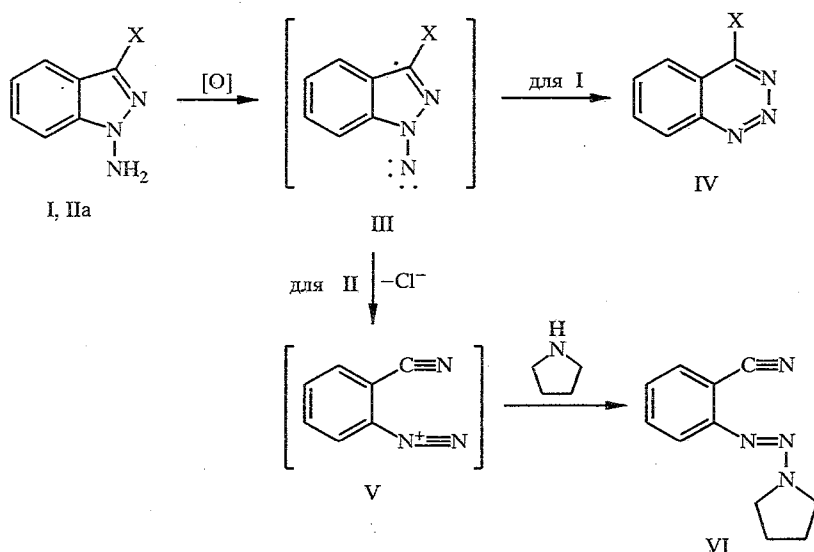


А. Ф. Пожарский, А. А. Антоненко, А. И. Чернышев,
Г. Г. Александров, В. В. Кузьменко, В. А. Озерянский

3-ГАЛОГЕНО-1-АМИНОИНДАЗОЛЫ: НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРОФОРМА

Действием гидросиламин-О-сульфо кислоты на 3-галогениндазолы в щелочной среде получены 1-амино-3-хлор-, 1-амино-3-бром- и 1-амино-3-йодиндазолы. Найдено, что при стоянии на воздухе в хлороформенных растворах эти амины подвергаются сложному превращению, включающему стадию окисления N-аминогруппы, и медленно переходят в 4-(3-галогениндазолил)-1-аминобензо-1,2,3-триазины. Аналогичное превращение имеет место в четыреххлористом углероде, но не в толуоле или тетрагидрофуране, из чего можно сделать вывод, что галогенметаны участвуют в элементарных стадиях реакции окисления.

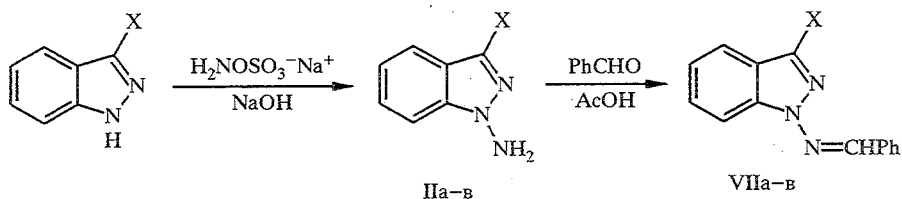
Известно, что 1-аминоиндазол и ряд его 3-замещенных (I) при действии тетраацетата свинца или некоторых других окислителей превращаются в соответствующие бензо-1,2,3-триазины (IV) [1, 2]. Полагают, что реакция протекает через нестойкий N-нитрен III, в котором и происходит реорганизация связей, сопровождающаяся расширением пятичленного цикла. Особняком в этом ряду стоит 3-хлор-1-аминоиндазол (IIa), окисление которого тетраацетатом свинца в присутствии пирролидина привело к образованию только триазена VI [3]. Логично предположить, что и в этом случае вначале генерируется N-нитрен, который подвергается фрагментации с потерей аниона Cl⁻ и образованием диазониевого интермедиата V, который и фиксируется пирролидином. Нам казалось интересным в этой связи изучить реакционную способность по отношению к окислителям более широкого круга N-амино-3-галогениндазолов.



I X=H, Me, Ph, MeO; IIa X=Cl

1-Амино-3-галогениндазолы получали путем электрофильного аминирования 3-галогениндазолов полуторным избытком гидросиламин-О-сульфо кислоты в растворе водной щелочи. Выходы 1-аминопроизводных

IIa—в составили 48, 40 и 25% соответственно. По аналогии с индазолом в этой реакции можно было ожидать образования некоторого количества 2-амино-3-галогениндазолов, однако никаких признаков их присутствия в реакционной смеси нами не обнаружено. По-видимому, это объясняется стерическим и отчасти *-I*-эффектами галогенов, затрудняющими атаку атома N(2) в анионе 3-галогениндазола. Действительно, обычно из реакционной смеси можно регенерировать до половины исходного соединения.



