

1420, 1460, 1500, 1530, 1580, 1690, 3100, 3400.  
Знайдено, %: С 54.76; Н 3.45; N 13.58. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>-  
CIN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Обчислено, %: С 55.02; Н 3.64; N 13.51.

РЕЗЮМЕ. Продуктами реакции 2-арилгидразо-  
но-4-бром-1-этил-3-оксобутаноатов с азидом натрия в  
водно-ацетоновом растворе являются 5-амино-1-арил-  
4-гидрокси-3-этоксикарбонил-1H-пиразолы, структура  
которых доказана методами РСА и ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спект-  
роскопии.

SUMMARY. 5-Amino-1-aryl-3-ethoxycarbonyl-4-hyd-  
roxy-1H-pyrazoles are the products of 2-arylhydrazono-4-  
brom-1-ethyl-3-oxobutanoates and sodium azide reaction in  
the water-acetone solution. Their structure was proved by  
methods of X-ray and NMR <sup>1</sup>H, IR spectroscopy.

1. Behr L.C., Fusco R., Jarboe C.H. Pyrazoles, pyrazo-  
lines, pyrazolidines, indazoles and condensed rings.  
-New-York; London; Sydney: Interscience publ., 1967.  
-P. 1—456.
2. Varvounis G., Fiamegos Y., Pilidis G. // Adv. in Hete-  
rocyclic Chem. -2001. -80. -P. 74—144.

3. Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V. // Ibid. -2002. -82.  
-P. 1—91.
4. Katrizky A.R., Lagowski J.M. // Comprehensive Hete-  
rocycl. Chem. -New-York: Pergamon. -5. -1997. -P. 996.
5. Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. Синтетические лекар-  
ственные средства. -М.: Медицина, 1983. -С. 197.
6. Мельников Н.Н. Пестициды: химия, технология и  
применение. -М.: Химия. -1987. -С. 567.
7. Shawali A., Hassaneen H.M., Sami M., Fahham H.M.  
// J. Heterocycl. Chem. -1976. -13. -P. 1137—1147.
8. Wislicenus W., Silberstein W. // Ber. -1910. -43. -S.  
1835—1843.
9. Fusco R., Rossi S., Maiorana S. // Gazz. Chim. Ital.  
-1965. -95. -P. 286—298.
10. Ibrahim M.K., El-Reedy A.M., El-Gharib M.S. // J.  
Ind. Chem. Soc. -1987. -64. -P. 345—347.
11. Yotchi Y., Heinosuke Y. // Heterocycles. -1998. -48.  
-P. 2095—2102.
12. Боднар В.М., Пелькис П.С., Лозинський М.О. //  
Укр. хим. журн. -1981. -47. -С. 424—430.
13. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. (B).  
-1981. -37. -№ 7. -P. 1363—1366.
14. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge  
P.W. // CRYSTALS, Issue 10, Chem. Crystallography  
Laboratory. -Univ. of Oxford, 1996.
15. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Cryst. (A). -1979.  
-35. -№ 3. -P. 698—699.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 14.04.2008

УДК 547.759.3 + 547.873

А.В. Бентя, Р.И. Васькевич, В.И. Станинец

## ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

### 6-АЛКЕНИЛ(АЛКИНИЛ)ТИОПИРАЗОЛО[3,4-d]ПИРИМИДИН-4(5H)-ОНОВ

6-Аллил(пропаргил)тиопиразолотипиримидин-4(5H)-оны под действием серной кислоты, иода и этилата натрия образуют конденсированные производные 4H-пиразоло[4,3-e]тиазоло[3,2-a]пиримидин-4-она. 6-Циннамилтиопиразолотипиримидин-4(5H)-он реагирует с иодом с образованием 8-иод-9-фенил-4H-1,7,8,9-тетрагидропиразоло[4',3':5,6]пиримидо[2,1-b][1,3]тиазин-4-она, который при нагревании в растворе этанол—ДМСО претерпевает перегруппировку в 7-иодметил-8-фенил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-e]тиазоло[3,2-a]пиримидин-4-он.

