

Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, Г. А. Паносян, Г. А. Булахов,
П. Б. Терентьев, М. Г. Залинян

НЕОРДИНАРНЫЙ ПРИМЕР ПЕРЕГРУППИРОВКИ ДИМРОТА АЛЛИЛПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-с]ПИРИМИДИНА

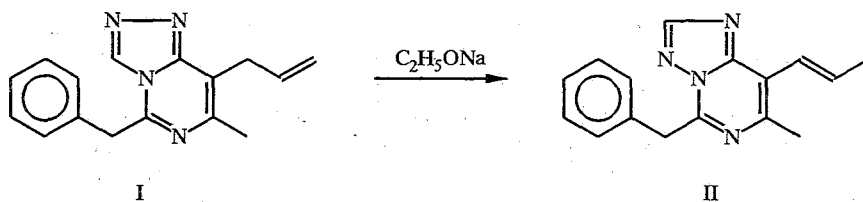
При кипячении 4-аллил-7-бензил-5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-с]пиримидина в спиртовом растворе этилата натрия наряду с перегруппировкой Димрота протекает прототропная изомеризация аллильного фрагмента, что приводит к получению 7-бензил-5-метил-4-пропенил-1,2,4-триазоло[2,3-с]пиримидина.

Предыдущее сообщение [1] было посвящено превращению 7-бензил-5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-с]пиримидина в изомерный 7-бензил-5-метил-1,2,4-триазоло[2,3-с]пиримидин, протекающему по схеме перегруппировки Димрота, причем примечательно, что процесс рециклизации контролируется непосредственно в ампуле ЯМР.

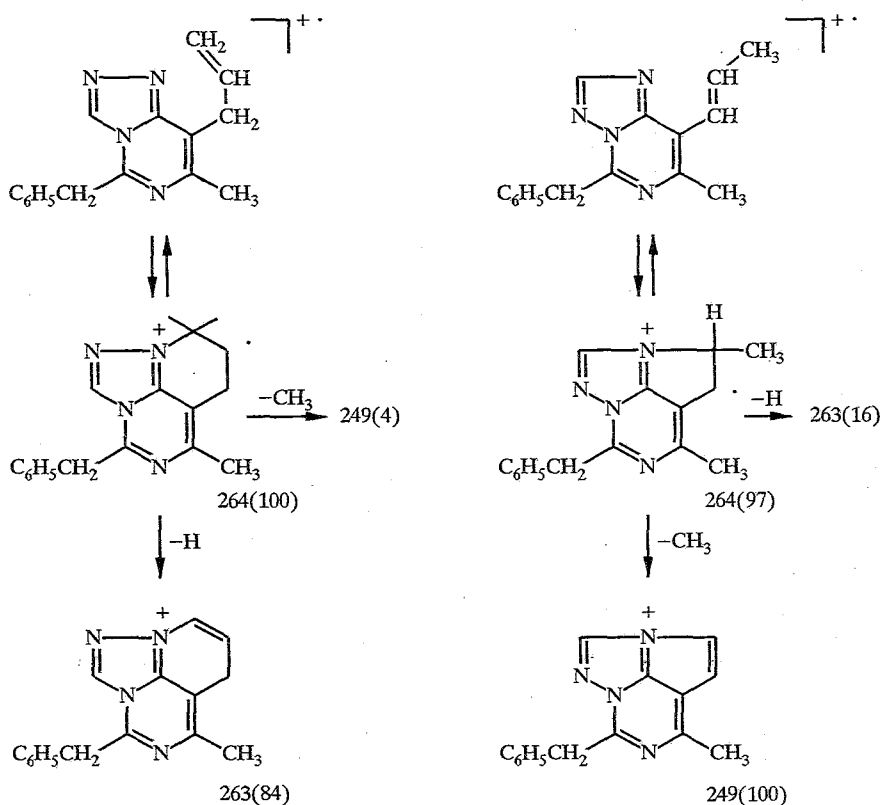
В продолжение исследования отмеченной перегруппировки нами изучено превращение соответствующего аллильного производного, а именно 4-аллил-7-бензил-5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-с]пиримидина.

В литературе описан ряд примеров перегруппировки Димрота на системах, содержащих аллильную группу [2, 3]. Отмечалось, что наличие аллильного заместителя в положении 1 пиримидинового ядра значительно (в несколько раз) ускоряет процесс, тогда как аллильная группа в положении 5 незначительно увеличивает скорость перегруппировки.