II, VII a X = Cl, б X = Br, в X = I

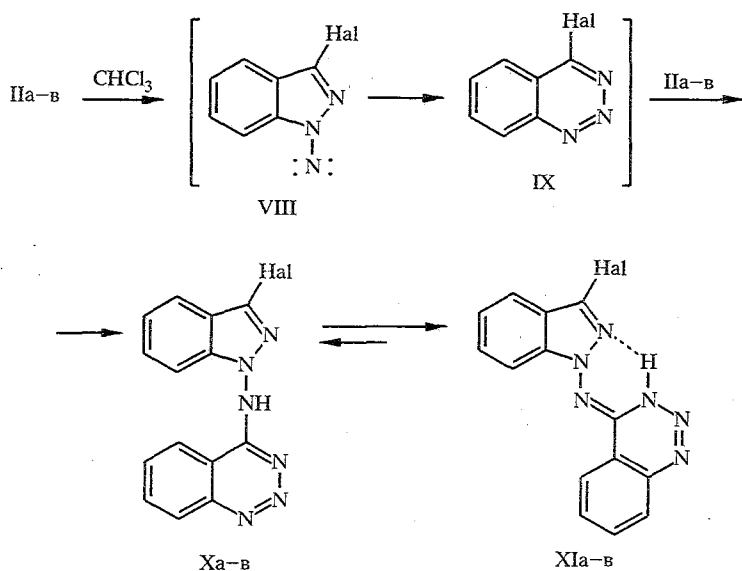
Амины II — бесцветные кристаллические вещества, постепенно темнеющие даже при хранении в холодильнике. Устойчивость их изменяется в порядке IIв > IIб > IIа, причем амины IIа и IIб разлагаются в течение нескольких дней, тогда как разложение йодпроизводного IIв протекает заметно медленнее.

Структура аминов II подтверждена с помощью электронных и инфракрасных спектров, а также спектров ПМР. В частности, их УФ спектры типичны для 1-, но не 2-замещенных индазолов (ср. [4]). В ИК спектрах аминов частоты валентных колебаний группы NH₂ проявляются в виде двух полос поглощения при 3320 и 3200...3250 см⁻¹, что характерно и для других N-аминоазолов [5]. В спектрах ПМР соединений IIа—в уширенный сигнал от протонов группы NH₂ находится при ~5,25 м. д., тогда как в 2-аминоиндазолах он обычно заметно смещен в слабое поле (до 6 м. д.) [6].

При нагревании с бензальдегидом в уксусной кислоте соединения II легко образуют азометины VIIа—в, которые, в отличие от исходных аминов, вполне устойчивы при хранении, хотя для VIIв замечена повышенная склонность к гидролизу, затрудняющая его выделение и очистку.

Мы провели серию опытов по окислению амина II тетраацетатом свинца и рядом других окислителей. Во всех случаях получались сложные смеси нестабильных, не поддающихся разделению и очистке веществ. Масс-спектры смесей свидетельствовали об отсутствии в них галогенсодержащих соединений, что косвенно указывало на раскрытие пиразольного цикла. Дополнительным аргументом в пользу этого служили ИК спектры, обнаружившие в смеси вещества, содержащие сопряженные нитрильные группы (интенсивные полосы поглощения 2230 и 2120), карбонильную группу (1693) и ассоциированные группы NH или OH (3450...3200 см⁻¹). К сожалению, по спектрам ПМР полученных смесей надежно идентифицировать хотя бы отдельные их компоненты не представилось возможным.

Мы нашли, что частично контролируемое и новое по своей направленности окисление 1-амино-3-галогениндазолов протекает при стоянии их хлороформных растворов при комнатной температуре в течение нескольких дней. В процессе реакции первоначально бесцветный раствор приобретал интенсивно зеленую окраску, на хроматограмме исчезал исходный амин и появлялось пятно нового вещества с весьма высокой хроматографической подвижностью. Данные элементного анализа и спектральные характеристики выделенных соединений позволили сделать вывод, что они представляют собой 4-(3-галогениндазолил-1)аминобензо-1,2,3-триазины (IIа—в).



Механизм этой сложной трансформации в общих чертах, по-видимому, заключается в следующем. Как известно, хлороформ обладает свойствами окислителя (см. например, [7]), а 1-аминоиндазолы, в свою очередь, легко окисляются. Можно предположить, что под действием хлороформа из аминов II медленно генерируются N-нитрены VIII, претерпевающие, по аналогии с другими индазолил-1-нитренами, расширение цикла, ведущее к образованию 4-галогенбензо-1,2,3-триазинов IX. Последние, по-видимому, до сих пор не известны, и попытки их получения не увенчались успехом [8]. Несомненно, галоген в соединениях IX должен быть высокоподвижным, что могло явиться одной из причин неудач их синтеза. В условиях наших опытов единственным нуклеофилом, присутствующим в реакционной смеси, являлся 1-амино-3-галогениндазол. Хотя аминогруппа в нем относится к слабым нуклеофилам [6], за счет высокой концентрации амина и подвижности галогена в триазилах IX реакция замещения галогена на аминогруппу все же медленно протекает, приводя к образованию соединений Xa—в.