Реакции электрофильной внутримолекулярной циклизации функционально замещенных олефинов и ацетиленов в последнее время широко применяются для получения различных гетероциклических систем [1]. Ранее было показано, что 2-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиопиримидиноны, 2-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиохинозалиноны и 2-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиотиенопиримидиноны под действием электрофилов претерпевают внутримолекулярную циклизацию в соответст-

вующие гетероциклические системы [2—7]. При этом установлено, что циклизация алкенил(алкинил-)тиопроизводных перечисленных выше пиримидинонов под действием иода протекает при участии атома N<sup>1</sup>, а под действием серной кислоты — атома N<sup>3</sup> пиримидинового ядра. Региохимия циклообразования зависит от природы заместителя: аллил- и пропаргилзамещенные образуют пятичленные, а циннамилзамещенные — шестичленные гетероциклы. В отличие от перечисленных ге-

© А.В. Бентя, Р.И. Васькевич, В.И. Станинец, 2008

тероциклических систем, в пиразоло[3,4-*d*]пиримидин-4(5*H*)-оне присутствует  $\pi$ -донорный пиразольный цикл, который повышает основность атомов азота пиримидинового ядра. Поэтому можно было ожидать появления отличий в региохимии реакций для электрофильной гетероциклизации 6-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиопиразола[3,4-*d*]пиримидин-4(5*H*)-онов по сравнению с изученными ранее системами.

Мы установили, что при действии иода на субстрат (II) образуется пентаиодид (III) ангулярного строения. Обработка соединения III сульфитом натрия приводит к пиразолотиазолопиримидинону (IV).

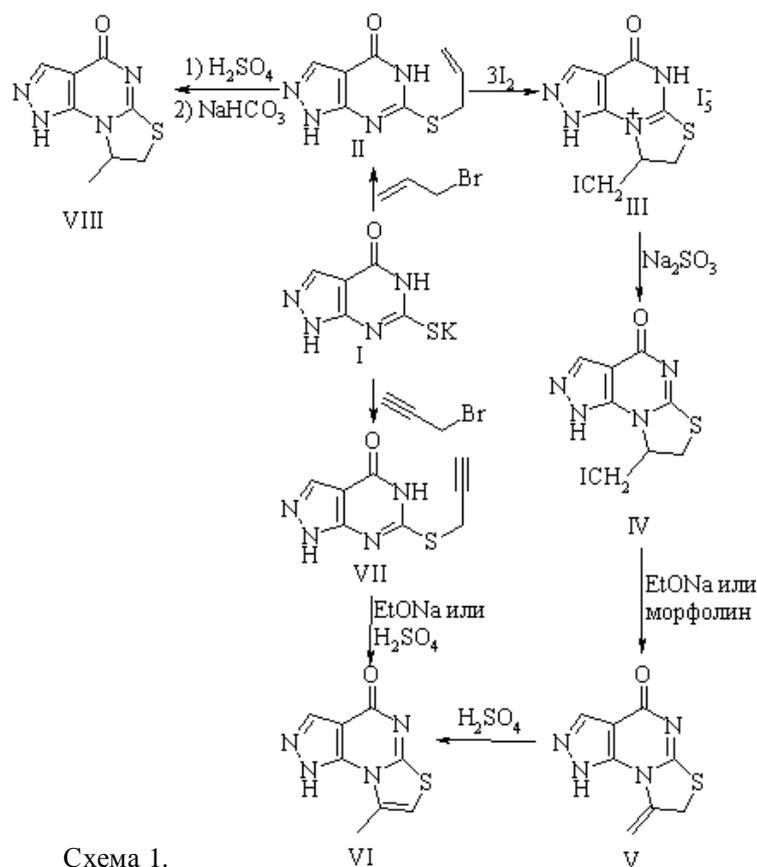


Схема 1.

