

CH<sub>3</sub>); 3.78 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 8.12 (1H, д,  $J = 5.0$ ) и 9.27 (1H, д,  $J = 5.0$ , H-3,4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 192 [M]<sup>+</sup> (59), 80 (100). Найдено, %: С 42.03; Н 3.97; N 24.50. С<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> HCl. Вычислено, %: С 41.98; Н 4.05; N 24.45.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. L. Rusinov, P. A. Slepukhin, V. N. Charushin, O. A. Djachenko, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, E. V. Verbitsky, M. I. Kodess, O. N. Chupakhin, *Mendeleev Commun.*, **16**, 26 (2006).
2. М. Г. Позитовский, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин, Г. Г. Александров, ХГС, 1410 (1982)]. [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 1098 (1982)].
3. W. Pfeleiderer, H. Ferch, *Liebigs Ann. Chem.*, **615**, 48 (1958).
4. Ю. А. Азев, И. И. Мудрецова, Е. Л. Пидэмский, А. Ф. Голенева, Г. А. Александрова, Н. А. Ключев. *Хим.-фарм. журн.*, **19**, 1202 (1985).

Ю. А. Азев\*, Е. Д. Опарина

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: azural@mail.ustu.ru,  
e-mail: azural@yandex.ru

Поступило 26.07.2011

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1576

#### НОВЫЙ ВАРИАНТ ANRORC-ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ И ПИРИМИДО[1,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА

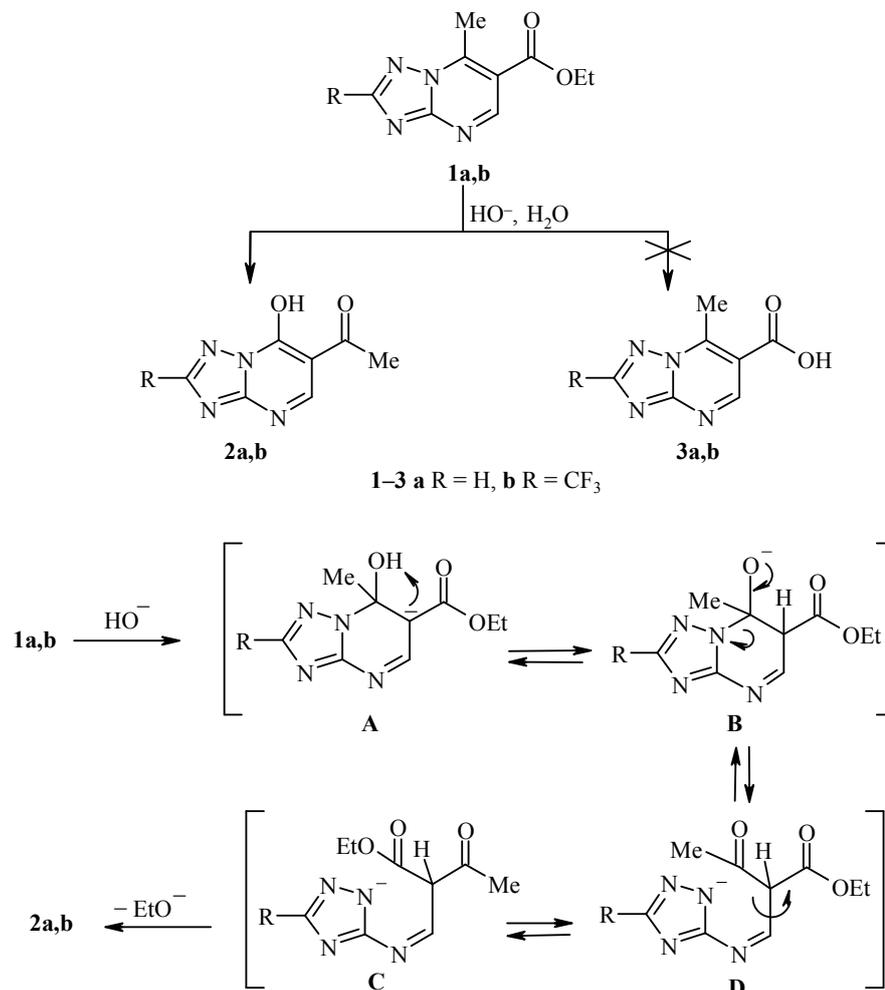
**Ключевые слова:** 3-ацетил-4-гидроксипиримидо[1,2-*a*]бензимидазол, 2-*R*-6-ацетил-7-гидрокси[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин, 2-*R*-7-метил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоновая кислота, 2-*R*-7-метил-6-этоксикарбонил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин, нуклеофильная перегруппировка.

