

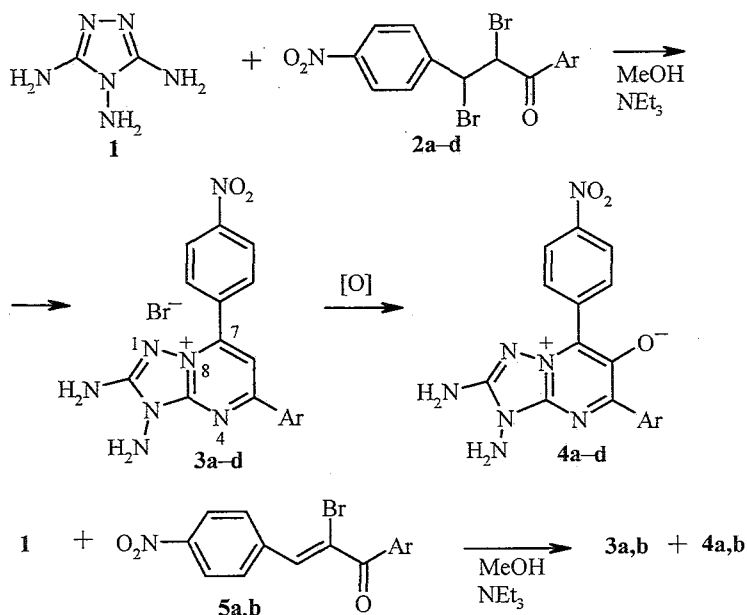
Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, Б. В. Папонов,
О. В. Шашкин

2,3-ДИАМИНО-5-АРИЛ-7-(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНИЙ-6-ОЛАТЫ

При реакции 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола с 1-арил-3-(4-нитрофенил)-2,3-дибромпропанонами образуются соответствующие соли триазолопиримидиния и 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиний-6-олаты. Структура одного из последних установлена с помощью РСА.

Ключевые слова: мезоионные соединения, олат, триазол, халкондибромид, резонансная структура, рентгеноструктурное исследование.

Взаимодействием 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола (**1**) с 1-арил-3-(4-нитрофенил)-2,3-дибромпропанонами **2a–d** нами были получены [1] соли триазолопиримидиния **3a–d**. В настоящей работе мы показали, что наряду с указанными солями образуются также 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиний-олаты **4a–d**, выход которых возрастает с увеличением времени кипячения реакционной смеси. Использование в реакции с триамином **1** α -бромхалконов **5a,b** вместо дибромидов **2** позволяет несколько увеличить выход целевых продуктов **4a,b**.