Образование тиазольного ядра в соединении IV подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В частности, отмечено исчезновение сигнала группы NH пиримидинового цикла соединения II при 12.35 м.д., а также трансформация химических сдвигов аллильной группы (3.87 дублет группы  $\text{CH}_2\text{S}$  с константой  $J=6.6$  Гц, 2 дублета терминальных метиленовых протонов при 5.17 и 5.36 м.д. с константами  $J=9.9$  и 17.1 Гц соответственно и метиновый протон в виде мультиплета при 5.91—

6.04 м.д.) в сигналы, которые характерны для тиазолинового ядра (мультиплеты метиленовых групп при 3.32—3.37 и 3.71—3.76 м.д. и 3.85—3.92 и 4.00—4.05 м.д., а также сигнал метинового протона тиазолинового ядра при 5.05—5.12 м.д.).

При взаимодействии соединения IV с морфилином или этилатом натрия произошло отщепление HI и было выделено соединение V. Экзоциклическая двойная связь соединения V под действием концентрированной серной кислоты мигрирует в тиазольное ядро с образованием соединения VI. Пиразолотиазолопиримидинон (VI) был также получен нами встречным синтезом при циклизации пропаргилзамещенного (VII) под дей-

ствием серной кислоты или этилата натрия. Циклизация аллилзамещенного II в среде концентрированной серной кислоты также приводит к соединению ангулярного строения (VIII). Ангулярное строение соединений III—VI и VIII подтверждено данными ИК-спектроскопии, с учетом характерных частот поглощения карбонильной группы для пиримидин-4-онов [2—7].

При циклизации циннамилзамещенного (IX) под действием иода получен пентаиодид ангулярного строения (X) (схема 2). Его обработка сульфитом натрия приводит к основанию XI. Соединение XI при нагревании в полярном растворителе (этанол—ДМСО) перегруппировывается в пиразолотиазолинопиримидин (XII). Данное превращение, как уже было нами показано ранее [3], протекает через образование сульфурана (A) с последующим сужением цикла. Соединения XI и XII отличаются как по растворимости (XI более растворимо в этаноле), так и по своим физико-химическим характеристикам. Температура плавления XII на 100 °C больше, чем для XI, валентные колебания карбонильной группы в ИК-спектре для соединения XI наблюдались при 1635  $\text{cm}^{-1}$ ,

тогда как для XII — в области 1675  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений XI и XII также отличались характером химических сдвигов. Так, мультиплет метиленовой группы тригидротиазинового ядра соединения XI проявляется в области 3.05—3.18 м.д., а два метиновых протона — при 5.46—5.51 и 6.14—6.18 м.д. Для соединения XII наблюдался мультиплет метиленовой группы (3.87—3.96 м.д.) и два мультиплета метиновых групп при 4.00—4.09 и 5.83—5.90 м.д.