В литературе описаны лишь единичные примеры нуклеофильных перегруппировок с участием азолопиримидинов [1, 2]. Изучая реакцию щелочного гидролиза сложноэфирной группы 2-*R*-7-метил-6-этоксикарбонил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **1**, мы обнаружили такую перегруппировку в пиримидиновом цикле, в результате которой были получены 2-*R*-6-ацетил-7-гидрокси[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины **2a,b**, а не ожидаемые 2-*R*-7-метил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоновые кислоты **3a,b**.

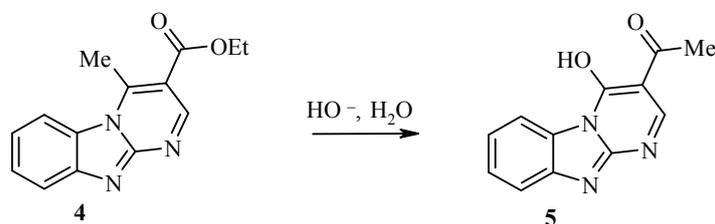
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a,b** в отличие от соединений **1a,b** отсутствуют сигналы протонов этоксигрупп, а содержатся сильно уширенные сигналы протонов гидроксильной группы. В спектрах <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY имеются корреляционные пики протонов CH<sub>3</sub>-группы и пиримидинового цикла, что невозможно для структур **3a,b**. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C содержат сигналы углеродов карбонильной группы и атома C(7)OH.

Предполагается, что реакция протекает согласно механизму ANRORC. Образующийся в результате присоединения гидроксид-иона карбанион А

превращается в алколят-ион **B**, который рециклизуется через промежуточные интермедиаты **C** и **D** в продукты перегруппировки **2a,b**.



Аналогично при взаимодействии этил-4-метилпиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-карбоксилата (**4**) с водной щёлочью получен 1-(4-гидроксипиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-3-ил)этанон (**5**), в его спектре <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY также имеются кросс-пики метильных и пиримидинового протонов. Структуры всех полученных веществ подтверждаются также данными элементного анализа и масс-спектрологии.



Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре LKB-9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ проводили на приборе Carlo Erba NA-1500. Для определения

температур плавления использовали столик Кофлера. Исходные соединения **1a,b** и **4** синтезированы по методике, описанной в работе [3].

**2-R-6-ацетил-7-гидрокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидины 2a,b** и **3-ацетил-4-гидроксипиримидо[1,2-а]бензимидазол (5)** (общая методика). Смесь 10 мл 8% раствора NaOH и 2 ммоль соединения **1a**, **1b** или **4** при перемешивании нагревают до 80 °С и охлаждают до 0 °С. Выпавшую натриевую соль продукта **2a**, **2b** или **5** отфильтровывают, промывают ледяной водой, суспендируют в избытке 10% раствора соляной кислоты, отфильтровывают и промывают водой.

**1-(7-Гидрокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)этанон (2a)**. Выход 2.2 г (62%), т. пл. 232–235 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.58 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 8.37 (1H, с, Н-2); 8.54 (1H, с, Н-5); 12.40–15.70 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 178 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 47.54; Н 3.48; N 31.44. С<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 47.19; Н 3.39; N 31.45.

**1-(7-Гидрокси-2-трифторметил[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)этанон (2b)**. Выход 3.8 г (77%), т. пл. 218–220 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.60 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 8.67 (1H, с, Н-5); 9.35–13.73 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 246 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 38.77; Н 2.11; N 22.59. С<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 39.04; Н 2.05; N 22.76.

**1-(4-Гидроксипиримидо[1,2-а]бензимидазол-3-ил)этанон (5)**. Выход 3.9 г (85%), т. пл. >240 °С (возг.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.59 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.43 (1H, м), 7.55 (1H, м), 7.61 (1H, м) и 8.53 (1H, м, Н-6,7,8,9); 8.54 (1H, с, Н-2); 13.70–13.84 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 227 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 63.82; Н 4.06; N 18.28. С<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63.43; Н 3.99; N 18.49.

*Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы Минобрнауки РФ "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы, госконтракт № 14.740.11.0368, аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)", проект № 2.1.1/11994, и федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы", госконтракт № 16.512.11.2205.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Chimichi, B. Cocimelli, F. Bruni, S. Selleri, A. Costanzo, G. Guerrini, G. Valle, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1657 (1994).
2. А. Ю. Потапов, Е. Л. Полухин, А. Л. Сабынин, А. С. Шестаков, Х. С. Шихалиев, *Вестн. ВГУ, Сер. Химия, Биология, Фармация*, № 2, 31 (2010).
3. Д. В. Крыльский, Х. С. Шихалиев, А. Ю. Потапов, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **48**, № 6, 72 (2005).

**А. Ю. Потапов, П. С. Романов, Х. С. Шихалиев\*,  
Е. В. Полунин<sup>а</sup>, С. И. Фирганг<sup>а</sup>**

Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394006, Россия  
e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Поступило 19.07.2011

<sup>а</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия  
e-mail: ep507@mail.ru

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1578