В масс-спектрах соединений Xa—в регистрируются весьма интенсивные пики молекулярных ионов 296/298, 340/342 и 388* соответственно, что подтверждает их структуру. Дальнейшая фрагментация молекулярных ионов во всех трех случаях однотипна и заключается в отрыве циангалогенида HalCN и двух атомов водорода с образованием фрагмента 233. Последний теряет далее молекулу N₂, что приводит к осколочным ионам 205. Весьма показательной является желто-зеленая окраска соединений X. Поскольку все простые индазолы бесцветны, ее можно отнести только к триазиновому фрагменту. Действительно, 4-аминотриазины, как правило, окрашены в желтый или коричневый цвета [9]. В соединениях Xa—в максимум длинноволновой полосы поглощения находится в районе 370 нм, но конечная адсорбция продолжается до 410 нм. Дополнительное подтверждение структуры соединений X дают спектры ПМР. Для всех трех веществ они очень похожи. Сигналы восьми ароматических протонов в них отчетливо распадаются на две группы: в более сильном поле (7,3...7,8) проявляются протоны индазольного фрагмента, тогда как сигналы протонов бензольного кольца *π*-дефицитного бензотриазина занимают область от 7,7

* Здесь и далее в тексте приведены значения *m/z*.

до 8,3 м. д. Самый слабополюный из них, вероятно, принадлежит протону 5-Н бензотриазинового остатка, дезэкранированному электронной парой экзоциклического азота. Сигнал при 7,9 м. д. можно отнести также к бензотриазининому протону 8-Н, дезэкранированному электронной парой азота N(1). Следует подчеркнуть, что один из протонов индазольного фрагмента (вероятно 7'-Н) больше обычного смещен в слабое поле (7,85 м. д.), что также можно объяснить дезэкранирующим эффектом экзоциклического азота. Одной из самых примечательных особенностей спектров ПМР соединений Ха—в является слабополюное положение сигнала протона NH (14,4 м. д.), практически однозначно свидетельствующее о его хелатировании. Поскольку единственной возможностью хелатирования является реализация иминоструктуры XI, можно считать, что полученные соединения существуют в растворе именно в этой форме. Это согласуется с ранее установленным с помощью ИК спектроскопии фактом существования 4-алкиламинобензо-1,2,3-триазинов в иминоформе [10]. ИК спектры соединений XI в растворе хлороформа практически не обнаруживают полос валентных колебаний свободной группы NH, но в них присутствует уширенная полоса поглощения связанной группы NH при 3350...3200 см⁻¹. Обращает также на себя внимание наличие в ИК спектрах соединений XI интенсивной полосы при 1640 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям экзоциклической связи C=N.

Окончательно правильность структуры XI была подтверждена на примере хлорпроизводного XIa с помощью рентгеноструктурного исследования (рис. 1, 2). Как видно, протон группы NH действительно находится в триазиновом кольце и явно связывает водородным мостиком обе гетероциклические системы. Об этом в частности свидетельствует близкое к копланарному расположение индазольного и триазинового фрагментов: диэдральный угол между ними составляет лишь 10,1°. Интересно, что стремление к поддержанию копланарности всей молекулы XIa приводит к значительной асимметрии валентных углов при атомах C(1) и N(5): углы N(3)C(1)N(4) и N(6)N(5)N(4), равные 129(1)°, существенно больше двух других — C(2)C(1)N(4) (117(1)° и C(14)N(5)N(4) (120(1)°).

Окисление аминов IIa—в в хлороформе протекает с различной скоростью. Наиболее активный амин IIa полностью окисляется за 5...7 дней, тогда как для завершения реакции в случае амина IIв требуется до трех недель; амин IIб занимает промежуточное положение, больше напоминая IIa. На первый взгляд, повышенная активность амина IIa трудно объяснима, поскольку очевидно, что более электроноакцепторный хлор должен