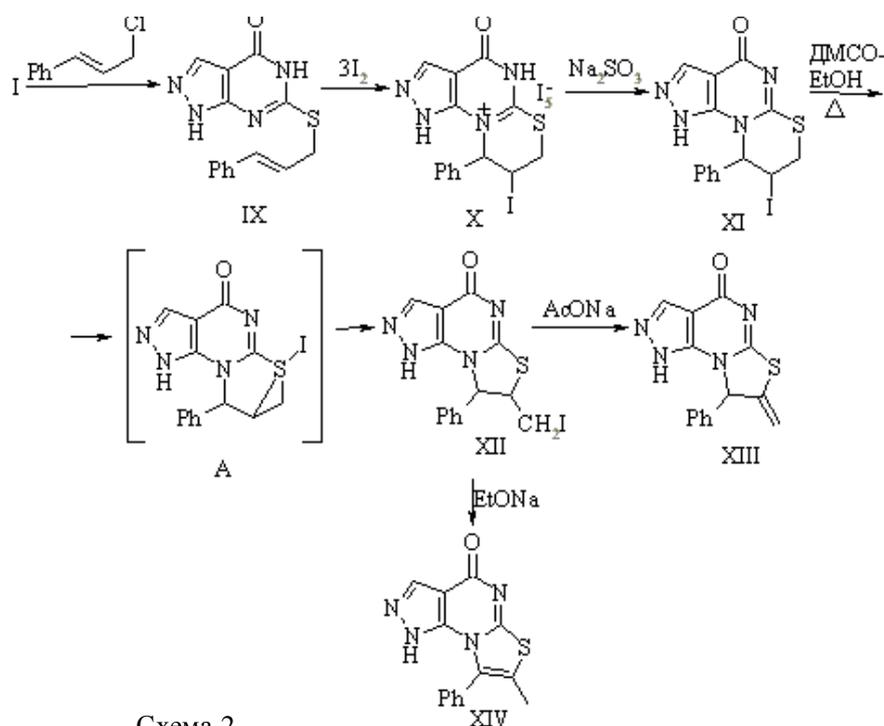


Схема 2.

При взаимодействии соединения XII с ацетатом натрия в ДМСО происходит отщепление HI, в результате чего было получено соединение XIII с экзоциклической двойной связью в тиазолиновом цикле. Однако если на соединение XII подействовать более сильным основанием, таким как этилат натрия, то образуется соединение XIV.

Таким образом, отличие в циклизации пирозолопиримидиновых систем от исследованных ранее [2—7] проявилось в образовании ангулярных производных при циклизации концентрированной серной кислотой, тогда как ранее наблюдалось образование линейных производных. Возможно, это объясняется протонированием в кислой среде пирозольного цикла и понижением электронной плотности на атомах азота пиримидинового ядра. Однако циклизация соединения II и IX иодом происходит, как и в случаях хинозалинонов, пиримидинонов и тиенопиримидинонов с образованием ангулярных соединений.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО- $d_6$  с внутренним стандартом TMS.

**6-Аллилтио-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4(5H)-он (II).** К суспензии 2.06 г (10 ммоль) соединения I в 50 мл этанола прибавляли 1.04 мл (12 ммоль) аллилбромид и кипятили при перемешивании 1 ч. Реакционную смесь охладил, осадок

отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили при 80 °С. Выход 1.42 г (68 %), т.пл. 255–256 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.87 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=6.6$  Гц); 5.17 д (1H, CH,  $J=9.9$  Гц); 5.36 д (1H, CH,  $J=17.1$  Гц); 5.91–6.04 м (1H, CH); 8.01 с (1H, CH); 12.35 с (1H, NH); 13.65 с (1H, NH).

Найдено, %: C 46.57; H 3.54; N 26.82; S 15.19.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 46.14; H 3.87; N 26.90; S 15.40.

**8-Иодметил-5H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-e]тиазоло[3,2-a]-пиримидин-4-оний пентаиодид (III).** К суспензии 0.42 г (2 ммоль) соединения II в 5 мл уксусной кислоты при перемешивании прикапывали раствор 1.53 г (6 ммоль) иода в 100 мл уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 48 ч. Осадок отфильт-

ровали, промыли гексаном, сушили на воздухе. Выход 1.57 г (81 %), т.пл. 163–164 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1690 (C=O); 1600; 1540; 1325; 1260; 1160. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.55–3.61 м (1H, CH); 3.74–3.79 м (1H, CH); 3.95–4.11 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.28–5.35 м (1H, CH); 8.79 с (1H, CH); 14.28 с (1H, NH).

Найдено, %: C 10.04; H 0.85; I 78.21; N 5.83; S 3.35.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{I}_6\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 9.91; H 0.83; I 78.52; N 5.78; S 3.31.

**8-Иодметил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-e]тиазоло[3,2-a]пиримидин-4-он (IV).** К раствору 1.94 г (2 ммоль) соединения III в 25 мл ДМСО порциями прибавляли раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в воде до обесцвечивания реакционной смеси. Осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили на воздухе. Выход 0.51 г (77 %), т.пл. 240 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 (C=O); 1590; 1560; 1430; 1380; 1180. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.32–3.37 м (1H, CH); 3.71–3.76 м (1H, CH); 3.85–3.92 м (1H, CH); 4.00–4.05 м (1H, CH); 5.05–5.12 м (1H, CH); 8.45 с (1H, CH); 13.77 с (1H, NH).

