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, *ХГС*, 1735 (2003).
9. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Г. Г. Данагулян, *ХГС*, 558 (1977).
10. V. Graham, H. D. Porter, A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 983 (1949).
11. И. И. Грандберг, Вей-пи-Тинг, А. Н. Кост, *ЖОХ*, **31**, 2311 (1961).
12. E. C. Taylor, K. S. Hartke, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2452 (1959).

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван 375094
e-mail: gdanag@email.com

Поступило в редакцию 07.10.2004

^aЦентр исследования строения
молекул НАН Республики Армения,
Ереван 375014