

УДК 547.859+772.2

СИНТЕЗ СОЛЕЙ 5-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОПИРИМИДИНИЯ

© 2002 Н.Н.Колос, Т.В.Берёзкина, Л.Ю.Коваленко, В.Д.Орлов

Взаимодействие 2,3-дибром-3-ароилпропионовых кислот с 3,4,5-триамино- и 3,4-диамино-1,2,4-триазолом в присутствии триэтиламина приводит к образованию бромидов 2,3-диамино- и 3-амино-5-арил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиния соответственно. Предложен механизм реакции, включающий прямое α -винильное аминирование промежуточных α -бром- β -ароилакриловых кислот эндоциклическим атомом азота триазольного цикла.

Известно [1, 2], что 3,4,5-триамино-1,2,4-триазол (**1**) вступает в реакции циклоконденсации с карбонильными соединениями. В частности, взаимодействие триамина **1** с халконами сопровождается отщеплением молекулы аммиака с образованием 2-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов [1]; в реакциях триамина **1** и 3,4-диамино-1,2,4-триазола (**2**) с α,β -дибромхалконами элиминирование не происходит и образуются стабильные соли бромидов 2,3-диамино- и 2-амино-5,7-диарил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиния [2, 3].

Мы исследовали реакции триамина **1** и диамина **2** с 2,3-дибром-3-ароилпропионовыми кислотами (**3а-г**) в кипящем этаноле с добавками триэтиламина. Полученные соединения **4а-г** и **5а-г** представляют собой высокоплавкие розово-красные либо желтоватые кристаллы, дающие положительную пробу Бельштейна.

В ИК спектрах продуктов **4а-г**, измеренных в таблетках KBr (см. табл. 1), отсутствуют полосы поглощения карбонильных групп, но четко проявляется интенсивная уширенная полоса в области $1655\text{--}1672\text{ см}^{-1}$, которую можно в равной степени отнести к колебаниям C=C либо C=N связей, а также несколько уширенных полос в высокочастотной части спектра в области $3220\text{--}3350\text{ см}^{-1}$, свидетельствующих о наличии ассоциированных аминогрупп в молекулах синтезированных соединений.