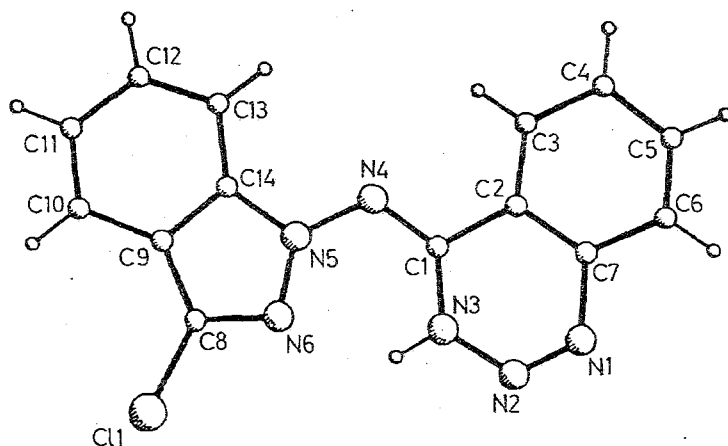


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения XIa

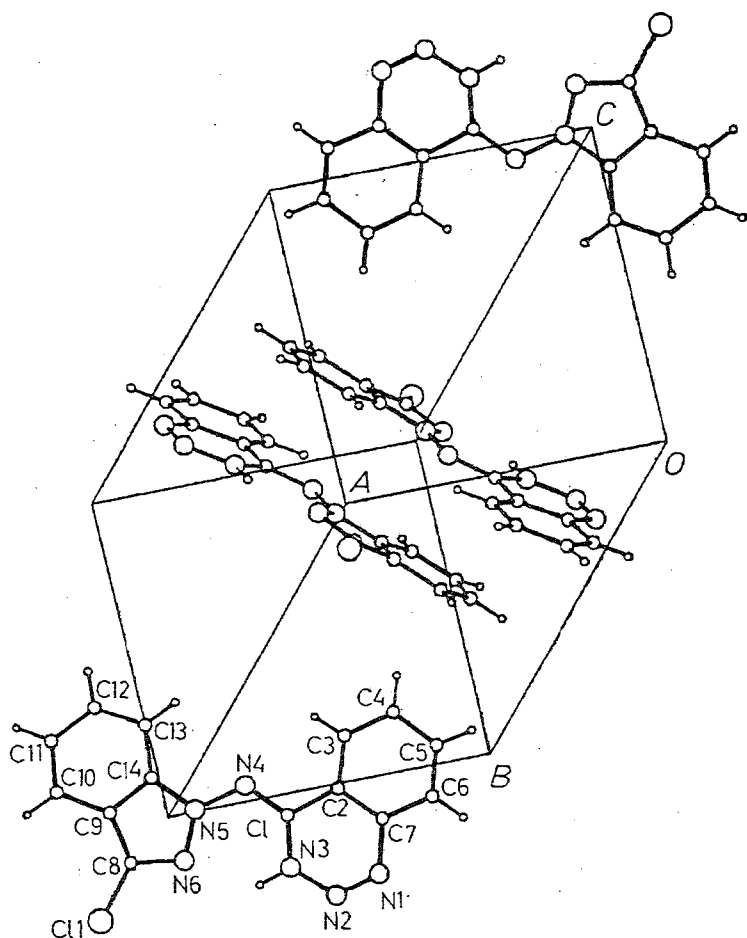
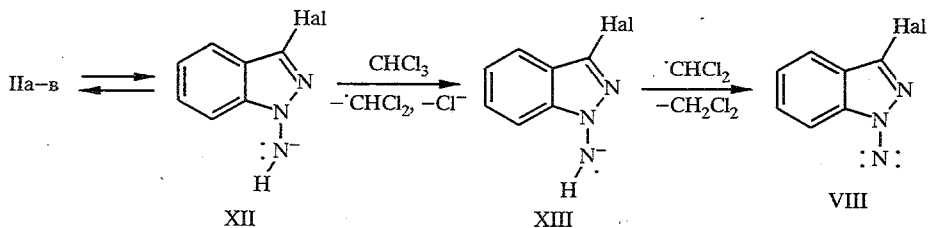


Рис. 2. Упаковка молекул соединения XIa в кристаллической решетке

замедлять окисление (по сравнению с бромом и йодом). Возможное объяснение, на наш взгляд, может заключаться в следующем. Реакция окисления, вероятно, протекает через образование небольшой равновесной концентрации N-аниона XII, причем эта стадия, учитывая невысокую NH-кислотность 1-аминоиндазола ($pK_a = 28,6$) [11], является лимитирующей. Ясно, что концентрация N-аниона, а следовательно, и скорость окисления в целом, в этом случае должны быть прямо пропорциональны электроноакцепторности заместителя в положении 3 индазола. Последующее превращение N-аниона в N-нитрен VIII, скорее всего, носит характер постадийных одноэлектронных переносов с участием растворителя.



Если эта гипотеза правильна, то особенно легко должен окисляться 1-амино-3-фториндазол, остающийся все еще неизвестным. На примере соединения IIв мы исследовали окисление аминов II под действием друтих

