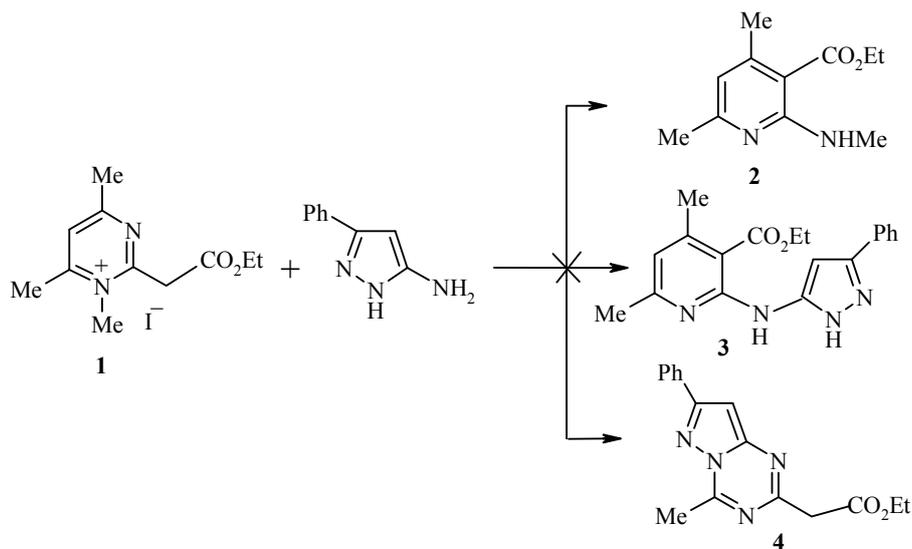


НОВЫЙ ПУТЬ КОНСТРУИРОВАНИЯ ТРИАЗИНОВОГО КОЛЬЦА

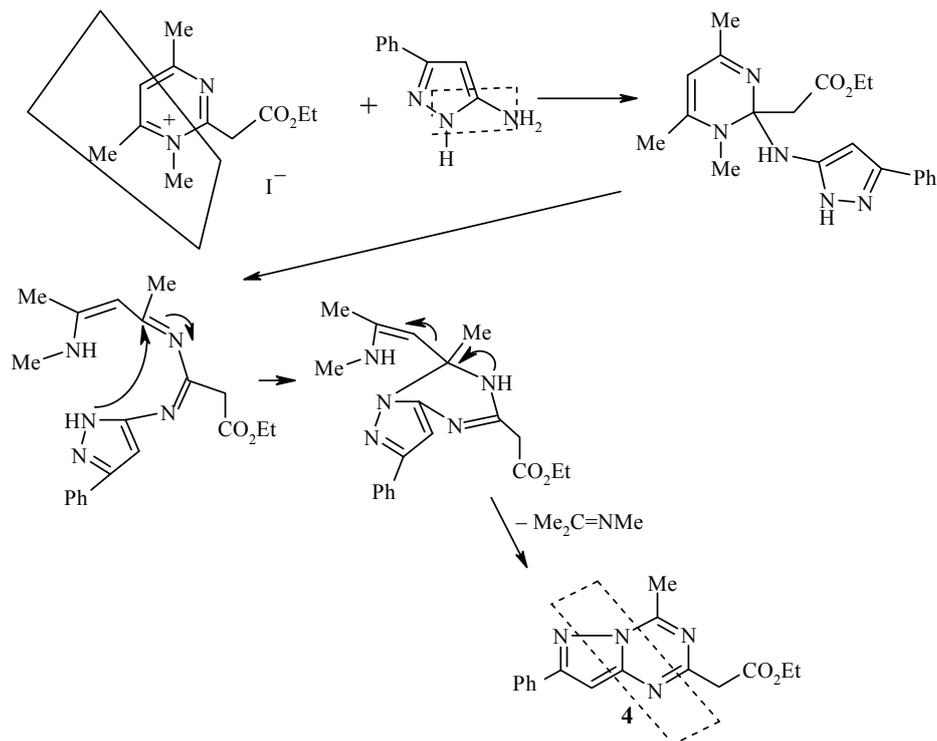
Ключевые слова: аминопиразол, пиримидин, 1,3,5-триазин, перегруппировка, рециклизация.

Пиримидиниевые соли под действием первичных алифатических аминов превращаются в производные 2-алкиламинопиридина (перегруппировка Коста–Сагитуллина с включением фрагмента аминного реагента) [1, 2]. До настоящего времени подобное превращение под действием ароматических или гетероароматических аминов не исследовалось.

