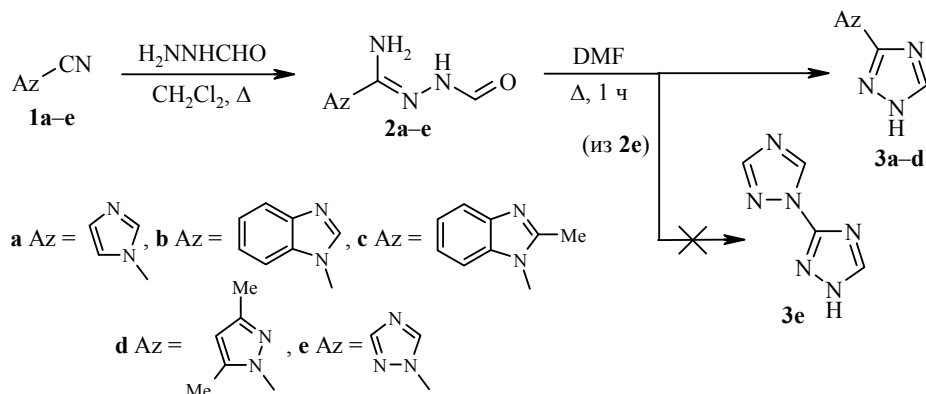


**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ
N¹-ФОРМИЛ-1H-АЗОЛ-1-КАРБОКСАМИДРАЗОНОВ –
ПУТЬ К СИНТЕЗУ АЗОЛИЛЗАМЕЩЁННЫХ 1H-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ**

Ключевые слова: азолы, амидразоны, 1H-1,2,4-триазолы, внутримолекулярная циклизация.

1,2,4-Триазолы – класс соединений представляющий практический и теоретический интерес [1]. Несмотря на наличие многочисленных методов синтеза представленной гетероциклической системы [2, 3], в литературе отсутствует информация о получении 1,2,4-триазолов на основе конденсации N¹-формил-1H-азолил-1-карбоксамидразонов. Ранее нами было обнаружено [4], что при взаимодействии гидразида муравьиной кислоты с 1-цианозолами **1a–e** [5] в CH₂Cl₂ при кипячении с хорошими выходами образуются производные **2a–e**. В представленной работе показано, что при непродолжительном кипячении в ДМФА (в течение 1 ч) соединения **2a–d** претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием 3-азолилзамещённых производных 1H-1,2,4-триазола **3a–d** с хорошими выходами (69–78%). К сожалению, образование соединения **3e** не наблюдалось ввиду термической лабильности амидразона **2e**. Проведение циклизации соединения **2e** в более мягких условиях (ДМФА, 100 °С, 1 ч) также привело к осмолению реакционной смеси.



Таким образом, нами впервые продемонстрирована возможность получения имидазол- или бензимидазолзамещённых производных 1H-1,2,4-триазола на основе внутримолекулярной циклизации N¹-формиламидразонов, в которых амидразоновый фрагмент связан с гетероатомом азольного цикла.

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на анализаторе Vario El Cube. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены.

Циклизация N¹-формил-1H-азолил-1-карбоксамидразонов (общая методика). Раствор 7 ммоль N¹-формил-1H-азолил-1-карбоксамидразона **1a–e** кипятят в 10 мл ДМФА в течение 1 ч. По охлаждению реакционной смеси выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH.

3-(1H-Имидазол-1-ил)-1H-1,2,4-триазол (3a). Выход 0.718 г (76%), белый порошок, т. пл. 154–155 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3219–3018, 1577, 1549, 1473, 1259, 1012,

754. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 13.88 (1H, уш. с, NH); 9.01 (1H, с, Н-5); 8.19 (1H, с, Н-2 имидазол); 7.81 (1H, с, Н-5 имидазол); 7.30 (1H, с, Н-4 имидазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 115.1 (С-5 имидазол); 141.1 (С-2 имидазол); 143.9 (С-4 имидазол); 145.6 (С-5); 159.7 (С-3). Найдено, %: С 44.39; Н 3.69; N 51.87. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$. Вычислено, %: С 44.44; Н 3.73; N 51.83.