Координаты атомов (в долях осей элементарной ячейки) и тепловые поправки $U_{(iso)}/U_{(eq)}$ в молекуле соединения XIa

| Атом | x | y | z | $U_{(iso)}/U_{(eq)}$ |
|-------------------|-----------|------------|-----------|----------------------|
| Cl | 0,0658(3) | 0,2837(3) | 0,9695(4) | 0,084(2) |
| N ₍₁₎ | -0,595(1) | 0,016(1) | 0,715(1) | 0,081(6) |
| N ₍₂₎ | -0,500(1) | 0,084(1) | 0,729(1) | 0,084(6) |
| N ₍₃₎ | -0,377(1) | 0,069(1) | 0,834(1) | 0,071(5) |
| N ₍₄₎ | -0,232(1) | -0,0220(8) | 1,031(1) | 0,061(5) |
| N ₍₅₎ | -0,126(1) | 0,0531(8) | 1,0538(9) | 0,053(4) |
| N ₍₆₎ | -0,113(1) | 0,1336(9) | 0,974(1) | 0,061(5) |
| C ₍₁₎ | -0,344(1) | -0,012(1) | 0,925(1) | 0,050(6) |
| C ₍₂₎ | -0,454(1) | -0,091(1) | 0,907(1) | 0,056(6) |
| C ₍₃₎ | -0,443(1) | -0,181(1) | 0,990(1) | 0,073(7) |
| C ₍₄₎ | -0,552(2) | -0,252(1) | 0,968(2) | 0,079(8) |
| C ₍₅₎ | -0,674(2) | -0,233(1) | 0,861(2) | 0,086(9) |
| C ₍₆₎ | -0,688(1) | -0,146(1) | 0,781(2) | 0,079(7) |
| C ₍₇₎ | -0,575(1) | -0,072(1) | 0,803(1) | 0,063(6) |
| C ₍₈₎ | 0,008(1) | 0,1802(9) | 1,038(1) | 0,052(5) |
| C ₍₉₎ | 0,075(1) | 0,130(1) | 1,160(1) | 0,063(6) |
| C ₍₁₀₎ | 0,204(1) | 0,146(1) | 1,265(1) | 0,071(7) |
| C ₍₁₁₎ | 0,235(1) | 0,077(1) | 1,368(1) | 0,074(7) |
| C ₍₁₂₎ | 0,145(2) | -0,005(1) | 1,376(1) | 0,075(7) |
| C ₍₁₃₎ | 0,020(2) | -0,023(1) | 1,275(1) | 0,076(7) |
| C ₍₁₄₎ | -0,012(1) | 0,048(1) | 1,169(1) | 0,052(6) |
| H _(N3) | -0,31(1) | 0,12(1) | 0,84(1) | 0,12(5) |
| H ₍₃₎ | -0,36(1) | -0,200(9) | 1,06(1) | 0,10(4) |
| H ₍₄₎ | -0,56(1) | -0,304(9) | 1,03(1) | 0,06(5) |
| H ₍₅₎ | -0,74(1) | -0,279(9) | 0,87(1) | 0,08(4) |
| H ₍₆₎ | -0,76(1) | -0,12(1) | 0,71(1) | 0,12(4) |
| H ₍₁₀₎ | 0,25(1) | 0,218(9) | 1,27(1) | 0,05(4) |
| H ₍₁₁₎ | 0,32(1) | 0,09(1) | 1,44(1) | 0,05(4) |
| H ₍₁₂₎ | 0,17(1) | -0,05(1) | 1,46(1) | 0,06(4) |
| H ₍₁₃₎ | -0,04(1) | -0,071(9) | 1,29(1) | 0,09(5) |

растворителей. Как и ожидалось, окисление с образованием соединения XIb протекало в четыреххлористом углероде. В то же время, растворы этого амина в толуоле или тетрагидрофуране оставались почти без изменения даже через 30 дней. Эти данные однозначно свидетельствуют об участии хлороформа и четыреххлористого углерода в окислительных превращениях 1-амино-3-галогениндазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Unity-300 с рабочей частотой 300 МГц в растворе CDCl₃, внутренний эталон ТМС. ИК спектры зарегистрированы на приборе ИКС-40, электронные спектры — на приборе Spereord M-40 в метаноле. Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1321 с прямым вводом образца при температуре 100...150 °С и ускоряющем напряжении 70 эВ. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ, проявление в парах йода. Температуры плавления измерялись в запаянных капиллярах на приборе ПТП и не подвергались исправлению.

Рентгеноструктурный анализ 4-(3-хлориндазол-1-амино)бензо-1,2,3-триазина (XIa). Кристаллы состава C₁₄H₉ClN₆ выращены из толуола, моноклинные, $a = 10,652(2)$, $b = 11,874(2)$, $c = 11,228(2)$ Å, $\beta = 113,34(2)^\circ$, $V = 1304,0(5)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/n. Структура