Наши исследования показали, что при кипячении в спирте иодида этилового эфира 1,4,6-триметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (**1**) с 3-амино-5-фенилпиразолом наряду с продуктом классической перегруппировки Коста–Сагитуллина – этиловым эфиром 4,6-диметил-2-метиламиноникотиновой кислоты (**2**), вместо ожидаемого продукта перегруппировки с включением фрагмента пиразола (соединение **3**), в основном получается бициклическое соединение, идентифицированное нами как этиловый эфир (4-метил-7-фенилпиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-2-ил)уксусной кислоты (**4**).



Образование соединения **4**, по-видимому, объясняется тем, что после первичной атаки аминного реагента по положению C(2) и последующего раскрытия пиримидинового кольца по связи N(1)–C(2), реакция протекает по неожиданному направлению с участием эндоциклического азольного атома азота, что приводит к элиминированию иминного производного ацетона и образованию бициклического соединения **4**. Фактически, в результате рециклизации происходит замещение фрагмента N(1)–C(6)–C(5) пиримидина на амидиновый фрагмент аминопиразола (N–C–N).



Отметим, что в литературе описан ряд рециклизаций, включая и так называемые "вырожденные перегруппировки" пиримидинов, которые протекают за счёт замещения трёхатомного фрагмента пиримидина другим трёхатомным фрагментом реагента [3–9], в результате чего происходит рециклизация пиримидинов в пиридин или другие, новые производные пиримидина. Однако подобное превращение производных пиримидина в производные триазина отмечено впервые.

Спектр ЯМР ^1H снимали на приборе Varian Mercury-300 (300 МГц) в CDCl_3 , стандарт ТМС, масс-спектр – на приборе МК-1321 с прямым введением образца в ионный источник (ЭУ, 70 эВ).

Этиловый эфир (4-метил-7-фенилпиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-2-ил)уксусной кислоты (4). Раствор 1.35 г (4 ммоль) иодида **1** в 16 мл абсолютного этанола смешивают с раствором 1.59 г (10 ммоль) 3-амино-5-фенилпиразола в 8 мл абсолютного спирта, что приводит к потемнению реакционной смеси и появлению характерного запаха выделяющегося амина. После 40 ч кипячения реакционной смеси отгоняют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном (можно экстрагировать и с применением аппарата Сокслета). После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Получают 0.69 г (58%) пиразоло[1,5-*a*]триазина **4**, т. пл. 90–91 °С (из гексана), R_f 0.7 (Silufol UV-254, бензол–ацетон, 3 : 1), и 0.16 г (19%) пиридина **2**, константы и спектральные характеристики которого совпадают с данными заведомого образца, полученного иным путём [1]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.31 (3H, т, $J=7.1$, CH_2CH_3); 2.45 (3H, с, 7- CH_3); 3.05 (2H, с, CH_2); 4.21 (2H, к, $J=7.1$, OCH_2); 6.61 (H, с, H-8); 7.35–7.47 и 7.90–8.05 (5H, м, C_6H_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 [$\text{M}]^+$ (100), 251 (20), 250 (44), 224 (63), 223 (21), 184 (48), 183 (40), 154 (22), 114 (55), 78 (11), 77 (37). Найдено, %: С 64.64; Н 5.18; N 18.84. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 64.85; Н 5.44; N 18.91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. G. Danagulyan, L. G. Sahakyan, A. R. Katritzky, S. N. Denisenko, *Heterocycles*, **53**, 419 (2000).
2. Г. Г. Данагулян, ХГС, 1445 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1205 (2005)].
3. E. A. Oostveen, H. C. van der Plas, H. Jongejan, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **95**, 209 (1976).
4. P. Barezynski, H. C. van der Plas, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **97**, 256 (1978).
5. K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2409 (1981).
6. K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1859 (1984).
7. K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda, *J. Org. Chem.*, **46**, 3949 (1981).
8. T. L. Su, K. A. Watanabe, J. J. Fox, *Tetrahedron*, **38**, 1405 (1982).
9. J. J. Fox, T. L. Su, L. M. Stempel, K. A. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **47**, 1081 (1982).

Г. Г. Данагулян^{а,б,*}, А. К. Туманян^б

^аРоссийско-Армянский (Славянский)
государственный университет,
Ереван 375051, Республика Армения
e-mail: gdanag@email.com

Поступило 17.02.2010

^бИнститут органической химии
НТЦ ОФХ НАН Республики Армения,
Ереван 375091, Республика Армения

ХГС. – 2010. – № 5. – С. 794
