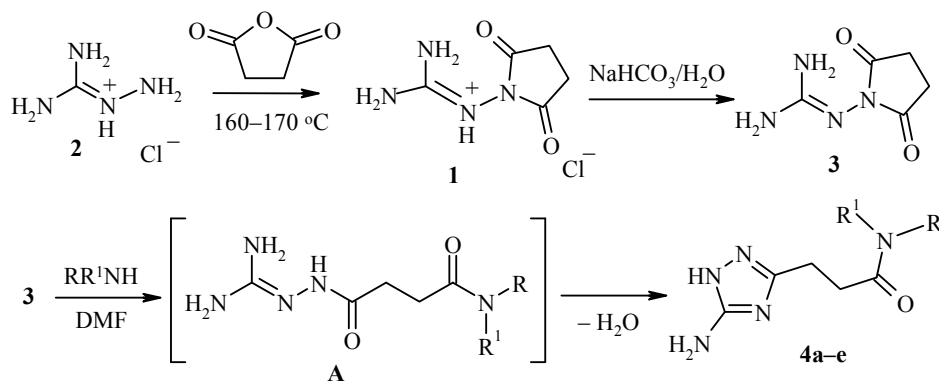


**РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 2-(2,5-ДИОКСОПИРРОЛИДИН-1-ИЛ)ГУАНИДИНА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ –  
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АМИДОВ  
3-(5-АМИНО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Ключевые слова:** амиды, амины, 3-(5-амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)пропановая кислота, 2-(2,5-диоксопирролидин-1-ил)гуанидин, рециклизация.

Ранее сообщалось [1], что гидрохлорид 2-(2,5-диоксопирролидин-1-ил)гуанидина (**1**), получаемый сплавлением гидрохлорида амингуанидина (**2**) с ангидридом янтарной кислоты, при нагревании в водно-щёлочном растворе перегруппировывается в 3-(5-амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)пропановую кислоту.

В настоящей работе мы установили, что действие слабых оснований на соединение **1** приводит к образованию свободного 2-(2,5-диоксопирролин-1-ил)гуанидина (**3**). Соединение **3** при нагревании с алифатическими аминами в ДМФА подвергается рециклизации и с высоким выходом образует амиды 3-(5-амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)пропановой кислоты **4а-е**. Предполагаемый механизм включает нуклеофильную атаку амина по карбонильной группе, раскрытие пирролидин-2,5-дионового фрагмента с образованием гуанилгидраза **A** и его последующую циклизацию в триазол **4**.



**4 а** R = *i*-Pr, R<sup>1</sup> = H, **4 б** R = Bn, R<sup>1</sup> = H, **4 в** R+R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, **4 г** R+R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, **4 д** R+R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на приборе Varian Unity-300 (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ) получены на спектрометре Finnigan MAT Incos 50 с прямым вводом образца в ионный источник излучения с энергией ионизации 70 эВ.

**2-(2,5-Диоксопирролин-1-ил)гуанидин (3)**. К раствору 6 г (31 ммоль) соединения **1** в 9 мл воды прибавляют 2.62 г (31 ммоль) NaHCO<sub>3</sub> при 50–60 °С и перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 4.11 г (85%), т. пл. > 310 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.50 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>); 5.23 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 5.57 (2H, с, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.90 (2CH<sub>2</sub>), 160.03, 175.64 (2CO). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 156 [M]<sup>+</sup> (76), 114 (82), 101 (23), 85 (29), 43 (100). Найдено, %: С 38.72; Н 5.12; N 36.11. С<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 38.46; Н 5.16; N 35.88.

**Синтез соединений 4а-е** (общая методика). Смесь 0.8 г (5.1 ммоль) соединения **3**, 10.2 ммоль алифатического амина и 1 мл ДМФА нагревают 2 ч при 130–140 °С и перемешивании (синтез соединений **4а,с** проводят в запаянной ампуле). Затем реакционную смесь охлаждают, прибавляют 5 мл бензола, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

**3-(5-Амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)-N-изо-пропилпропанамид (4а)**. Выход 0.8 г (79%), т. пл. 209–210 °С (из воды). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.01 (6H, д, *J* = 6.6, 2CH<sub>3</sub>); 2.19–2.33 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.56–2.60 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.76–3.80 (1H, м, CH); 5.73 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.68 (1H, д, *J* = 7.2, NH); 11.54 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 197 [M]<sup>+</sup> (9), 111 (100), 58 (25), 43 (62). Найдено, %: С 48.03; Н 7.59; N 35.23. С<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 48.72; Н 7.67; N 35.51.

**3-(5-Амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)-N-бензилпропанамид (4б)**. Выход 1.13 г (90%), т. пл. 208–209 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.59–2.65 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.25 (2H, д, *J* = 5.4, CH<sub>2</sub>); 5.77 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.22–7.36 (5H, м, С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.36 (1H, уш. с, NH); 11.56 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %):

245 [M]<sup>+</sup> (20), 111 (100), 106 (30), 91 (48), 77 (8), 43 (20). Найдено, %: С 58.88; Н 6.30; N 28.78. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 58.76; Н 6.16; N 28.55.

**3-(5-Амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(пирролидин-1-ил)пропан-1-он (4с).** Выход 0.99 г (92%), т. пл. 183–184 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.71–1.83 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.53–2.61 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.25 (2H, т, J = 6.8, CH<sub>2</sub>); 3.38 (2H, т, J = 6.8, CH<sub>2</sub>); 5.60 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 11.60 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 209 [M]<sup>+</sup> (10), 111 (100), 70 (23), 43 (29). Найдено, %: С 52.00; Н 7.19; N 33.41. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 51.66; Н 7.23; N 33.47.

**3-(5-Амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(морфолин-4-ил)пропан-1-он (4д).** Выход 0.92 г (80%), т. пл. 177–179 °С (из 2-пропанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.61–2.66 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.41–3.44 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.51–3.55 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 5.73 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 11.54 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 225 [M]<sup>+</sup> (11), 139 (12) 111 (100). Найдено, %: С 48.21; Н 6.51; N 30.82. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 47.99; Н 6.71; N 31.09.

**1-(Азепан-1-ил)-3-(5-амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-он (4е).** Выход 1.08 г (89%), т. пл. 147–148 °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.45–1.49 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.55–1.60 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.63–1.67 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.59–2.66 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.38–3.43 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 5.66 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 11.60 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 237 [M]<sup>+</sup> (13), 139 (10), 111 (100), 98 (24), 43 (14). Найдено, %: С 55.82; Н 8.20; N 29.67. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 55.68; Н 8.07; N 29.51.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России", контракт П1472, проект НК-186П/3.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Чернышева, Дис. канд. хим. наук, Иваново, 2009.

**В. М. Чернышев,\* А. В. Чернышева**

*Южно-Российский государственный  
технический университет,  
Новочеркасск 346428, Россия  
e-mail: chern13@yandex.ru*

*Поступило 13.04.2010*