

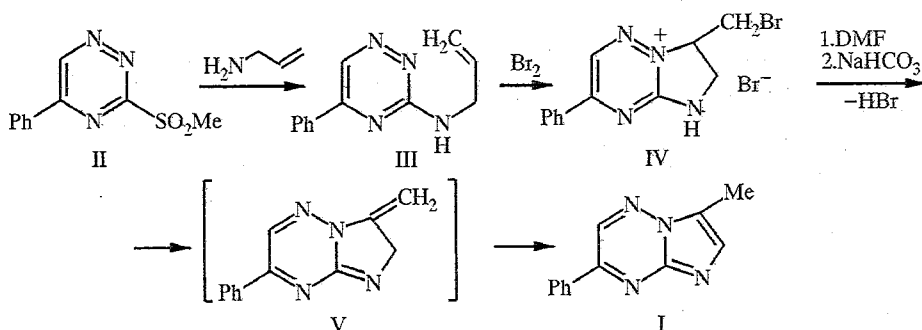
Б. В. Рудаков, Д. Г. Ким, С. Г. Алексеев

СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-7-ФЕНИЛИМИДАЗО[1,2-*b*]-1,2,4-ТРИАЗИНА

Бромциклизацией 3-аллиламино-5-фенил-1,2,4-триазины получен бромид 3-бромметил-7-фенил-2,3-дигидро-1Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазины, который трансформирован в 3-метил-7-фенилимидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазин.

Среди производных имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазины обнаружены соединения, обладающие интенсивной люминесценцией и способностью генерировать лазерное излучение [1—3]. В настоящее время разработано два основных подхода к синтезу подобных соединений: первый основан на взаимодействии α -дикетон с 1,2-диаминоимидазолами, второй — на конденсации 3-амино-1,2,4-триазинов с α -галогенкетонами [4].

В нашей статье сообщается о новом подходе к синтезу производных имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазины на примере получения 3-метил-7-фенилимидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазины (I). Так, замещением метилсульфоновой группы 3-метилсульфонил-5-фенил-1,2,4-триазины (II) действием аллиламина в ТГФ синтезируют 3-аллиламино-5-фенил-1,2,4-триазин (III), бромциклизация которого приводит к бромиду 3-бромметил-7-фенил-2,3-дигидро-1Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазины (IV). Последний в результате кипячения в ДМФА с последующей обработкой насыщенным раствором гидрокарбоната натрия в воде превращается в имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазин I. Вероятно, процесс протекает через стадию образования метиленового производного (V).



Строение имидазотриазина I подтверждено данными ПМР и результатами элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker WP-80 (80 МГц), внутренний стандарт ТМС.

3-Метилсульфонил-5-фенил-1,2,4-триазин получен по известной методике [5].

3-Аллиламино-5-фенил-1,2,4-триазин (III). К раствору 1 г (4,25 ммоль) 3-метилсульфо-5-фенил-1,2,4-триазины II в 10 мл абс. ТГФ приливают 0,32 мл (4,5 ммоль) аллиламина и смесь перемешивают 12 ч. Реакционную массу выливают далее в 50 мл воды, выпавший желтый осадок продукта III отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана. Выход 0,76 г (85%). $T_{пл}$ 112...114 °С. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,90...4,10 (2H, м, NCH_2); 5,10...5,55 (2H, м, CCH_2); 5,80...6,30 (1H, м, CH); 7,30...7,75; 7,90...8,20 (5H, м, Ph); 9,05 м. д. (1H, с, 6-H).

Бромид 3-бромметил-7-фенил-2,3-дигидро-1Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазина (IV). К раствору 1,05 г (6,2 ммоль) триазина III в 15 мл эфира в течение 1 мин добавляют по каплям при перемешивании раствор 0,32 мл (6,2 ммоль) брома в 15 мл эфира. Через 10 мин выпавший осадок соли IV отфильтровывают и промывают 10 мл ацетона. Выход 1,54 г (79%). $T_{пл}$ 210...212 °C (разл). Спектр ПМР (CD_3CN): 3,90...4,08 (1H, м, H_{CH_2Br}); 4,12 (2H, д, $J = 3,0$ Гц, NCH_2); 4,30...4,49 (1H, м, H_{CH_2Br}); 5,65...5,76 (1H, м, 3-H); 7,55...7,90 и 8,30...8,60 (5H, м, Ph); 10,10 м. д. (1H, с, 6-H).

3-Метил-7-фенилимидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазин (I). Раствор 1 г (3 ммоль) бромида IV в 10 мл ДМФА кипятят 15 мин. После охлаждения реакционную смесь выливают в 40 мл насыщенного водного раствора $NaHCO_3$. Выпавшие кристаллы продукта I отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 0,36 г (52%). $T_{пл}$ 102...104 °C. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 2,61 (3H, д, $J = 1,1$ Гц, CH_3); 7,40...7,60 и 8,10...8,30 (5H, м, м, Ph); 7,80 (1H, к, 2-H); 8,89 (1H, с, 6-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повстаной М. В., Кругленко В. П., Гачковский В. Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. — 1979. — Т. 22. — С. 23.
2. Кругленко В. П., Логунов О. А., Старцев А. В., Повстаной М. В., Стойлов Ю. Ю. // Квантовая электроника. — 1980. — Т. 7. — С. 2136.
3. Зуев В. С., Кругленко В. П., Логунов О. А., Повстаной М. В., Старцев А. В., Стойлов Ю. Ю. // Квантовая электроника. — 1981. — Т. 8. — С. 1567.
4. Ashry E. S. H., Rashed N., Taha M., Ramadam E. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1994. — Vol. 59. — P. 39.
5. Rykowski A. // Pol. J. Chem. — 1983. — Vol. 57. — P. 631.

Екатеринбургское пожарно-техническое
училище МВД РФ, Екатеринбург 620002

Поступило в редакцию 20.03.97

Челябинский государственный университет,
Челябинск 454136