2–5 a Ar = Ph, b Ar = C₆H₄Cl-*p*; c Ar = C₆H₄Br-*p*; d Ar = C₆H₄NO₂-*p*

Физико-химические характеристики соединений 3b-d, 4a-d

| Соединение | Брутто-формула | Найдено N, % Вычислено N, % | Т. пл., °C | Электронные спектры поглощения, λ_{max} , нм ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$) | ИК спектр, ν , см ⁻¹ | | Выход, %, по методу А (В) |
|------------|--|--------------------------------|------------|---|---|---------------------|---------------------------|
| | | | | | $\nu_{\text{C}=\text{C}},$ $\text{C}=\text{N}$ | ν_{NH_2} | |
| 3b | C ₁₇ H ₁₃ BrClN ₇ O ₂ ·H ₂ O | <u>20.3</u> 20.4 | 227-228 | 276(17.2), 349(11.1), 468(4.9) | 1652, 1629 | 3437, 3300, 3107 | 56 |
| 3c | C ₁₇ H ₁₃ Br ₂ N ₇ O ₂ ·H ₂ O | <u>18.9</u> 18.7 | 246-247 | 279(17.3), 347(10.8), 471(4.8) | 1669, 1627 | 3476, 3337, 3103 | 62 |
| 3d | C ₁₇ H ₁₃ BrN ₈ O ₄ ·H ₂ O | <u>22.9</u> 22.8 | 253-254 | 293(17.4), 356(11.7), 477(6.1) | 1653, 1638 | 3453, 3330, 3130 | 54 |
| 4a | C ₁₇ H ₁₃ N ₇ O ₃ · C ₃ H ₇ NO | <u>25.9</u> 25.7 | 280-281 | 248(12.9), 332(11.2), 469(9.3) | 1669, 1632 | 3430, 3350, 3103 | 53 (67) |
| 4b | C ₁₇ H ₁₂ ClN ₇ O ₃ | <u>24.6</u> 24.6 | 303-304 | 251(13.9), 334(12.2), 470(8.1) | 1664, 1637 | 3436, 3376, 3136 | 56 (65) |
| 4c | C ₁₇ H ₁₂ BrN ₇ O ₃ | <u>22.1</u> 22.2 | 307-308 | 252(12.6), 331(13.4), 471(11.0) | 1669, 1632 | 3403, 3377, 3153 | 54 |
| 4d | C ₁₇ H ₁₂ N ₈ O ₅ | <u>27.3</u> 27.4 | 295-297 | 255(12.8), 341(13.2), 474(9.8) | 1650, 1626 | 3433, 3353, 3103 | 57 |

Соли **3** отмывали из осадка продуктов реакции горячим метанолом, а кристаллизацией остатка из диметилформамида выделяли цвиттер-ионы **4**.

Соединение **3a** идентично образцу, описанному ранее [1] (т. пл., ИК и УФ спектры). Строение продуктов **3b-d** и **4a-d** согласуется с результатами элементного анализа, данными ЯМР ^1H , УФ и ИК спектров, пространственная и молекулярная структура соединения **4a** установлена методом РСА (рис. 1).

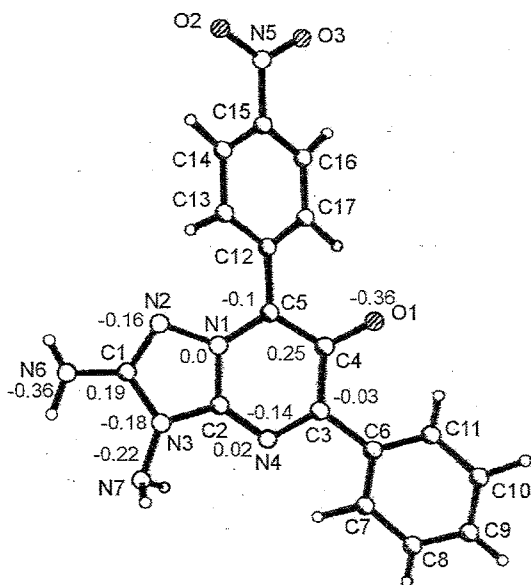


Рис. 1. Распределение зарядов (в долях заряда электрона e) в молекуле **4a**

В ИК спектрах соединений **4a-d** присутствуют группа полос при 3430, 3350 и 3100 cm^{-1} , отнесенная к колебаниям аминогрупп триазольного цикла, а также полосы в области 1670 и 1630 cm^{-1} , отнесенные к суперпозиции колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ связей пиримидинового и триазольного циклов (табл. 1). Для спектров ЯМР ^1H соединений **4a-d** характерны уширенный синглет группы 2- NH_2 в области 6.00 м. д., слабо расщепленный дублет группы 3- NH_2 в слабом поле, а также сигналы ароматических протонов арильного и нитрофенильного заместителей (табл. 2). По данным РСА, в кристалле молекулы **4a** образуют сольват с ДМФА (1 : 1).

