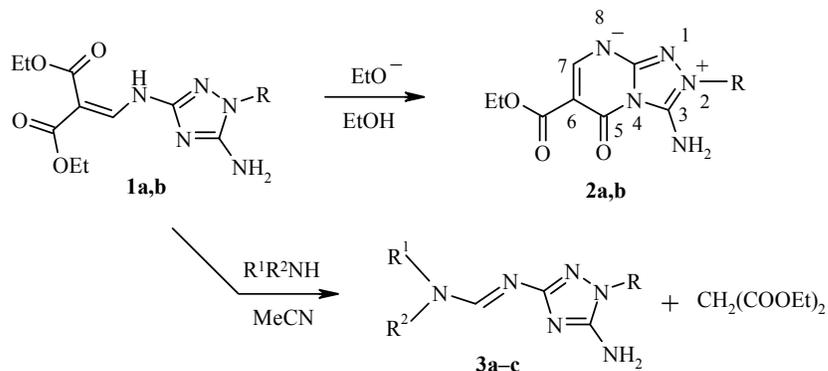


**СИНТЕЗ  
МЕЗОИОННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-*a*]ПИРИМИДИН-5-ОНОВ  
И ЗАМЕЩЁННЫХ ФОРМАМИДИНОВ НА ОСНОВЕ  
2-(5-АМИНО-1-*R*-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)АМИНОМЕТИЛЕН-МАЛОНАТОВ**

**Ключевые слова:** амидины, аминокметиленмалонаты, мезоионные 1,2,4-три-азоло[4,3-*a*]пиримидин-5-оны, циклизация.

Гетерилзамещённые аминокметиленмалонаты, получаемые конденсацией аминоказолов с 2-алкоксиметиленмалонатами, широко используются для синтеза биологически активных азолопиримидинов [1, 2]. Однако циклизация гетерилзамещённых аминокметиленмалонатов в азолопиримидины зачастую протекает лишь при высокой температуре или в условиях микроволновой активации [1], либо требует применения специальных реагентов [2]. В настоящей работе мы установили, что непродолжительное нагревание аминокметиленмалонатов **1a,b** в этаноле в присутствии этилата натрия приводит к образованию мезоионных 1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиримидин-5-онов **2a,b** с высоким выходом. При нагревании соединений **1** с третичными алифатическими аминами реакция не происходит. Однако нагревание соединений **1** с первичными и вторичными алифатическими аминами в этаноле или ацетонитриле приводит к нуклеофильному замещению малонового эфира и образованию амидинов **3a–c** с высоким выходом.



**1a, 2a, 3a, b** R = Ph; **1b, 2b, 3c** R = Bn; **3a, c**  $\text{R}^1\text{R}^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ; **b**  $\text{R}^1 = \text{Bn}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$

Строение соединений **2** и **3** подтверждено элементным анализом, масс-спектрами, корреляционными спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC и HSQC. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **2a,b** аналогичны спектрам других мезоионных 2-замещённых 3-амино-2Н-1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиримидин-5-онов [3]. Структура соединений **3** также однозначно доказана РСА соединения **3a**.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , 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.

**3-Амино-5-оксо-2-фенил-6-этоксикарбонил-5Н-1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиримидин-2-ий-8-ид (2a).** К раствору 0.14 г (6 ммоль) **Na** в 5 мл безводного этанола добавляют 0.69 г (2 ммоль) соединения **1a**. Полученную смесь кипятят 20 мин, нейтрализуют добавлением  $\text{AcOH}$ , охлаждают и выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.54 г (90%), т. пл. 275–276 °С (из смеси  $\text{AcOH}$ -этанол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.23 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.14 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.54–7.63 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.50 (1H, с, CH); 8.60 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.45 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 58.98 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 95.12 (C-6), 125.16, 129.62, 129.77, 134.40 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 145.07 (C-3), 152.04 (C-8a), 157.60 (C-5), 162.72 (C-7), 164.90 ( $\text{COOEt}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 299 [ $\text{M}]^+$  (8), 253 (100), 186 (27), 119 (16), 91 (29), 77 (78). Найдено, %: C 55.86; H 4.76; N 23.11.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 56.18; H 4.38; N 23.40.

**3-Амино-2-бензил-5-оксо-6-этоксикарбонил-5Н-1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиримидин-2-ий-8-ид (2b)** получают аналогично из соединения **1b**. Выход 0.49 г (78%), т. пл. 209–210 °С (из этанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.12 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 5.23 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.32–7.38 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.43 (1H, с, CH); 8.71 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 313 [ $\text{M}]^+$  (4), 91 (100), 65 (20). Найдено, %: C 57.18; H 5.01; N 22.08.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 57.50; H 4.83; N 22.35.

**$\text{N}^3$ -(*E*)-Морфолин-4-илметилден-1-фенил-1Н-1,2,4-триазол-3,5-диамин (3a).** Смесь 0.69 г (2 ммоль) соединения **1a**, 0.37 г (4.2 ммоль) морфолина и 5 мл ацетонитрила кипятят в течение 5 ч, затем охлаждают,

выпавший осадок отфильтровываю. Выход 0.46 г (84%), т. пл. 208–208.5 °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.42–3.61 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 6.21 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.25–7.53 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.26 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 42.52, 48.58, 65.44, 66.57, 121.68, 125.75, 129.16, 137.71, 153.59 (C-5 триазола), 155.03 (N–CH=N), 163.52 (C-3 триазола). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 272 [M]<sup>+</sup> (100), 241 (25), 186 (17), 175 (17), 77 (27). Найдено, %: С 57.35; Н 5.94; N 30.88. С<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 57.34; Н 5.92; N 30.86.

**N'-(5-Амино-1-фенил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)-N-бензилимидоформамид (3b)** получают аналогично из соединения **1a** и бензиламина. Выход 0.47 г (80%), т. пл. 181–182 °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.47 (2H, д, *J* = 5.7, CH<sub>2</sub>); 6.25 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.23–7.52 (10H, м, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.81 (1H, м, NH); 8.37 (1H, д, *J* = 3.9, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 43.44 (CH<sub>2</sub>), 121.64, 125.68, 126.76, 127.35, 128.23, 129.14, 137.76, 139.05 (аром.), 153.36 (N–CH=N), 153.55 (C-5 триазола), 163.99 (C-3 триазола). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 292 [M]<sup>+</sup> (8), 133 (49), 133 (35), 119 (32), 106 (35), 91 (100), 77 (81). Найдено, %: С 65.48; Н 5.50; N 29.02. С<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 65.74; Н 5.52; N 28.75.

**1-Бензил-N<sup>3</sup>-(E)-морфолин-4-илметилиден]-1H-1,2,4-триазол-3,5-диамин (3c)** получают аналогично из соединения **2a** и морфолина. Выход 0.42 г (74%), т. пл. 206–208 °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 3.38–3.57 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 4.97 (2H, с, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.17 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.17–7.32 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.17 (1H, с, CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 286 [M]<sup>+</sup> (17), 125 (92), 91 (99), 65 (34), 54 (100). Найдено, %: С 58.49; Н 6.51; N 29.37. С<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 58.73; Н 6.34; N 29.35.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России", контракт П302, проект НК-109П/2.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Bratulescu, *Synthesis*, 2833 (2005).
2. N. M. Ahmad, K. Jones, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 3263 (2010).
3. V. M. Chernyshev, A. V. Astakhov, Z. A. Starikova, *Tetrahedron*, **66**, 3301 (2010).

**А. В. Астахов, В. М. Чернышев\***

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

*Поступило 12.07.2010*