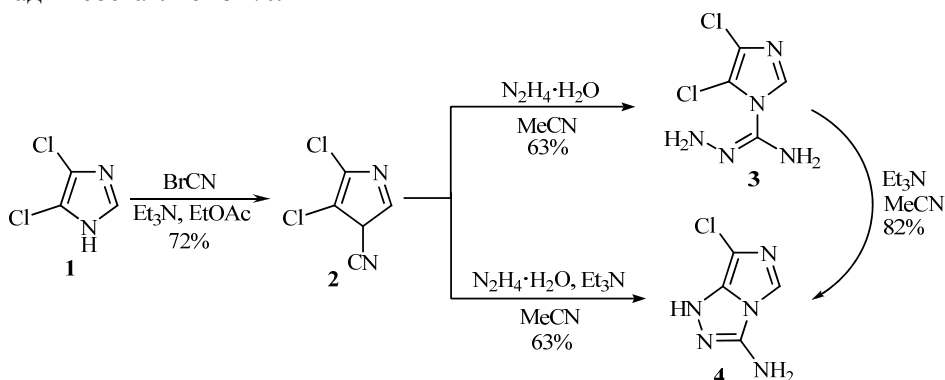


**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА  
7-ХЛОР-1H-ИМИДАЗО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗОЛ-3-АМИНА  
НА ОСНОВЕ 4,5-ДИХЛОРИМИДАЗОЛА**

**Ключевые слова:** амидразон, 1*H*-имидазо[5,1-с][1,2,4]триазол, *N*-цианоазолы, внутримолекулярная циклизация, *N*-цианирование.

На данный момент описано множество способов построения бициклических азотсодержащих гетероциклических соединений обладающих рядом прикладных свойств [1, 2]. Так, в работе [3] показана возможность получения производных 1*H*-имидазо[5,1-с][1,2,4]триазола взаимодействием диазоимидазолов с галогенпроизводными диэтилмалоната с последующей внутримолекулярной циклизацией под действием основания. Нами найдено, что обработка 4,5-дихлоримидазола (**1**) эквимолярным количеством бромциана в присутствии триэтиламина приводит к 4,5-дихлор-1*H*-имидазол-1-илкарбонитрилу (**2**) с выходом 72%, который способен взаимодействовать с гидразингидратом при охлаждении с образованием 4,5-дихлор-1*H*-имидазол-1-илкарбоксамидразона (**3**). Полученный амидразон **3** подвергается гладкой циклизации (метод А) под действием триэтиламина при кипячении в ацетонитриле в течение 4 ч с образованием 7-хлор-1*H*-имидазо[5,1-с][1,2,4]триазол-3-амина (**4**) с выходом 82% (в пересчёте на введённый в реакцию амидразон **3**). Нам также удалось осуществить эту циклизацию в одну стадию (метод Б), без промежуточного выделения амидразона **3**, при кипячении соединения **2** с гидразингидратом и триэтиламином в ацетонитриле. В результате, более приемлемым методом получения гетероцикла **4** является метод Б, так как он позволяет проводить однореакторную реакцию с выходом целевого продукта 63%, в отличие от метода А, где суммарный выход на две стадии составляет 52%.



Таким образом, нами предложен удобный способ получения ранее труднодоступной гетероциклической системы 1*H*-имидазо[5,1-с][1,2,4]триазола на основе легкодоступных галогенпроизводных имидазола.

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на элементном анализаторе Vario El Cube. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены.

**4,5-Дихлор-1*H*-имидазол-1-илкарбонитрил (**2**).** К охлаждённой до 0 °С смеси 6.80 г (50 ммоль) соединения **1** и 5.16 г (52 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 50 мл EtOAc прикапывают

раствор 5.25 г (50 ммоль) бромциана в 30 мл EtOAc в течение 15 мин. Смесь перемешивают в течение 30 мин и отфильтровывают. Фильтрат упаривают на ротаторном испарителе, сухой остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 5.80 г (72%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 85–86 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2268 (C≡N), 1551, 1474, 1269, 1242, 976, 814, 594. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.24 (1H, с, Н-2). Найдено, %: С 29.71; Н 0.59; N 25.88.  $\text{C}_4\text{HCl}_2\text{N}_3$ . Вычислено, %: С 29.66; Н 0.62; N 25.94.

**4,5-Дихлор-1H-имидазол-1-илкарбоксамидразон (3).** К раствору 2.0 г (12 ммоль) соединения **2** в 20 мл MeCN при охлаждении до 0 °С прибавляют при перемешивании 0.6 мл (12 ммоль) гидразингидрата в 5 мл MeCN, поддерживая температуру не выше 5 °С. Полученную смесь перемешивают в течение 10 мин, отфильтровывают выпавший продукт и сушат на воздухе. Выход 1.5 г (63%). Мелкокристаллический порошок. Т. пл. 145–148 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3317–3045, 1659 (C=N), 1557, 1472, 1269, 1242, 958, 814, 594. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.88 (1H, с, Н-2); 6.22 (2H, уш. с, =NNH<sub>2</sub>); 5.07 (2H, уш. с, =CNH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 116.7 (C-2); 128.8 (C-1'); 134.9 (C-4); 163.5 (C-5). Найдено, %: С 24.77; Н 2.51; N 36.06.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_5$ . Вычислено, %: С 24.76; Н 2.60; N 36.10.

**7-Хлор-1H-имидазо[5,1-с][1,2,4]триазол-3-амин (4).** А. Кипятят в течение 4 ч смесь 0.965 г (5 ммоль) соединения **3** и 0.607 г (6 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 10 мл MeCN. Затем растворитель отгоняют, к остатку прибавляют 5 мл ацетона и фильтруют. Фильтрат упаривают, а остаток перекристаллизовывают из водного спирта. Выход 0.646 г (82%). Т. пл. 172–175 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3214–3125, 1659, 1557, 1471, 1278, 1242, 1005, 814. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.71 (1H, с, Н-5); 7.78 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 13.10 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 115.9 (C-7); 129.4 (C-5); 135.8 (C-7a); 153.2 (C-3). Найдено, %: С 30.43; Н 2.61; N 44.51.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}_5$ . Вычислено, %: С 30.49; Н 2.56; N 44.45.

Б. Кипятят в течение 4 ч смесь 1.8 г (11 ммоль) соединения **2**, 0.6 мл (12 ммоль) гидразингидрата, 1.5 мл (12 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 20 мл MeCN. Растворитель отгоняют, к остатку прибавляют 10 мл ацетона и фильтруют. Фильтрат упаривают, а остаток перекристаллизовывают из водного спирта. Выход 1.1 г (63%). Физико-химические и спектральные характеристики идентичны таковым соединения, полученного по методу А.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, P. Ballestores, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, 2008, vol. 11, p. 199.
2. K. S. Yeng, M. E. Farkas, J. F. Kadow, N. A. Meanwell, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3429 (2005).
3. М. А. Безматерных, В. С. Мокрушин, Т. А. Поспелова, *ХГС*, 1544 (1999). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 1349 (1999).]

А. С. Бунев\*, С. В. Наумов, В. Е. Стацок, П. П. Пурыгин<sup>а</sup>

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

Поступило 20.04.2012

<sup>а</sup> Самарский государственный университет,  
ул. Академика Павлова, 1, Самара 443011, Россия  
e-mail: puryginpp2002@mail.ru

ХГС. – 2012. – №. 9. – С. 1517