Аминогруппа при атоме $\text{C}(1)$ имеет плоское строение (сумма валентных углов при атоме азота 359.7°) и почти копланарна плоскости триазольного кольца (торсионный угол $\text{N}(2)-\text{C}(1)-\text{N}(6)-\text{H}(6\text{NB})$ 15°). Группа NH_2 при атоме $\text{N}(3)$ имеет пирамидальное строение (сумма валентных углов при атоме $\text{N}(7)$ 332.7°) и повернута практически перпендикулярно плоскости азольного цикла (торсионный угол $\text{C}(1)-\text{N}(3)-\text{N}(7)-\text{H}(7\text{NA})$ 115°). При этом атомы водорода направлены в сторону пиримидинового кольца.

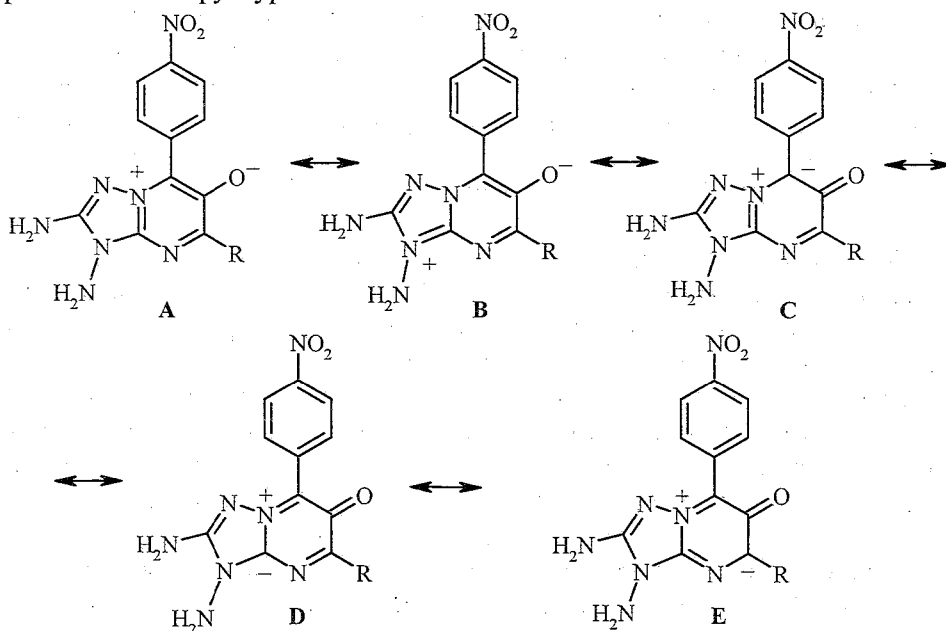
Спектры ЯМР ^1H соединений 4a,b,d, δ , м. д. (КССВ, J, Гц)

| Соединение | 2-NH ₂ уш. с | 3-NH ₂ д (J = 7.5) | 5-Ar | 7-C ₆ H ₄ NO ₂ |
|------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| 4a | 6.01 | 8.77 | 7.40 м | 8.28 д (J = 7.8) 8.49 д (J = 8.0) |
| 4b | 6.01 | 8.88 | 7.38 д (J = 8.0) 7.51 д (J = 8.0) | 8.29 д (J = 7.8) 8.49 д (J = 8.0) |
| 4d | 5.99 | 9.09 | 8.57 д (J = 8.0) 8.78 д (J = 8.0) | 8.27 д (J = 7.8) 8.56 д (J = 8.0) |

Такая ориентация обусловлена, вероятно, неблагоприятными невалентными взаимодействиями с соседней аминогруппой, на что указывает в частности укороченный внутримолекулярный контакт H(6NA)...N(7) 2.54 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.66 Å [2]). Отталкивание между атомами водорода в *орто*-положениях фенильных заместителей при C(3), C(5) и атомами O(1), C(4), N(4), N(2) (укороченные контакты H(7)...N(4) 2.40 Å, H(11)...O(1) 2.39 Å (2.45 Å), H(17)...O(1) 2.22 Å, H(17)...C(4) 2.68 Å (2.77 Å), H(13)...N(2) 2.55 Å) приводят к развороту фенильных ядер на 25.9(5)° и 37.9(4)° соответственно (торсионные углы N(4)-C(3)-C(6)-C(7), N(1)-C(5)-C(12)-C(13)). Нитрогруппа практически копланарна бензольному циклу C(12)...C(17); торсионный угол C(14)-C(15)-N(5)-O(2) 10.1(5)°.