В исследуемом примере продукт рециклизации был получен с выходом 82% кипячением в течение 1 ч исходного триазолопиримидина в спиртовом растворе этилата натрия. Продуктов деструкции молекулы не обнаружено. Сравнение спектров ПМР исходной и изомеризованной молекул показывает, что наряду с процессом перегруппировки Димрота протекает также прототропная изомеризация аллильного фрагмента в пропенильную группу. Так, в спектре ПМР исходного триазоло[4,3-с]пиримидина наблюдаются сигналы, характерные для спиновой системы типа АВМХ₂, а сигнал протона триазольного кольца проявляется при 8,67 м. д., то в спектре изомеризованного соединения наблюдаются сигналы, характерные для спиновой системы типа АВХ₃ с *E*-конфигурацией двойной связи, а сигнал протона триазольного кольца проявляется в более сильном магнитном поле (8,37 м. д.). Характерным отличием в спектрах ПМР этих молекул является также и то, что если в исходном соединении протоны фенильного кольца проявляются в виде узкого синглета, то в изомеризованном наблюдается мультиплет шириной около 0,3 м. д., что, по-видимому, связано с некоторой заторможенностью вращения бензильной группы.



Изомеры значительно отличаются хроматографической подвижностью и масс-спектральным распадом. Молекулярные ионы обоих изомеров достаточно стабильны, причем, по всей вероятности, в каждом из них происходит циклизация олефинового атома углерода боковой цепи на близко расположенный атом азота аннелированного триазольного кольца, что характерно для аллил- или алкенилазинов, содержащих такие группы в соседнем с sp^2 -гибридным атомом азота. При этом образуется трициклический ион-радикал, который в случае соединения I стабилизируется выбросом атома водорода (или ион 263), тогда как в случае соединения II предпочтительнее потеря метильной группы с образованием высокостабильного иона 249. Таким образом, анализ масс-спектров обоих соединений позволяет с уверенностью определить положение двойной связи.



Отметим, что в описанных в литературе примерах перегруппировки Димрота для систем, содержащих аллильную группу, прототропная аллильная перегруппировка не отмечалась, и с этой точки зрения описанное в настоящем сообщении превращение является неординарным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборе Varian T-60, стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1321 А с прямым вводом вещества в ионисточник при энергии ионизации 70 эВ. Контроль реакций и чистоты соединений проводили с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-245 в системе бензол—ацетон, 3 : 1, проявление йодом.

Данные элементного анализа на С, Н, N соответствуют вычисленным.

4-Аллил-7-бензил-5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-с]пиримидин (I). Смесь 2,54 г (0,01 моль) 5-аллил-2-бензил-4-гидразино-6-метилпиримидина и 8 мл этилового эфира о-муравьиной кислоты кипятят 6 ч. После отгонки избытка эфира и этанола смесь охлаждают и остаток кристаллизуют в гексане. Выход 1,96 г (74%). $T_{пл}$ 121...122 °C, R_f 0,65 (бензол—ацетон, 3 : 1). Спектр

ПМР (CDCl_3 , TMC): 2,54 (3H, с, 5- CH_3), 3,77 (2H, д. т, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6,1$, $J_2 = 1,1$ Гц), 4,44 (2H, с, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,10 и 5,25 (2H, м, $=\text{CH}_2$), 6,00 (1H, д. д. т, $=\text{CH}$, $J_1 = 16,5$, $J_2 = 10,0$, $J_3 = 6,1$ Гц), 7,32 (5H, с, C_6H_5), 8,67 м. д. (1H, с, 1-H). Масс-спектр, m/z (I отн., %): 264 (100), 263 (84), 249 (4), 237 (25), 236 (40), 222 (10), 187 (11), 146 (20), 91 (44).

7-Бензил-5-метил-4-пропенил-1,2,4-триазоло[2,3-с]пиримидин (II). К этанольному раствору этилата натрия (0,05 г натрия в 10 мл этанола) приливают спиртовый раствор 1,32 г (0,005 моль) соединения I и кипятят 1 ч. По окончании реакцию смесь нейтрализуют эфирным раствором хлористого водорода, отгоняют досуха, к остатку приливают гексан и выпавшие кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизовывают из смеси бензол—гексан. Получают 1,08 г (82%) соединения II. $T_{\text{пл}}$ 97...98 °C, R_f 0,8 (бензол—ацетон, 3 : 1). Спектр ПМР (CDCl_3 , TMC): 1,94 (3H, д, $=\text{C}-\text{CH}_3$, $J = 6,7$ Гц), 2,55 (3H, с, CH_3), 4,57 (2H, с, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6,58 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $J = 18,0$ Гц), 7,2...7,6 (6H, м, C_6H_5 и $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 8,37 м. д. (1H, с, 2-H). Масс-спектр, m/z (I отн., %): 264 (97), 263 (16), 249 (100), 236 (9), 222 (5), 146 (58), 132 (13), 104 (5), 91 (22), 77 (11).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данагулян Г. Г., Саакян Л. Г., Залинян М. Г. // ХГС. — 1992. — № 2. — С. 225.
2. Brown D. J. // Mechanism of Molecular Migrations. — New York: J. Wiley, 1968. — Vol. 1. — P. 209.
3. Brown D. J., England B. T. // J. Chem. Soc. (C). — 1967. — N 19. — P. 1922.

Ереванский институт народного хозяйства,
Ереван 375025

Поступило в редакцию 04.10.93