Найдено, %: C 28.85; H 2.13; I 38.12; N 16.58; S 9.53.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{IN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 28.76; H 2.11; I 37.98; N 16.77; S 9.60.

**8-Метилиден-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-e]тиазоло[3,2-a]пиримидин-4-он (V).**

Метод 1. К раствору 0.13 г (5.8 ммоль) Na в 30 мл этанола прибавили 1.50 г (4.5 ммоль) соединения IV и перемешивали 48 ч. Реакционную смесь

упарили, твердый остаток обработали водой. Осадок отфильтровали, промыли этанолом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе.

Метод 2. 1.00 г (3 ммоль) соединения IV растворили в 10 мл морфолина и перемешивали при комнатной температуре 36 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли этанолом. Кристаллизовали из смеси ДМСО—этанол. Выход 0.69 г (74 %), метод 1; 0.54 г (88 %), метод 2, т.пл. >300 °С. ИК-спектр,  $\delta$ , см<sup>-1</sup>: 1650 (C=O); 1620; 1570; 1440; 1365; 1265; 1180. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 4.35 с (2H, CH<sub>2</sub>); 5.08 д (1H, CH, J=1.5 Гц); 6.21 д (1H, CH, J=1.5 Гц), 8.56 с (1H, CH), 13.93 с (1H, NH).

Найдено, %: С 46.34; Н 3.02; N 27.28; S 15.31. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 46.59; Н 2.93; N 27.17; S 15.55.

*8-Метил-4H-1-гидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4-он (VI).*

Метод 1. 0.21 г (1 ммоль) соединения V растворили в концентрированной серной кислоте и перемешивали 16 ч. Реакционную смесь вылили на лед, довели до нейтральной реакции раствором NaHCO<sub>3</sub>. Осадок отфильтровали, промыли этанолом, петролейным эфиром. Кристаллизовали из смеси ДМСО—этанол.

Метод 2. По аналогичной методике соединения VI было получено исходя из соединения VII.

Метод 3. К раствору 0.14 г (6 ммоль) Na в 20 мл этанола прибавили 0.62 г (3 ммоль) соединения VII и перемешивали 48 ч. Реакционную смесь упарили на водоструйном насосе. Твердый остаток обработали 40 мл воды, профильтровали. Фильтрат довели до pH~7 разбавленной соляной кислотой. Осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе.

Выход 0.07 г (32 %), метод 1; 0.16 г (77 %) метод 2; 0.41 г (67 %), метод 3, т.пл. >300 °С. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1615 (C=O); 1550; 1420; 1340; 1170. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.72 с (3H, CH<sub>3</sub>); 6.91 с (1H, CH); 8.56 с (1H, CH); 13.99 с (1H, NH).

Найдено, %: С 46.43; Н 2.95; N 27.08; S 15.63. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 46.59; Н 2.93; N 27.17; S 15.55.

*6-Пропаргилтио-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4(5H)-он (VII).* К суспензии 2.06 г (10 ммоль) соединения I в 20 мл этанола прибавили 1.34 мл (12 ммоль) 80 %-го раствора пропаргилбромида в толуоле и кипятили при перемешивании 1 ч. Реакционную смесь охладили, осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили на воздухе. Выход 1.79 г (87 %), т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.38 т (1H, CH, J=2.4 Гц); 4.05 д (2H, CH<sub>2</sub>, J=2.4 Гц); 7.99 с (1H, CH); 12.49 с (1H, NH);

13.72 с (1H, NH).

Найдено, %: С 46.43; Н 2.86; N 27.41; S 15.32. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 46.59; Н 2.93; N 27.17; S 15.55.