В кристалле молекулы 4a образуют трехмерные сетки за счет водородных связей H(6NA)...O(1)' (-x, -0.5 + y, 2.5 - z) (O...H 1.79 Å, O...H-N 156.7°), H(7NA)...O(1S)' (1 - x, -0.5 + y, 2.5 - z) (O...H 2.18 Å, O...N-H 136.9°), H(7NB)...O(1)' (x, 1.5 + y, -0.5 + z) (O...H 1.88 Å, O...H-N 165°) и укороченного межмолекулярного контакта H(17)...N(7)' (-x, 0.5 + y, 2.5 - z) 2.50 Å.

Строение молекулы 4a можно представить в виде набора основных резонансных структур А-Е:



Для анализа вклада этих структур выполнен расчет зарядов и порядков связей (рис. 1, 2) для установленной методом РСА геометрии молекулы. По сравнению со связью C(2)–N(4) существенно большая длина (1.363(4) Å) и меньший порядок связи C(2)–N(3) указывают на ее одинарный характер и позволяют исключить из рассмотрения резонансную структуру В.

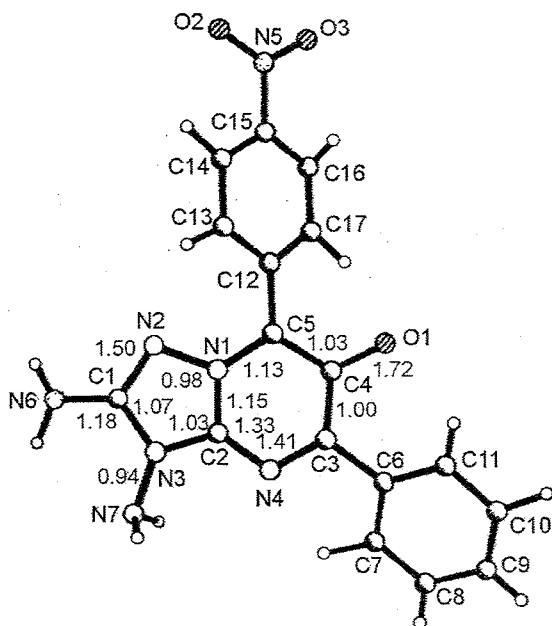


Рис. 2. Порядки связей в молекуле 4а

Порядок связи C(4)–O(1) (рис. 2) указывает на ее преимущественно двойной характер, а связей C(3)–C(4) и C(4)–C(5) – на одинарный. Близкие значения длин и порядков связей N(4)–C(3) и N(4)–C(2) свидетельствуют о значительной делокализации электронной плоскости в этом фрагменте. Аналогичная делокализация наблюдается и во фрагменте C(2)–N(1)–C(5), но при значительно меньших порядках связей. Это позволяет сделать вывод, что основной вклад вносят структуры С–Е. С этим выводом согласуется также существование пиримидинового цикла в конформации сильно уплощенной ванны. Отклонения атомов C(2) и C(4) от плоскости остальных атомов цикла -0.05 и -0.07 Å соответственно.

Получение мезоионных соединений в реакциях аминоазолов с поляризованными олефинами описано в работе [3], где на основании данных ИК спектров рассматриваются вклады олатных и оксо-форм для подобных структур. 6-Гидроксипроизводные азолопиримидиновых систем получены авторами работ [4, 5], в то время как образование мезоионных соединений окислением соответствующих пиримидиниевых солей не было описано. Мы предполагаем, что превращение солей 3а–д в соединения 4а–д происходит по аналогии с процессами, описанными в этих работах, где в роли окислителя выступает кислород воздуха. В пользу этого говорит целевое окисление соли 3а в мезоионное соединение 4а при выдерживании ее раствора в ДМСО в течение 40 ч на кипящей водяной бане на воздухе.