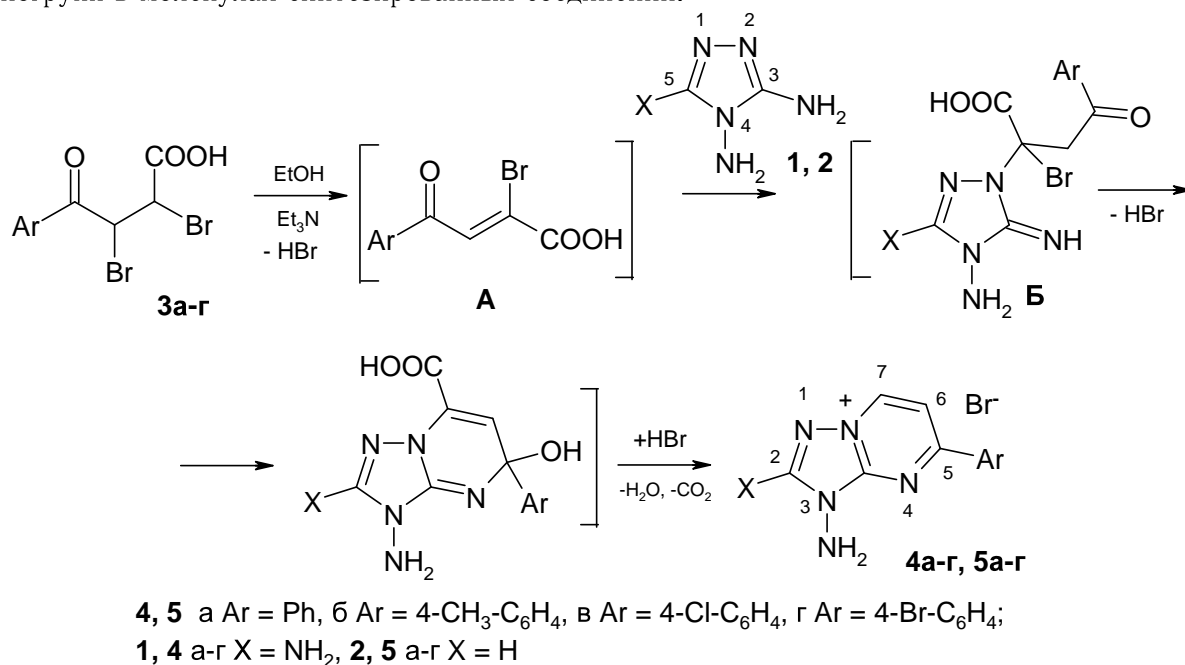


Схема 1

В спектрах ПМР соединений **4а-г**, измеренных в растворах DMSO-d₆ (см. табл. 1), наблюдаются два однопротонных дублета виниленовых протонов в интервале 8.33–8.39 и 9.42–9.44 м.д. с J ~ 8 Гц (причем, в случае **4г** сигнал протона C(7) пиримидинового цикла перекрывается с сигналами ароматических протонов), два дупротонных уширенных синглетта в области 6.25–6.35 и 7.96–8.12 м.д., исчезающие при проведении дейтерообмена и

отнесенные нами к сигналам аминогрупп, а также сигналы ароматических протонов в области 7.63–8.38 м.д., мультиплетность и интегральная интенсивность которых свидетельствует о сохранении в молекулах **4а–г** арильных радикалов.

Совокупность спектральных характеристик согласуется с данными работы [2], в которой методом РСА доказана солевая структура продуктов взаимодействия α,β -дибромхалконов с 3,4,5-триамино-1,2,4-триазолом (**1**), что позволяет по аналогии приписать соединениям **4а–г** структуру бромидов 2,3-диамино-5-арил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиния.

Данные ИК и ПМР спектров соединений **5а–г** аналогичны таковым для продуктов **4а–г** (см. табл. 1), что свидетельствует об образовании бромидов 3-амино-5-арил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиния **5а–г** в реакции кислот **3а–г** с 3,4-диамино-1,2,4-триазолом (**2**).

Таблица 1. Данные ПМР (химические сдвиги протонов, δ , м.д., DMSO- d_6) и

ИК (KBr, ν , см^{-1}) спектров синтезированных соединений

| Соединение | NH ₂ у.с | H(6) | H(7) | ³ J Гц | H (2) | H _{аром.} | ИК спектр | |
|------------|------------------------|------|------|----------------------|-------|--|------------------------|---------------------|
| | | | | | | | $\nu_{\text{C=N,C=C}}$ | ν_{NH_2} |
| 4а | 6.29 8.03 | 8.29 | 9.42 | 7.0 | – | 7.63–7.66 (м, 3H) 8.34–8.38 (д, 2H) | 1672 (уш.) | 3226– 3340 |
| 4б* | 6.25 7.96 | 8.23 | 9.35 | 8.0 | – | 7.45 (д, 2H) 8.26 (д, 2H) | 1663 (уш.) | 3223– 3343 |
| 4в | 6.27 7.99 | 8.28 | 9.42 | 8.0 | – | 7.73 (д, 2H) 8.38 (д, 2H) | 1655 (уш.) | 3223– 3350 |
| 4г | 6.35 8.12 | 8.33 | 9.48 | 4.6 | – | 7.89 (д, 2H) 8.33 (д, 2H) | 1668 (уш.) | 3222– 3338 |
| 5а | 6.97 | 8.62 | 9.89 | 5.0 | 9.79 | 7.71–7.79 (м, 2H) 8.50 (д, 2H) | 1642 (уш.) | 3216 (уш.) |
| 5б* | 6.90 | 8.54 | 9.79 | 7.3 | 9.71 | 7.50 (д, 2H) 8.40 (д, 2H) | 1637 (уш.) | 3246 (уш.) |
| 5в | 6.98 | 8.63 | 9.91 | 4.7 | 9.79 | 7.81 (д, 2H) 8.52 (д, 2H) | 1663 (уш.) | 3252 (уш.) |
| 5г | 6.96 | 8.60 | 9.88 | 7.2 | 9.76 | 7.93 (д, 2H) 8.41 (д, 2H) | 1637 (уш.) | 3246 (уш.) |

* Сигналы протонов CH₃-группы, δ , м.д.: 2.42 (**4б**), 2.44 (**5б**)

Исходя из строения полученных бромидов триазолопиримидиния **4а–г** и **5а–г**, можно предложить следующий механизм процесса их образования. Наиболее нуклеофильный центр аминотриазолов **1** и **2** – эндоциклический атом азота – атакует α -положение продуктов дегидробромирования **А**, что приводит к аддуктам **Б**. Последующие процессы циклоконденсации и декарбоксилирования приводят к образованию солей **4а–г** и **5а–г** соответственно.

