

Кипячением эквимольных количеств трицикла II и солянокислого *n*-толилгидразина в смеси гексанола-1 с метилатом натрия (2 ч) получен 4-метилфенилгидразон 2-бензоилметил-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензимидазол-4Н-3-она (V). $T_{пл}$ 262...263 °С (из ДМФА). R_f 0,68. ИК спектр (KBr): $\nu_{C=N}$ 1615, $\nu_{C=O}$ 1640, ν_{NH} 3050, 3170 cm^{-1} . Выход 52%.

Гетероциклизацией гидразонов VI—VIII в кипящей хлорокиси фосфора (3 ч) впервые синтезированы 1,3,7,8-тетрафенилимидазо[1,2-*b*]пиридазино[6,5-*e*]-1,2,4-триазин (VI) и 1,3-диарилпиридазино[6,5-*e*]-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензимидазолы (VII, VIII).

1,3,7,8-Тетрафенилимидазо[1,2-*b*]пиридазино[6,5-*e*]-1,2,4-триазин (VI). $T_{пл}$ 238... 239 °С (из водного ДМФА). R_f 0,71. Спектр ПМР (CF_3COOH): 3,82 (2H, с, CH_2); 7,12 м. д. (20H, м, $H_{аром}$). Выход 59%.

1,3-Дифенилпиридазино[6,5-*e*]-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензимидазол (VII). $T_{пл}$ 335... 336 °С (из водного ДМФА). R_f 0,62. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 377 (26); M^+ 376 (100); $[M-H]^+$ 375 (53); $[M-N_2]^+$ 348 (3); $[M-Ph]^+$ 299 (4); $[M-PhCN]^+$ 273 (22); $[(M-H)-PhCN]^+$ 272 (23); $[PhCN]^+$ 103 (3); $[PhCCH]^+$ 102 (6); $[Ph]^+$ 77 (17). МСВР ($M/\Delta M$ 10000, перфторкеросин): M^+ 376, 1416; $C_{23}H_{16}N_6$; $[M+H]^+$ 375, 1361; $C_{23}H_{15}N_6$.

1-(4-Метилфенил)-3-фенилпиридазино[6,5-*e*]-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензимидазол (VIII). $T_{пл}$ 313... 315 °С (из водного ДМФА). R_f 0,76. Спектр ПМР (CF_3COOH): 1,87 (3H, с, CH_3); 4,53 (2H, с, CH_2); 7,25 м. д. (13H, м, $H_{аром}$). Выход 89%.

Данные элементного анализа соединений III—VIII соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кругленко В. П., Клюев Н. А., Повстяной М. В., Тимошин А. А. // ХГС. — 1998. — № 2. — С. 258.
2. Кругленко В. П., Гнидец В. П., Клюев Н. А., Повстяной М. В. // ХГС. — 1989. — № 8. — С. 1109.

В. П. Кругленко

Херсонский государственный технический университет, Херсон 325008, Украина
e-mail: kstu@cherson.ua