Таблица 3

Длины связей (*l*) в структуре 4а

| Связь | <i>l</i> , Å | Связь | <i>l</i> , Å |
|------------|--------------|-------------|--------------|
| N(1)–C(2) | 1.346(4) | C(5)–C(12) | 1.465(5) |
| N(1)–C(5) | 1.370(4) | C(6)–C(7) | 1.391(5) |
| N(1)–N(2) | 1.398(4) | C(6)–C(11) | 1.398(5) |
| N(2)–C(1) | 1.329(4) | C(7)–C(8) | 1.382(6) |
| N(3)–C(2) | 1.365(4) | C(8)–C(9) | 1.371(6) |
| N(3)–C(1) | 1.363(4) | C(9)–C(10) | 1.371(6) |
| N(3)–N(7) | 1.409(4) | C(10)–C(11) | 1.388(5) |
| N(4)–C(2) | 1.315(4) | C(12)–C(13) | 1.396(5) |
| N(4)–C(3) | 1.329(4) | C(12)–C(17) | 1.405(4) |
| N(5)–O(3) | 1.223(4) | C(13)–C(14) | 1.384(5) |
| N(5)–O(2) | 1.230(4) | C(14)–C(15) | 1.378(5) |
| N(5)–C(15) | 1.464(5) | C(15)–C(16) | 1.377(5) |
| N(6)–C(1) | 1.343(4) | C(16)–C(17) | 1.378(6) |
| O(1)–C(4) | 1.276(4) | N(1S)–C(1S) | 1.302(5) |
| C(3)–C(4) | 1.450(5) | N(1S)–C(3S) | 1.447(6) |
| C(3)–C(6) | 1.484(5) | N(1S)–C(2S) | 1.446(6) |
| C(4)–C(5) | 1.438(5) | O(1S)–C(1S) | 1.226(6) |

Таблица 4

Валентные углы (ω) в структуре 4а

| Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| C(2)–N(1)–C(5) | 121.5(3) | N(1)–C(5)–C(12) | 120.0(3) |
| C(2)–N(1)–N(2) | 111.1(3) | C(4)–C(5)–C(12) | 123.9(3) |
| C(5)–N(1)–N(2) | 126.9(3) | C(7)–C(6)–C(11) | 119.3(3) |
| C(1)–N(2)–N(1) | 103.3(3) | C(7)–C(6)–C(3) | 118.0(3) |
| C(2)–N(3)–C(1) | 106.8(8) | C(11)–C(6)–C(3) | 122.6(3) |
| C(2)–N(3)–N(7) | 126.4(3) | C(8)–C(7)–C(6) | 119.6(4) |
| C(1)–N(3)–N(7) | 125.9(3) | C(9)–C(8)–C(7) | 121.2(4) |
| C(2)–N(4)–C(3) | 116.6(3) | C(10)–C(9)–C(8) | 119.6(4) |
| O(3)–N(5)–O(2) | 123.5(4) | C(9)–C(10)–C(11) | 120.7(4) |
| O(3)–N(5)–C(15) | 118.4(4) | C(10)–C(11)–C(6) | 119.6(4) |
| O(2)–C(5)–C(15) | 118.1(4) | C(13)–C(12)–C(17) | 119.1(3) |
| N(2)–C(1)–N(6) | 124.8(3) | C(13)–C(12)–C(5) | 121.4(3) |
| N(2)–C(1)–N(3) | 112.3(3) | C(17)–C(12)–C(5) | 119.5(3) |
| N(6)–C(1)–N(3) | 122.9(3) | C(14)–C(13)–C(12) | 120.3(3) |
| N(4)–C(2)–N(1) | 125.6(3) | C(15)–C(14)–C(13) | 118.6(3) |
| N(4)–C(2)–N(3) | 128.0(3) | C(14)–C(15)–C(16) | 123.0(3) |
| N(1)–C(2)–N(3) | 106.4(3) | C(14)–C(15)–N(5) | 118.6(4) |
| N(4)–C(3)–C(4) | 123.0(3) | C(16)–C(15)–N(5) | 118.4(4) |
| N(4)–C(3)–C(6) | 114.5(3) | C(17)–C(16)–C(15) | 118.1(3) |
| C(4)–C(3)–C(6) | 122.5(3) | C(16)–C(17)–C(12) | 121.0(3) |
| O(1)–C(4)–C(5) | 121.7(3) | C(1S)–N(1S)–C(3S) | 121.3(5) |
| O(1)–C(4)–C(3) | 121.4(3) | C(1S)–N(1S)–C(2S) | 118.9(5) |
| C(5)–C(4)–C(3) | 116.9(3) | C(3S)–N(1S)–C(2S) | 119.7(5) |
| N(1)–C(5)–C(4) | 116.0(3) | O(1S)–C(1S)–N(1S) | 127.4(5) |