*8-Метил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4-он (VIII).* Соединение VIII было получено из соединения II по методике синтеза соединения VI (метод 1). Выход 0.13 г (62 %), т.пл. >300 °С. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1630 (C=O); 1595; 1560; 1430; 1380; 1265; 1180. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.49 д (3H, CH<sub>3</sub>, J=6.0 Гц); 3.25–3.30 м (1H, CH); 3.83–3.89 м (1H, CH); 5.02–5.12 м (1H, CH); 8.43 с (1H, CH); 13.73 с (1H, NH).

Найдено, %: С 46.12; Н 3.82; N 27.08; S 15.32. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 46.14; Н 3.87; N 26.90; S 15.40.

*6-Циннамилтио-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4(5H)-он (IX).* К суспензии 2.06 г (10 ммоль) соединения I в 50 мл этанола прибавили 1.67 мл (12 ммоль) циннамилхлорида и кипятили при перемешивании 1 ч. Реакционную смесь охладили, осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили на воздухе. Выход 2.19 г (77 %), т.пл. 288–289 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 4.05 д (2H, CH<sub>2</sub>, J=7.2 Гц); 6.36–6.46 м (1H, CH); 6.73 д (1H, CH, J=16.2 Гц); 7.22–7.44 м (5H, аром.); 7.97 с (1H, CH); 12.38 с (1H, NH); 13.64 с (1H, NH).

Найдено, %: С 58.86; Н 4.28; N 19.51; S 11.36. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 59.14; Н 4.25; N 19.70; S 11.28.

*8-Иод-9-фенил-5H-1,7,8,9-тетрагидропиразоло[4',3':5,6]пиримидо[2,1-b][1,3]тиазин-4-оний пентаиодид (X).* К суспензии 0.57 г (2 ммоль) соединения IX в 5 мл уксусной кислоты при перемешивании прикапывали раствор 1.53 г (6 ммоль) иода в 100 мл уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 72 ч. Осадок отфильтровали, промыли гексаном, сушили на воздухе. Выход 1.82 г (87 %), т.пл. 151–152 °С. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1710 (C=O); 1600; 1445; 1295; 1245; 1185. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.13–3.42 м (2H, CH<sub>2</sub>); 5.47–5.56 м (1H, CH); 6.33–6.38 м (1H, CH); 7.40–7.48 м (5H, аром.); 8.73 с (1H, CH); 14.21 с (1H, NH).

Найдено, %: С 16.17; Н 1.17; I 72.33; N 5.43; S 3.09. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>I<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 16.08; Н 1.16; I 72.81; N 5.36; S 3.07.

*8-Иод-9-фенил-4H-1,7,8,9-тетрагидропиразоло[4',3':5,6]пиримидо[2,1-b][1,3]тиазин-4-он (XI).* К раствору 2.09 г (2 ммоль) соединения X в 20 мл ацетона прибавляли водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> до обесцвечивания реакционной смеси. Полученную смесь упарили на 1/3 в вакууме водоструйного насоса.

Осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе. Выход 0.78 г (95 %), т.пл. 171–172 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1635 (C=O); 1580; 1535; 1395; 1250; 1230. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.05–3.18 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.46–5.51 м (1H, CH); 6.14–6.18 м (1H, CH); 7.30–7.44 м (5H, аром.); 8.42 с (1H, CH); 13.69 с (1H, NH).

Найдено, %: C 40.73; H 2.73; I 30.78; N 13.58; S 7.75.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 40.99; H 2.70; I 30.93; N 13.66; S 7.82.

*7-Иодметил-8-фенил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4-он (XII)*. К суспензии 0.82 г (2 ммоль) соединения XI в 15 мл кипящего этанола порциями по 2–3 мл прибавляли ДМСО до полного растворения осадка. Раствор кипятили при перемешивании 2 ч, растворитель удаляли в вакууме. Остаток обрабатывали водой, осадок отфильтровывали, промывали этанолом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход 0.56 г (68 %), т.пл. 270–271 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1675 (C=O); 1585; 1445; 1380; 1160. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.87–3.96 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.00–4.09 м (1H, CH); 5.83–5.90 м (1H, CH); 7.20–7.45 м (5H, аром.); 8.42 с (1H, CH); 13.62 с (1H, NH).