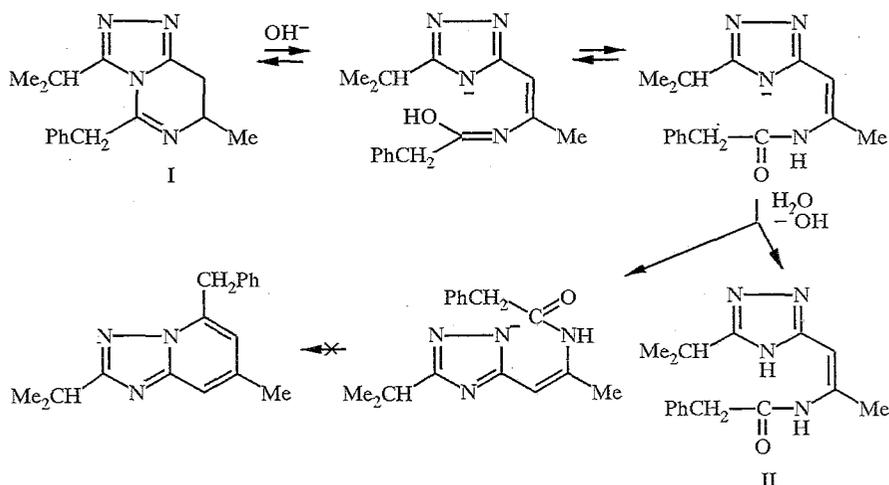
Поступило в редакцию 18.02.99

ХГС, — 1999. — № 3. — С. 426

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТА ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРАТАЦИИ 7-БЕНЗИЛ-1-ИЗОПРОПИЛ-5-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО- [4,3-*c*]ПИРИМИДИНА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ДИМРОТА

Ранее нами были осуществлены превращения некоторых 7-бензил-1,2,4-триазоло[4,3-*c*]пиримидинов в изомерные 1,2,4-триазоло[2,3-*c*]пиримидины под действием спиртового раствора этилата натрия по схеме перегруппировки Димрота [1, 2]. При попытке аналогичной изомеризации 7-бензил-1-изопропил-5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-*c*]пиримидина (I) в этанольном растворе едкого кали нам не удалось выделить продукт перегруппировки, а был идентифицирован лишь интермедиат — продукт расщепления, который в процессе обработки и выделения превращался в продукт гидратации II.

В спектре ПМР соединения II отмечены характерные сигналы олефинового протона в области 5,25 м. д., а также протонов амидной и триазольной групп NH. Наряду с отсутствием синглета пиримидинового протона в более слабом поле, что характерно для триазоло[4,3-*c*]пиримидинов, это свидетельствует об образовании промежуточного вещества, а не



продукта рециклизации. По-видимому, образующийся при раскрытии пиримидинового ядра интермедиат не циклизуется из-за низкой электрофильности амидной карбонильной группы. В ранее опубликованном сообщении [1] мы отмечали деструкцию молекулы при кипячении со щелочью, однако тогда промежуточный продукт расщепления не был выделен.

1-(3-Изопропил-1,2,4-триазоло-5-ил)-1-пропенил-2-амид фенилуксусной кислоты (II, C₁₆H₂₀N₄O). В 15 мл этанола, содержащего 0,86 г (15 ммоль) едкого кали, кипятят в течение 6 ч 0,42 г (2 ммоль) соединения I. После исчезновения на ТСХ пятна исходного вещества нейтрализуют эфирным раствором хлористого водорода. Выпавшую в осадок соль отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют из гексана. Получают 0,26 г (57%) соединения II. T_{пл} 76...78 °С, R_f 0,41 (Silufol UV-254, бензол—ацетон, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1,38 (6H, д, J = 6,5 Гц, (CH₃)₂C); 2,51 (3H, с, CH₃); 3,18 (1H, к, J = 6,5 Гц CH(CH₃)₂); 3,4 (1H, уш. с, NH); 4,53 (2H, с, CH₂); 5,25 (1H, с, CH=C); 7,18...7,43 (5H, м, C₆H₅); 8,15 м. д. (1H, уш. с, NH).

Работа выполнена в рамках научной темы (грант 96-559), субсидируемой из источников государственного централизованного финансирования Республики Армения, а также совместного гранта N АСН 006 98/АС 1-955 Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (US CRDF).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данагулян Г. Г., Саакян Л. Г., Залинян М. Г. // ХГС. — 1992. — № 2. — С. 225.
2. Данагулян Г. Г., Саакян Л. Г., Паносян Г. А., Булахов Г. А., Терентьев П. Б., Залинян М. Г. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1545.

Г. Г. Данагулян

Ереванский институт народного хозяйства;
Ереван 375025, Республика Армения
e-mail: ysine@ysine.am

Поступило в редакцию 25.01.99

ХГС. — 1999. — № 3. — С. 427