

М. А. Безматерных, В. С. Мокрушин,  
Е. В. Садчикова

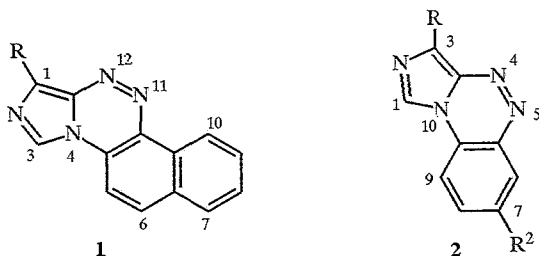
**СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ:  
НАФТ[2,1-*e*]ИМИДАЗО[5,1-*c*]-1,2,4-ТРИАЗИНОВ  
И БЕНЗ[*e*]ИМИДАЗО[5,1-*c*]-1,2,4-ТРИАЗИНОВ**

Реакции циклизации азосоединений, синтезированных из 5-диазоимидазолов и 2-нафтола или *n*-замещенных фенолов, в нафт[2,1-*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазины и бенз[*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазины соответственно проходят только в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. В случае амидных заместителей в положении 4 имидазольного кольца в этой реакции образуются также имидазо[4,5-*d*]-1,2,3-триазины.

**Ключевые слова:** азосочетание, циклизация, *n*-толуолсульфокислота, диазоимидазол, нафтимидазотриазин, бензимидазотриазин, имидазотриазин, фенолы.

Диазоазолы вступают в реакцию сочетания с  $\beta$ -нафтолом и *n*-замещенными фенолами с образованием соответствующих азосоединений. Некоторые из них циклизуются до нафтазолотриазинов и бензазолотриазинов [1—4]. Сведений о возможности протекания реакции циклизации аналогичных азосоединений, полученных из производных 5-диазоимидазола, в литературе не обнаружено.

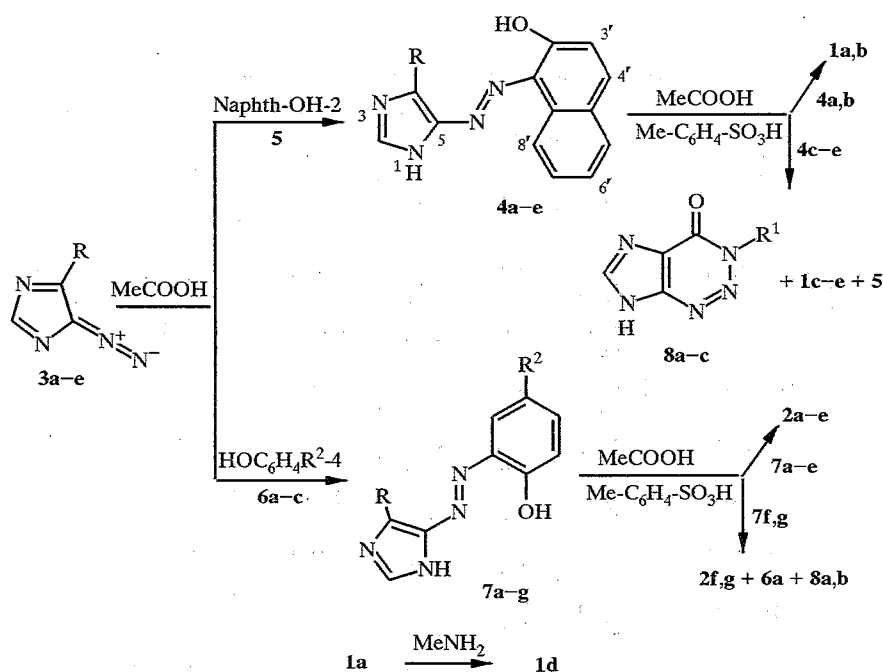
Целью настоящей работы являлся синтез новых гетероароматических систем — нафт[2,1-*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазинов **1** и бенз[*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазинов **2**, представляющих интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений.



**1** a R = COOEt, b R = NO<sub>2</sub>, c R = CONH<sub>2</sub>, d R = CONHMe, e R = CONHPh;  
**2** a —c R = COOEt, a R<sup>2</sup> = Me, b R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>, c R<sup>2</sup> = Cl, d, e R = NO<sub>2</sub>, d R<sup>2</sup> = Me, e R<sup>2</sup> = Cl,  
f, g R<sup>2</sup> = Me, f R = CONH<sub>2</sub>, g R = CONHMe

Для выполнения поставленной задачи по описанным ранее методикам [5, 6] были синтезированы известные 4-*R*-5-(2-гидрокси-нафтилазо)имидазолы **4a, b**. Кроме того, из 5-диазоимидазолов **3a—e** с  $\beta$ -нафтолом **5** и *n*-замещенными фенолами **7a—c** сочетанием в уксусной кислоте получены новые замещенные гидроксинафтилазоимидазолы **4b, d, e** и 4-*R*-5-(5-*R*<sup>2</sup>-гидрокси-нафтилазо)имидазолы **7a—g** соответственно.