Длины связей в молекуле соединения XIa

| Связь | $l, \text{Å}$ | Связь | $l, \text{Å}$ |
|-------------|---------------|-------------|---------------|
| Cl(1)—C(8) | 1,69(1) | N(1)—N(2) | 1,25(2) |
| N(1)—C(7) | 1,40(2) | N(2)—N(3) | 1,38(2) |
| N(3)—C(1) | 1,35(2) | N(3)—H(N3) | 0,9(1) |
| N(4)—N(5) | 1,38(2) | N(4)—C(1) | 1,31(2) |
| N(5)—N(6) | 1,35(1) | N(5)—C(14) | 1,38(2) |
| N(6)—C(8) | 1,33(2) | C(1)—C(2) | 1,45(2) |
| C(2)—C(3) | 1,38(2) | C(2)—C(7) | 1,38(2) |
| C(3)—C(4) | 1,37(2) | C(3)—H(3) | 0,9(1) |
| C(4)—C(5) | 1,39(3) | C(4)—H(4) | 0,9(1) |
| C(5)—C(6) | 1,34(2) | C(5)—H(5) | 0,9(1) |
| C(6)—C(7) | 1,42(2) | C(6)—H(6) | 0,9(1) |
| C(8)—C(9) | 1,40(2) | C(9)—C(10) | 1,42(2) |
| C(9)—C(14) | 1,38(2) | C(10)—C(11) | 1,35(2) |
| C(10)—H(10) | 1,0(1) | C(11)—C(12) | 1,39(2) |
| C(11)—H(11) | 0,9(1) | C(12)—C(13) | 1,38(2) |
| C(12)—H(12) | 1,0(1) | C(13)—C(14) | 1,39(2) |
| C(13)—H(13) | 0,9(1) | | |

расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до $R=0,082$ ($R_w=0,084$) для 914 отражений с $F^2 > 6\sigma$. Дифрактометр Syntex-P1, $\lambda\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор, $v/2v$ -сканирование, $3 < 2v < 120^\circ$. Окончательные координаты атомов приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3.

1-Амино-3-хлориндазол (IIa). К нагретому до $40...45^\circ\text{C}$ раствору 1,52 г (0,01 моль) 3-хлориндазола и 1,68 г (0,03 моль) КОН в 15 мл воды добавляют при перемешивании в течение 5 мин раствор 2 г (0,016 моль) 95% гидросиламин-О-сульфокислоты, предварительно нейтрализованный сухим NaHCO_3 . После этого смесь перемешивают при $40...45^\circ\text{C}$ еще 30 мин, охлаждают и отфильтровывают выпавший осадок амина IIa. Выход 0,8 г (48%). Бесцветные иглы с $T_{\text{пл}} 93...94^\circ\text{C}$ (гептан). R_f 0,26. ИК спектр (вазелиновое масло): 3318, 3202 (NH_2), 1650, 1615 cm^{-1} (кольцо). Спектр ПМР: 5,20 (2H, уш. с, NH_2), 7,17 (1H, м, 5-H), 7,43 (1H, м, 6-H), 7,57 м. д. (2H, м, 4-H, 7-H), $J_{4,5}=7,02$, $J_{5,6}=6,72$, $J_{6,7}=7,32$, $J_{4,6}=J_{5,7}=0,92$ Гц.

1-Амино-3-броминдазол (IIб). Получают аналогично соединению IIa из 1,97 г (0,01 моль) 3-броминдазола, 1,68 г (0,03 моль) КОН и 2 г (0,016 моль) 95% гидросиламин-О-сульфокислоты. Выход 0,8 г (38%). Бесцветные иглы с $T_{\text{пл}} 71...73^\circ\text{C}$ (гептан), R_f 0,25. ИК спектр (вазелиновое масло): 3315, 3190 (NH_2), 1646, 1615 cm^{-1} (кольцо). Спектр ПМР: 5,25 (2H, уш. с, NH_2), 7,19 (1H, м, 5-H), 7,43 (1H, м, 6-H), 7,54 м. д. (2H, м, 4-H, 7-H).

1-Амино-3-йодиндазол (IIв). Получают аналогично соединению IIa из 0,01 моль 3-йодиндазола, 0,03 моль КОН и 0,016 моль гидросиламин-О-сульфокислоты. Выход 0,57 г (22%). Бесцветные иглы с $T_{\text{пл}} 115...116^\circ\text{C}$ (гептан), R_f 0,33. УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 211 (4,64), 260 (3,69), 270 (3,66), 302 нм (3,95). ИК спектр (вазелиновое масло): 3325, 3276, 3250 (NH_2), 1638, 1569 cm^{-1} (кольцо). Спектр ПМР: 5,33 (1H, с, NH_2), 7,17 (1H, м, 5-H), 7,42 (2H, м, 6-H, 7-H), 7,53 м. д. (1H, м, 4-H), $J_{4,5}=7,04$, $J_{5,6}=6,72$, $J_{5,7}=0,91$ Гц.

1-Бензилиденамино-3-хлориндазол (VIIa). Смешивают 0,16 г (1 ммоль) 1-амино-3-хлориндазола, 0,1 г (1 ммоль) свежеперегнанного бензальдегида и 2 мл ледяной уксусной кислоты. После стояния при комнатной температуре в течение 30 мин выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 1 мл холодной воды и высушивают. Выход 0,22 г (80%). Бесцветные иглы с $T_{\text{пл}} 90...91^\circ\text{C}$ (этанол). Спектр ПМР: 7,56 (9H, м), 9,07 м. д. (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$).

