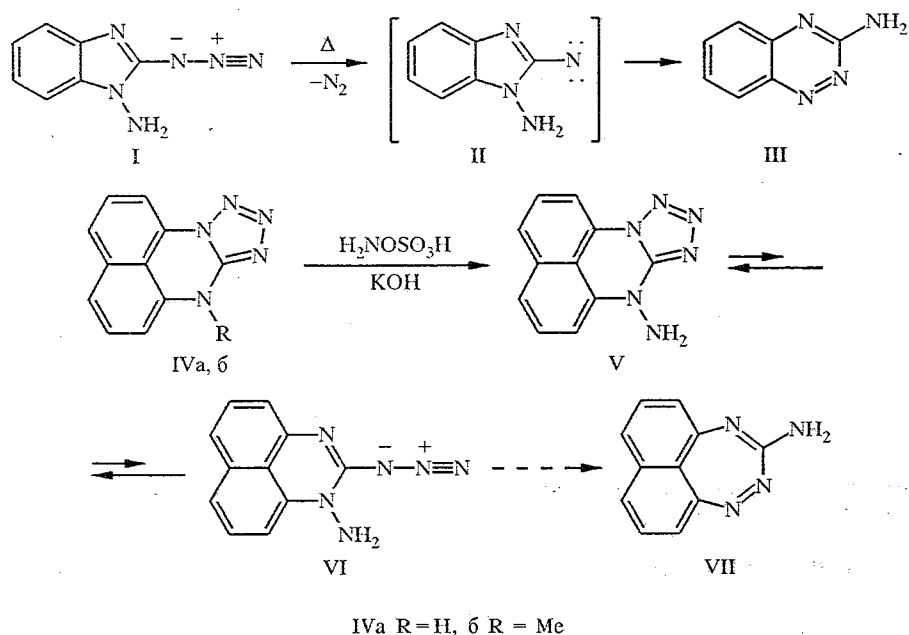


## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4-АМИНОТЕТРАЗОЛО[1,5-*a*]ПЕРИМИДИНА\*

Недавно мы показали, что 1-амино-2-азидобензидазол (I) при нагревании в хлорбензоле с хорошим выходом превращается в 3-аминобензо-1,2,4-триазин (III) [2]. Реакция, предположительно, протекает через высокорекционноспособный нитрен II, который и подвергается перегруппировке (вероятно, через открытоцепной интермедиат). В данное превращение также гладко вступают и другие N-амино- $\alpha$ -азидоазолы [2]. Нам казалось интересным выяснить, возможно ли подобное течение реакции для тех N-амино- $\alpha$ -азидоазолов, которые находятся в тетразольной форме. Насколько известно, едва ли не единственными представителями таких соединений являются 2-азидоперимидины IV [3, 4]. Необходимый для наших исследований и ранее не известный амин V был получен путем электрофильного аминирования тетразола[1,5-*a*]перимидина (IVa) гидросиламин-О-сульфонокислотой в щелочном боратном буфере (ср. [5]). Так, к нагретой до 50 °С суспензии 2,28 г (11 ммоль) неочищенного соединения IVa [3] в 55 мл боратного буфера (Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—NaOH, pH 10), содержащего 10 мл этанола и 2,61 г (66 ммоль) гидроксида натрия, добавляют 4,13 г (33 ммоль) 90% гидросиламин-О-сульфонокислоты. Смесь перемешивают 4 ч при 60...65 °С. По охлаждении коричневый осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе, очищают на короткой хроматографической колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, собирая бесцветную фракцию с R<sub>f</sub> 0,15 (элюент хлороформ). Из-за низкой растворимости амина V в хлороформе операцию целесообразно проводить в несколько приемов. Выход соединений V 0,7 г (29%). Светло-серые иголки с T<sub>пл</sub> 243...244 °С (разл., из бутанола). УФ спектр (метанол),  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 220 (4,55), 247 (4,17), 306 (3,87), 345 нм (3,93). ИК спектр (вазелиновое масло): 3320, 3210 см<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц): 4,65 (2H, с, NH<sub>2</sub>), 7,37 (1H, д. д, 5-H), 7,39 (1H, д. д, 10-H), 7,48 (2H, м, 7-H, 8-H), 7,60 м. д. (2H, м, 6-H, 9-H). Масс-спектр, m/z (I, %): 224



\* Сообщение 64 из серии «Гетероциклические аналоги плейядиена». Сообщение 63 см. [1].

( $M^+$ , 100), 168 [ $(M^+-N_2)$ , 77], 152 (9), 141 (29), 140 (56). Теоретически есть три места вступления аминогруппы в амбидентный анион: атомы  $N_{(1)}$ ,  $N_{(3)}$  и  $N_{(4)}$ . Мы приписали полученному соединению структуру 4-аминопроизводного на основании сходства его спектра ПМР в области сигналов ароматических протонов со спектром заведомого 4-метилзамещенного IVб [3, 4]. В ИК спектре амина V отсутствуют полосы поглощения азидогруппы в области  $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о его существовании в кристаллическом состоянии в тетразольной форме.

Можно было надеяться, что при термоллизе амин V через небольшие равновесные количества азидоформы VI подвергнется упомянутому выше превращению и перейдет в 3-аминопроизводное VII до сих пор неизвестной гетероциклической системы нафто[1,8-*e,f*]-1,2,4-триазепина. Однако при кипячении соединения V в хлорбензоле в течение 8...10 ч никаких заметных изменений с ним не происходило, что, вероятно, свидетельствует о чрезвычайно высокой устойчивости тетразольного кольца в соединении V. Интересно в этой связи отметить, что в масс-спектре амина V нет пика, обусловленного отрывом молекулы азота от молекулярного иона, но присутствует весьма интенсивный пик с  $m/z$  168, связанный с потерей сразу двух молекул  $N_2$  и образованием псевдомолекулярного иона перимидина [интенсивный пик ( $M^+-N_2$ ), однако, имеется в масс-спектре соединения IVб].

В отличие от других N-аминоазолов, нам не удалось получить бензилиденпроизводное амина V. При его кипячении с бензальдегидом в уксусной кислоте в течение 20 мин происходит дезаминирование и с выходом 80% выделяется соединение IVа. Мы полагаем, что это — результат расщепления связи N—N в молекуле промежуточно образующегося гидразона (при этом отщепляется бензонитрил) (ср. [6]). В самом деле, хотя амин V также дезаминируется при кипячении в уксусной кислоте, но в этом случае процесс протекает намного медленнее.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарский А. Ф., Крыштальюк О. В., Александров Г. Г., Кузьменко В. В. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 103.
2. Pozharskii A. F., Nanavyan I. M., Kuz'menko V. V. // Mendeleev Commun. — 1992. — N 1. — P. 33.
3. Clararunt R. M., Elguero J. // Chem. Lett. — 1977. — P. 1441.
4. Константинченко А. А., Ляшенко П. И., Пожарский А. Ф. // ХГС. — 1981. — № 8. — С. 1114.
5. Vinogradov V. M., Dalinger I. L., Shevelev S. A. // Mendeleev Commun. — 1993. — N 3. — P. 111.
6. Кузьменко Т. А., Кузьменко В. В., Пожарский А. Ф., Клюев Н. А. // ХГС. — 1988. — № 9. — С. 1226.

А. Ф. Пожарский, О. В. Виноградова, В. В. Кузьменко

Ростовский государственный университет,  
Ростов-на-Дону 344006

Поступило в редакцию 11.02.95

ХГС. — 1995. — № 3. — С. 421