Азопроизводные пиразола циклизуются в соответствующие нафтопиразолотриазины при кипячении в уксусной кислоте, а азопроизводные триазолов и тетразолов подвергаются циклизации в концентрированной серной кислоте либо в ее присутствии [4]. В этих условиях имидазолилазосоединения **4** и **7** остаются неизменными или подвергаются глубокой деструкции. Реакцию циклизации этих соединений удалось осуществить только при добавлении каталитических количеств *n*-толуол-



3, 4 a R = COOEt, b R = NO<sub>2</sub>, c R = CONH<sub>2</sub>, d R = CONHMe, e R = CONHPh; 6 a R<sup>2</sup> = Me, b R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>, c R<sup>2</sup> = Cl; 7 a-c R = COOEt, a R<sup>2</sup> = Me, b R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>, c R<sup>2</sup> = Cl, d, e R = NO<sub>2</sub>, d R<sup>2</sup> = Me, e R<sup>2</sup> = Cl, f-h R<sup>2</sup> = Me, f R = CONH<sub>2</sub>, g R = CONHMe; 8 a R<sup>1</sup> = H, b R<sup>1</sup> = Me, c R<sup>1</sup> = Ph

сульфокислоты. Найдено, что заместители в положении 4 имидазольного кольца влияют на направление реакции циклизации. Азосоединения 4a,b и 7a-e, содержащие эфирную или нитрогруппу в имидазольной части молекулы, циклизуются с достаточно высокими выходами только в нафтимидазотриазины 1a,b и бензимидазотриазины 2a-e соответственно. Совершенно неожиданно при попытке циклизации азосоединений 4c-e и 7f,g наряду с ожидаемыми нафтимидазотриазинами 1c-e или бензимидазотриазинами 2f,g с помощью хроматографии были выделены имидазо[4,5-d]-1,2,3-триазины 8, а также β-нафтол 5 или соответствующие фенолы 6. Имидазо[4,5-d]-1,2,3-триазины 8a,b,c идентичны образцам, синтезированным по методикам статей [7, 8] (т. пл., R<sub>f</sub>, ИК спектр, данные ЯМР <sup>1</sup>H).

Образование соединений 1 и 8 в одном случае и 2 и 8 — в другом является результатом обратимости реакции C-азосочетания. Выходы продуктов 1c-e и 2f,g составляют лишь 14—17%, а соединений 8 — 70—80%. Метиламид 1d с выходом 90% удалось получить из этилового эфира нафтимидазотриазина 1a реакцией с метиламином.

Строение синтезированных нафтимидазотриазинов 1, бензимидазотриазинов 2, а также азосоединений 4b,d,e и 7 доказано с помощью данных ИК спектров и ЯМР <sup>1</sup>H.

Таким образом, установлено, что, в отличие от o-гидроксиарилазоазолов, реакции циклизации производных азоимидазола происходят только при добавлении *n*-толуолсульфокислоты. При наличии амидных групп в положении 4 имидазольного кольца протекают две конкурирующие реакции циклизации азосоединений 4 или 7 в нафтимидазотриазины 1 или бензимидазотриазины 2 соответственно (в основном в имидазотриазины 8). При наличии эфирной или нитрогруппы циклизация упомянутых азосоединений в тех же условиях идет с образованием исключительно гетероароматических систем 1 или 2.