1-Бензилиденамино-3-броминдазол (VIIб). Смесь 0,2 г (1 ммоль) амина IIб, 0,1 г (1 ммоль) бензальдегида и 2 мл уксусной кислоты кипятят 30 мин, после чего выпаривают досуха, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,18 г (60%). Бесцветные иглы с $T_{\text{пл}} 91...92^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 7,55 (9H, м), 9,10 м. д. (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$).

Валентные углы в молекуле соединения XIa

| Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| N(2)N(1)C(7) | 120(1) | N(1)N(2)N(3) | 118(1) |
| N(2)N(3)C(1) | 128(1) | N(2)N(3)N(N3) | 116(9) |
| C(1)N(3)H(N5) | 116(9) | N(5)N(4)C(1) | 119(1) |
| N(4)N(5)N(6) | 129(1) | N(4)N(5)C(14) | 120(1) |
| N(6)N(5)C(14) | 112(1) | N(5)N(6)C(8) | 106(1) |
| N(3)C(1)N(4) | 129(1) | N(3)C(1)C(2) | 114(1) |
| N(4)C(1)C(2) | 117(1) | C(1)C(2)C(3) | 124(1) |
| C(1)C(2)C(7) | 116(1) | C(3)C(2)C(7) | 120(1) |
| C(2)C(3)C(4) | 121(1) | C(2)C(3)H(3) | 125(7) |
| C(4)C(3)H(3) | 114(7) | C(3)C(4)C(5) | 119(2) |
| C(3)C(4)H(4) | 127(8) | C(5)C(4)H(4) | 113(8) |
| C(4)C(5)C(6) | 121(2) | C(4)C(5)H(5) | 107(8) |
| C(6)C(5)H(5) | 130(8) | C(5)C(6)C(7) | 120(2) |
| C(5)C(6)H(6) | 129(7) | C(7)C(6)H(6) | 112(7) |
| N(1)C(7)C(2) | 123(1) | N(1)C(7)C(6) | 117(1) |
| C(2)C(7)C(6) | 119(1) | Cl(1)C(8)N(6) | 121(1) |
| Cl(1)C(8)C(9) | 128(1) | N(6)C(8)C(9) | 111(1) |
| C(8)C(9)C(10) | 135(1) | C(8)C(9)C(14) | 106(1) |
| C(10)C(9)C(14) | 119(1) | C(9)C(10)C(11) | 117(1) |
| C(9)C(10)H(10) | 116(7) | C(11)C(10)H(10) | 125(7) |
| C(10)C(11)C(12) | 123(1) | C(10)C(11)H(11) | 119(7) |
| C(12)C(11)H(11) | 117(7) | C(11)C(12)C(13) | 122(1) |
| C(11)C(12)H(12) | 117(7) | C(13)C(12)H(12) | 121(7) |
| C(12)C(13)C(14) | 116(1) | C(12)C(13)H(13) | 121(8) |
| C(14)C(13)H(13) | 123(8) | N(5)C(14)C(9) | 105(1) |
| N(5)C(14)C(13) | 131(1) | C(9)C(14)C(13) | 124(1) |

1-Бензилиденамино-3-йодиндазол (VIIb). Смесь 0,26 г (1 ммоль) амина IIb, 0,1 г (1 ммоль) бензальдегида и 2 мл уксусной кислоты перемешивают при комнатной температуре 30 мин, после чего упаривают до одной трети первоначального объема. Кристаллы азометина отделяют, промывают 1 мл воды и высушивают. Выход 0,31 г (86%). Бесцветные иглы с $T_{пл}$ 101...104 °С. При перекристаллизации из этанола или гептана вещество разлагается. Спектр ПМР: 7,56 (9H, м), 9,14 м. д. (1H, с, N=CH).

4-(3-Хлориндазоллил-1)аминобензо-1,2,3-триазин (XIa). Раствор 0,84 г (5 ммоль) амина IIIa в 20 мл хлороформа оставляют на 5...7 дней при комнатной температуре. По окончании реакции раствор упаривают до небольшого объема и пропускают через колонку с оксидом алюминия ($l = 20$ см, $d = 2$ см), элюируя хлороформом и собирая первую фракцию с $R_f 0,75$. Получают 0,2 г (27%) желто-зеленых кристаллов соединения XIa. $T_{пл}$ 211...213 °С (бензол—этанол, 1 : 1). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 213(4,69), 271(4,22), 278(4,20), 287(4,15), 342, пл. (4,19), 355(4,28), 371 нм (4,21). ИК спектр (CHCl₃): 3450 (сл), 3280 (ср. шир., NH), 1650 см⁻¹ (C=N). Спектр ПМР: 7,32 (1H, м, 5'-H), 7,54 (1H, м, 6'-H), 7,73 (3H, м, 6-H, 7-H, 4'-H), 7,88 (1H, д, 7'-H), 7,95 (1H, д, д, 8-H), 8,34 (1H, д, д, 5-H), 14,40 м. д. (1H, с, NH), $J_{5,6} = J_{7,8} = 7,62$, $J_{5,7} = 1,47$, $J_{6,8} = 1,50$, $J_{6,7} = 8,50$ Гц. Масс-спектр: M⁺ 296/298 (M⁺ 54(19), 233(61), 205(34), 167(12), 151(16), 138(19), 123(23), 103(40), 102(100), 76(43).