1-(1H-1,2,4-Триазол-3-ил)-1H-бензимидазол (3b). Выход 0.919 г (71%), белый порошок, т. пл. 221–222 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3198, 3019, 1567, 1554, 1474, 1210, 1029, 743. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 14.30 (1H, уш. с, NH); 8.81 (1H, с, Н-5 триазол); 8.76 (1H, с, Н-2); 8.24 (1H, д, $J = 7.9$, Н-4); 7.81 (1H, д, $J = 8.8$, Н-7); 7.41–7.36 (2H, м, Н-5,6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 113.3 (С-7); 119.9 (С-4); 123.1 (С-5); 124.2 (С-6); 131.4 (С-7а); 141.2 (С-2); 143.6 (С-3а); 144.5 (С-5 триазол); 155.3 (С-3 триазол). Найдено, %: С 58.31; Н 3.78; N 37.88. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_5$. Вычислено, %: С 58.37; Н 3.81; N 37.82.

2-Метил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-1H-бензимидазол (3c). Выход 1.090 г (78%), белый порошок, т. пл. 236–237 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3195, 3015, 1574, 1552, 1451, 1209, 1029, 742. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 14.28 (1H, уш. с, NH); 8.73 (1H, с, Н-5 триазол); 8.15 (1H, д, $J = 7.9$, Н-4); 7.78 (1H, д, $J = 8.7$, Н-7); 7.39–7.35 (2H, м, Н-5,6); 2.59 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.9 (CH_3); 111.5 (С-7); 119.6 (С-4); 122.4 (С-5); 125.3 (С-6); 135.7 (С-7а); 142.7 (С-2); 146.5 (С-3а); 149.4 (С-5 триазол); 154.1 (С-3 триазол). Найдено, %: С 60.26; Н 4.49; N 35.08. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5$. Вычислено, %: С 60.29; Н 4.55; N 35.15.

3-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-1H-1,2,4-триазол (3d). Выход 0.790 г (69%), белый порошок, т. пл. 189–190 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3201–3108, 1603, 1571, 1411, 1336, 1232, 1028, 742. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 13.82 (1H, уш. с, NH); 8.72 (1H, с, Н-5 триазол); 5.67 (1H, с, Н-4 пиразол); 2.52 (3H, с, CH_3); 2.36 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.6 (CH_3); 12.7 (CH_3); 106.2 (С-4 пиразол); 137.2 (С-5 пиразол); 149.3 (С-5 триазол); 151.4 (С-3 триазол); 152.1 (С-3 пиразол). Найдено, %: С 51.48; Н 5.51; N 42.87. $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5$. Вычислено, %: С 51.52; Н 5.56; N 42.92.

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансирование работы (государственная программа № 3.1168.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. D. M. Curtis, N. Jennings, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, 2008, vol. 5, p. 159.
2. A. Moulin, M. Bibian, A.-L. Blayo, S. El Habnoui, J. Martinez, J.-A. Fehrentz, *Chem. Rev.*, **110**, 1809 (2010).
3. J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, J. Barluenga, in *Modern Heterocyclic Chemistry*, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, J. Barluenga (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2011, p. 989.
4. А. В. Соколов, О. Н. Нечаева, П. П. Пурыгин, *Журн. общ. химии*, **76**, 41 (2006).
5. П. П. Пурыгин, С. В. Паньков, *Журн. орган. химии*, **31**, 934 (1995).

А. С. Бунев^{1*}, В. Е. Стацюк¹, Г. И. Остапенко¹, П. П. Пурыгин²

¹ Институт химии и инженерной экологии
Тольяттинского государственного университета,
ул. Белорусская, 14, Тольятти 445667, Россия
e-mail: a.s.bunev@gmail.com

Поступило 20.04.2013

² Самарский государственный университет,
ул. Академика Павлова, 1, Самара 443011, Россия
e-mail: puruginpp2002@mail.ru