Таблица 5

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
неводородных атомов в структуре 4a

| Атом | x | y | z | U_{eq} |
|-------|----------|---------|----------|-----------------|
| N(1) | 97(2) | 6572(2) | 13910(3) | 39(1) |
| N(2) | -675(2) | 5958(2) | 13729(3) | 43(1) |
| N(3) | 503(2) | 5594(2) | 12756(3) | 43(1) |
| N(4) | 1620(2) | 6805(2) | 13309(3) | 45(1) |
| N(5) | -3069(3) | 8273(3) | 16611(4) | 67(1) |
| N(6) | -939(3) | 4682(2) | 12542(3) | 54(1) |
| N(7) | 913(2) | 5175(2) | 11862(3) | 51(1) |
| O(1) | 940(2) | 8648(1) | 14711(3) | 50(1) |
| O(2) | -3448(3) | 7743(2) | 17147(4) | 102(1) |
| O(3) | -3313(2) | 8999(2) | 16561(3) | 84(1) |
| C(1) | -398(3) | 5386(2) | 13003(3) | 43(1) |
| C(2) | 807(3) | 6355(2) | 13326(4) | 41(1) |
| C(3) | 1695(3) | 7559(2) | 13833(4) | 42(1) |
| C(4) | 915(3) | 7894(2) | 14362(3) | 40(1) |
| C(5) | 104(3) | 7341(2) | 14451(3) | 41(1) |
| C(6) | 2622(3) | 8042(2) | 13788(3) | 43(1) |
| C(7) | 3030(3) | 7844(3) | 12763(4) | 62(1) |
| C(8) | 3930(4) | 8252(3) | 12735(5) | 80(1) |
| C(9) | 4444(4) | 8838(3) | 13720(5) | 75(1) |
| C(10) | 4044(3) | 9040(2) | 14731(5) | 67(1) |
| C(11) | 3136(3) | 8648(2) | 14781(4) | 54(1) |
| C(12) | -714(3) | 7569(2) | 15018(4) | 40(1) |
| C(13) | -1075(3) | 7011(2) | 15778(3) | 47(1) |
| C(14) | -1853(3) | 7239(2) | 16295(4) | 50(1) |
| C(15) | -2272(3) | 8022(2) | 16026(4) | 51(1) |
| C(16) | -1947(3) | 8590(2) | 15268(4) | 49(1) |
| C(17) | -1161(3) | 8362(2) | 14775(4) | 46(1) |
| N(1S) | 6007(3) | 9244(3) | 10130(5) | 81(1) |
| O(1S) | 6785(3) | 9733(2) | 12357(4) | 101(1) |
| C(1S) | 6159(4) | 9283(3) | 11460(6) | 83(1) |
| C(2S) | 6643(6) | 9767(4) | 9599(7) | 124(2) |
| C(3S) | 5258(5) | 8663(4) | 9197(6) | 121(2) |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Specord IR-75 для таблеток с KBr, электронные спектры поглощения – на спектрометре Specord M-40 для растворов в метаноле; спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Gemini-200, внутренний стандарт ТМС, растворитель ДМСО- d_6 .