4-(3-Броминдазоллил-1)аминобензо-1,2,3-триазин (XIb). Получают аналогично соединению XIa из 0,85 г (4 ммоль) амина IIIb. Выход 0,11 г (16%). $R_f 0,80$. Желто-зеленые кристаллы с $T_{пл}$ 214...216 °С (разл., бутанол). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 271(3,85), 283(3,70), 288(3,77), 356(3,93), 370 (пл.) нм (3,85), концевая адсорбция до 410 нм. ИК спектр (CHCl₃): 3450 (сл.), 3280 (сл. шир., NH), 1645 см⁻¹ (C=N). Спектр ПМР: 7,29 (1H, м, 5'-H), 7,52 (1H, м, 6'-H), 7,70 (3H, м, 6-H, 7-H, 4'-H), 7,85 (1H, д, 7'-H), 7,92 (1H, д, д, 8-H), 8,30 (1H, д, д, 5-H), 14,38 м. д. (1H,

c, NH), $J_{5,6} = 7,90$, $J_{5,7} = 1,20$, $J_{7,8} = 7,62$, $J_{6,8} = 1,47$, $J_{6',7'} = 8,50$ Гц. Масс-спектр: 340/342 (M^+ 42, 42), 233(78), 205(43), 169(12), 117(18), 103(95), 102(100), 76(84).

4-(3-Йодиндазол-1)аминобензо-1,2,3-триазин (XIV). Получают аналогично соединению XIa из 0,52 г (2 ммоль) амина Пв, реакция продолжается 20...25 дней, продукт очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40...100 μ), элюент хлороформ, $R_f 0,65$. Выход 0,09 г (23%). Желтые кристаллы с $T_{пл} 189...190$ °С (этанол). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 214(4,73), 272(4,22), 279(4,21), 289(4,15), 342 (пл.) (4,23), 359(4,31), 373 (пл.) нм (4,22). Спектр ПМР: 7,30 (1H, м, 5'-H), 7,53 (1H, м, 6'-H), 7,74 (3H, м, 6-H, 7-H, 4'-H), 7,87 (1H, д, 7'-H), 7,96 (1H, д, д, 8-H), 8,35 (1H, д, д, 5-H), 14,42 м. д. (1H, с, NH), $J_{5,6} = 7,90$, $J_{5,7} = 1,44$, $J_{6,8} = 1,47$, $J_{7,8} = 7,62$, $J_{6',7'} = 8,20$ Гц. Масс-спектр: 388 (M^+ 58), 233(34), 205(13), 129(6), 117(9), 103(100), 102(38), 76(50).

Авторы выражают благодарность Конкурсному центру фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете за финансовую поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adger B. M., Bradbury S., Keating M., Rees C. W., Storr R. C., Williams M. T. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1975. — N 1. — P. 31.
2. Boulton A. J., Fruterro R., Saka J. D. K., Williams M. T. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1986. — N 7. — P. 1249.
3. Campbell J. J., Noyce S. J., Storr R. C. // Chem. Commun. — 1983. — N 22. — P. 1344.
4. Пожарский Ф. Т., Тертов Б. А., Казанбиева М. А. // Очерки по химии азолов. — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1965. — С. 90.
5. Dyall L. K. // Spectrochim. Acta. Part A. — 1988. — Vol. 44. — P. 283.
6. Kuzmenko V. V., Pozharskii A. F. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1992. — Vol. 53. — P. 85.
7. Шоршнев С. В., Есипов С. Е., Кузьменко В. В., Гулевская А. В., Пожарский А. Ф., Чернышев А. И., Александров Г. Г., Доронькин В. Н. // ХГС. — 1990. — № 11. — С. 1545.
8. Buckley D., Gibson M. M. // J. Chem. Soc. — 1956. — N 9. — P. 3242.
9. Neunhoeffer H., Wiley P. F. // Chemistry of 1,2,3-Triazines and 1,2,4-Triazines, Tetrazines and Pentazines. — New York: J. Wiley & Sons, 1978. — P. 77.
10. Gilbert E. E., Veidhuis B. // J. Heterocycl. Chem. — 1969. — Vol. 6. — P. 779.
11. Пожарский А. Ф., Кузьменко В. В., Бумбер А. А., Петров Э. С., Терехова М. И., Чикина Н. Л., Нанавян И. М. // ХГС. — 1989. — № 2. — С. 221.