Найдено, %: C 40.61; H 2.68; I 30.85; N 13.54; S 7.73.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 40.99; H 2.70; I 30.93; N 13.66; S 7.82.

*7-Метилден-8-фенил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4(4H)-он (XIII)*. К раствору 0.41 г (1 ммоль) соединения XII в 15 мл ДМСО прибавили 0.16 г (2 ммоль) ацетата натрия и перемешивали при 70–80 °С 2 ч. Раствор упарили в вакууме водоструйного насоса и остаток обработали 40 мл воды. Осадок отфильтровывали, промыли водой, сушили на воздухе. Выход 0.16 г (56 %), т.пл. 247–248 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 (C=O); 1555; 1440; 1375; 1170; 1065. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 5.49–5.52 м (1H, CH); 5.57–5.60 м (1H, CH); 6.60 с (1H, CH); 7.32–7.43 м (5H, аром.); 8.43 с (1H, CH); 13.58 с (1H, NH).

Найдено, %: C 59.00; H 3.49; N 19.96; S 11.55.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 59.56; H 3.57; N 19.84; S 11.36.

*7-Метил-8-фенил-4H-1-гидропиразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4-он (XIV)*. К раствору 0.05 г (2 ммоль) натрия в 20 мл этанола прибавили

0.41 г (1 ммоль) соединения XII. Раствор перемешивали при 60 °С 1 ч, после чего упарили до суха, обработали водой и профильтровали. Фильтрат довели до pH ~ 7 уксусной кислотой. Осадок отфильтровывали, промыли водой, сушили при 80 °С. Выход 0.19 г (67 %), т.пл. >300 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1630 (C=O); 1550; 1420; 1060. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.13 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 7.51 с (5H, аром.); 8.44 с (1H, CH); 13.66 с (1H, NH).

Найдено, %: C 59.67; H 3.60; N 19.90; S 11.21.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 59.56; H 3.57; N 19.84; S 11.36.

РЕЗЮМЕ. 6-Аліл(пропаргіл)-тіопіразолопиримідин-4(5H)-они під дією сірчаної кислоти, йоду та етилату натрію утворюють конденсовані похідні 4H-піразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримідин-4-ону. 6-Цинамілтіопіразолопиримідин-4(5H)-он реагує з йодом з утворенням 8-йодо-9-феніл-5H-1,7,8,9-тетрагідропіразоло[4',3':5,6]пиримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-4-ону, який при нагріванні у розчині етанол—ДМСО перегрупується у 7-йодометил-8-феніл-4H-1,7,8-тригідропіразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримідин-4-он.

SUMMARY. 6-Allyl(propargyl)-thiopyrazolopyrimidine-4(5H)-ones form pyrazolo[4,3-*e*]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-4-one condensed derivatives under the influence of sulfuric acid, iodine and sodium ethylate. The reaction of 6-cinnamylthiopyrazolopyrimidine-4(5H)-one with iodine leads to 8-iodo-9-phenyl-5H-1,7,8,9-tetrahydropyrazolo[4',3':5,6]pyrimido[2,1-*b*][1,3]thiazine-4-one, which undergoes the rearrangement into 7-iodomethyl-8-phenyl-4H-1,7,8-trihydropyrazolo[4,3-*e*]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-4-one by heating in the ethanol—DMSO solution.

1. Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2002. -72, № 12. -С. 67–76.
2. Васъкевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -№ 7. -С. 1091–1096.
3. Васъкевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -№ 11. -С. 47–52.
4. Орысык В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 5. -С. 739–744.
5. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 776–783.
6. Wippich P., Hendreich C., Gutschow M., Leistner S. // Synthesis. -1996. -№ 6. -S. 741–747.
7. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 2. -С. 211–213.