Известно, что α -аддукт **А** участвует в реакциях нуклеофильного присоединения преимущественно по β -положению непредельного бромида вследствие совместной активации этого положения акцепторными заместителями. Такой путь присоединения осуществляется, например, при взаимодействии кислот **3** с *o*-фенилендиамином и 5,6-диамино-1,3-диметилаурацилом [4, 5]. Возможно, аналогичный процесс имеет место и в реакции интермедиата **А** с соединениями **1** и **2**, но здесь он не сопровождается реакцией циклоконденсации и поэтому не фиксируется в эксперименте.

В данном случае реализуется α -винильное аминирование, что может быть следствием более высокой нуклеофильности эндоциклического атома азота и, как следствие, прохождение реакции по менее электрофильному реакционному центру енона.

Таблица 2. Физико-химические характеристики соединений **4а-г**, **5а-г**

| Соединение | Брутто-формула | Вычислено N, % Найдено N, % | T _{пл} , С (этанол) | Выход, % |
|------------|--|--------------------------------|---------------------------------|----------|
| 4а | C ₁₁ H ₁₁ BrN ₆ | 27.36 27.33 | 230 | 52 |
| 4б | C ₁₂ H ₁₃ BrN ₆ | 26.17 26.19 | 251 | 45 |
| 4в | C ₁₁ H ₁₀ BrClN ₆ | 24.60 24.64 | 254 | 63 |
| 4г | C ₁₁ H ₁₀ Br ₂ N ₆ | 21.76 21.75 | 257 | 65 |
| 5а | C ₁₁ H ₁₀ BrN ₅ | 23.97 23.94 | 206 | 48 |
| 5б | C ₁₂ H ₁₂ BrN ₅ | 22.88 22.86 | 202 | 56 |
| 5в | C ₁₁ H ₉ BrClN ₅ | 21.44 21.48 | 185 | 42 |
| 5г | C ₁₁ H ₉ Br ₂ N ₅ | 18.87 18.90 | 191 | 69 |

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Impact-400 в таблетках KBr. Спектры ПМР измерены на приборе Varian Mercury VX-200 в растворах DMSO-d₆, внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на приборе Кофлера. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – метанол.

Бромид 2,3-диамино-5-фенил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиния (**4а**)

Раствор 1.34 г (4.0 ммоль) кислоты **3а** и 0.4 г (0.55 мл, 4.0 ммоль) триэтиламина в 15 мл этанола кипятят 15 мин., затем добавляют 0.46 г (4.0 ммоль) триамина **1** и кипятят еще 2 ч. Осадок фильтруют, фильтрат упаривают практически досуха, осадки соединяют, кристаллизуют из этанола и получают 0.64 г (52%) продукта **4а**.

Соединения **4б-г**, **5а-г** получают по аналогичной методике, однако в случае бромидов 3-амино-5-арил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидиния (**5а-г**) время реакции составляет 3 ч.

Литература

1. Десенко С.М., Колос Н.Н., Туэни М., Орлов В.Д. Химия гетероцикл. соед. 1990. №7. С.838-841.
2. Колос Н.Н., Орлов В.Д., Папонов Б.В., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Квашницкая Н.А. Химия гетероцикл. соед. 1999. №6. С.796-805.
3. Папонов Б.В., Орлов В.Д., Буравов О.В. Тези доповідей української конференції "Актуальні питання органічної та елементарноорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі". Ніжин. 2002. С.73.
4. Колос Н.Н., Березкина Т.В., Орлов В.Д., Сузов Ю.Н., Иванова И.В. Химия гетероцикл. соед. 2002. №12. С.1690-1695.
5. Kolos N., Beryozkina T., Orlov V. J. Heterocycl. Chem. 2003 (in press).

Поступила в редакцию 22 ноября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). N.N.Kolos, T.V.Beryozkina, L.Yu.Kovalenko, V.D.Orlov. Synthesis of 5-aryl-1,2,4-triazole salts.

The interaction of 2,3-dibromo-3-aryloxypropionic acids with 3,4,5-triamino- and 3,4-diamino-1,2,4-triazole in the presence of triethylamine result to the formation of 2,3-diamino- and 3-amino-5-aryl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine bromides respectively. The mechanism suggested includes the direct α -vinyl amination of intermediated α -bromo- β -aryloxyacrylic acid by endocyclic nitrogen of triazole ring.