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент – метанол.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4a. Кристаллы сольвата с ДМФА триазолопиримидинийолата 4a ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4$) моноклинные. При 20 °C $a = 13.354(3)$, $b = 16.298(5)$, $c = 10.246(3)$ Å, $\beta = 112.12(2)^\circ$, $V = 2066(1)$ Å 3 , $d_{\text{ввч}} = 1.403$ г/см 3 ,

пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3463 независимых отражений измерены на автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC (λ МоК α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\max} = 50^\circ$). Первичная обработка экспериментальных данных проведена по методике работы [6]. Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [7]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с фиксированным $U_{\text{нво}} = 1.2 U_{\text{ед}}$ неводородного атома, связанного с данным атомом водорода. Уточнение по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 2792 отражениям проведено до $wR_2 = 0.149$ ($R_1 = 0.061$ по 1564 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.97$). Координаты неводородных атомов приведены в табл. 4

Образцы соединений **3a–d** синтезированы с выходами 54–64% по методике, описанной в работе [1].

2,3-Диамино-7-(*n*-нитрофенил)-5-фенил-1,2,4-триазол[1,5-*a*]пиримидиний-6-олат (4a). А. Смесь 2.0 г (4 ммоль) кетона **2a**, 0.5 г (4 ммоль) триамина **1**, 1 мл триэтиламина в 70 мл метанола кипятят 5 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, обрабатывают горячим метанолом. Кристаллизацией остатка из диметилформамида выделяют 0.76 г соединения **4a**. Метанольный раствор упаривают на ротаторном испарителе до 1/3 объема, охлаждают и отфильтровывают 0.3 г (16%) бромиды **3a**.

Б. Раствор 0.5 г (1.2 ммоль) бромиды **3a** в 2 мл ДМСО выдерживают на кипящей водяной бане 40 ч. После охлаждения реакционной смеси отфильтровывают 0.3 г (71%) соединения **4a**.

В. Из 1.6 г (4 ммоль) α -бромхалкона **5a** и 0.5 г (4 ммоль) триамина **1** по методике А получают продукт **4a**. Смешанная проба образцов **4a**, синтезированных по методикам А и В, не дает депрессии температуры плавления.

2,3-Диамино-7-(*n*-нитрофенил)-5-((*n*-хлорфенил/*n*-бромфенил/*n*-нитрофенил)-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиний-6-олаты **4b–d** получают по методике А из триамина **1** и кетонов **2b–d** соответственно. Соединение **4b** получают также из α -бромхалкона **5b** по методике Б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, Б. В. Папонов, О. В. Шишкин, С. В. Баумер, Н. А. Квашицкая, *ХГС*, 796 (1999).
2. Ю. В. Зефирин, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
3. Yoshiro Matsuda, Yasusige Chiyomaru, Kazuki Furuno, Takanobu Nishiyori, *Heterocycles*, **41**, 2777 (1995).
4. С. М. Десенко, В. Д. Орлов, В. В. Липсон, О. В. Шишкин, К. А. Потехин, Ю. Т. Стручков, *ХГС*, 109 (1993).
5. С. М. Десенко, В. Д. Орлов, В. В. Липсон, О. В. Шишкин, С. В. Линдеман, Ю. Т. Стручков, *ХГС*, 688 (1993).
6. R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.*, No. 22, 396 (1989).
7. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version*. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.02. 1994.

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина,
Харьков 61077, Украина
e-mail: desenko@univer.kharkov.ua

Поступило в редакцию 14.04.99
После переработки 27.05.99