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, % *			R <sub>f</sub> (элосент)	Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N			
1a	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	66.0	4.3	20.0	0.54 (а)	289—291	85
		65.75	4.1	19.2			
1b	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	58.6	2.6	26.4	0.44 (б)	<300	91
		58.9	2.6	26.4			
1c	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O	64.1	3.4	26.6	0.44 (а)	295—297	15
		63.9	3.4	26.6			
1d	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O	65.1	4.05	25.5	0.49 (а)	286—289	16
		65.0	4.0	25.3			
1e	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O	70.95	4.0	20.7	0.33 (б)	276—277	17
		70.8	3.8	20.6			
2a	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	61.15	4.8	21.3	0,56 (в)	208—211	65
		60.9	4.7	21.9			
2b	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	56.13	4.4	27.6	0,60 (г)	249—250	45
		56.0	4.3	27.2			
2c	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub>	52.3	3.5	21.0	0.43 (в)	217—219	68
		52,1	3,3	20.25			
2d	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	52.0	3.05	30.57	0.6 (в)	275—278	75
		52.40	3.1	30.60			
2e	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	43.7	1.7	28.5	0.7 (в)	247—249	70
		43.3	1.6	28.1			
2f	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O	58.6	4.0	30.6	0.67 (а)	295—300	20
		58.15	4.0	30.8			
2g	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O	60.2	4.4	29.6	0.77 (а)	225—226	18
		59.75	4.6	29.05			
4b	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	55.5	3.1	23.9	0.75 (б)	<300	65
		55.1	3.1	23.7			
4d	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	61.45	4.3	23.2	0.43 (б)	276—278	84
		61.1	4.4	23.7			
4e	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	67.75	4.1	20.1	0.24 (б)	216—217	75
		67.2	4.2	19.6			
7a	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	57.1	4.8	20.5	0.26 (в)	189—192	80
		56.9	5.1	20.4			
7b	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	52.15	4.4	25.6	0.34 (г)	167—169	65
		52.4	4.8	25.4			
7c	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> ClO <sub>3</sub>	48.9	3.5	19.2	0.43 (в)	217—219	68
		48.9	3.8	19.0			
7d	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	48.95	3.65	28.3	0.24 (в)	168—170	82
		48.6	3.7	28.3			
7e	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> ClO <sub>3</sub>	40.7	2.2	26.5	0.30 (в)	187—190	70
		40.4	2.3	26.2			
7f	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	53.6	4.6	28.9	0.31 (а)	164—167	63
		53.9	4.5	28.6			
7g	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	55.8	5.2	27.6	0.27 (а)	195—196	64
		55.6	5.05	27.0			

\* Найдено/Вычислено, Cl, %: 13.0/12.8 (2c); 14.4/14.2 (2e);  
12.6/12.0 (7c); 13.3/13.25 (7e).

## Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$				Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц
	C=O	NO <sub>2</sub>	C=N	NH	
1	2	3	4	5	6
1a	1725		1640		9.50 (1H, с, 3-H); 9.27 (1H, д, $J = 7.8$ , 10-H); 8.17–7.54 (5H, м, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-H); 4.27 (2H, к, $J = 8.4$ , CH <sub>2</sub> ); 1.34 (3H, т, $J = 8.4$ , CH <sub>3</sub> )
1b		1380, 1540	1650		9.44 (1H, с, 3-H); 9.24 (1H, д, $J = 7.8$ , 10-H); 8.24–7.62 (5H, м, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-H)
1c	1660		1620	3340	9.42 (1H, д, $J = 7.9$ , 10-H); 9.37 (1H, с, 3-H); 8.0 (2H, уш. с, CONH <sub>2</sub> ); 8.64–7.62 (5H, м, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-H)
1d	1660		1620	3350	9.43 (1H, с, 3-H); 9.38 (1H, д, $J = 7.7$ , 10-H); 9.24 (1H, к, $J = 4.9$ , NH); 8.40–7.78 (5H, м, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-H); 3.87 (3H, д, $J = 4.9$ , CH <sub>3</sub> )
1e	1650		1620	3350	9.50 (1H, с, 3-H); 9.44 (1H, д, $J = 7.9$ , 10-H); 8.47–7.91 (5H, м, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-H); 7.98–7.26 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
2a	1725		1630		9.23 (1H, с, 1-H); 9.02 (1H, д, $J = 7.0$ , 6-H); 8.17 (1H, д. д, $J = 2.4$ , 7.0, 8-H); 7.54 (1H, д, $J = 2.4$ , 9-H); 4.34 (2H, к, $J = 8.0$ , CH <sub>2</sub> ); 2.89 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.30 (3H, т, $J = 8.0$ , CH <sub>3</sub> )
2b	1725		1630	3325	9.12 (1H, д, $J = 7.2$ , 6-H); 9.00 (1H, с, 1-H); 8.17 (1H, д. д, $J = 2.5$ , 7.2, 8-H); 7.67 (1H, д, $J = 2.5$ , 9-H); 6.50 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 4.24 (2H, к, $J = 7.8$ , CH <sub>2</sub> ); 1.31 (3H, т, $J = 7.8$ , CH <sub>3</sub> )
2c	1730		1640*		9.34 (1H, д, $J = 7.0$ , 6-H); 9.05 (1H, с, 1-H); 8.27 (1H, д. д, $J = 2.6$ ; 7.2, 8-H); 7.78 (1H, д, $J = 2.5$ , 9-H); 4.22 (2H, к, $J = 7.7$ , CH <sub>2</sub> ); 1.30 (3H, т, $J = 7.7$ , CH <sub>3</sub> )
2d		1380, 1540	1640		9.12 (1H, д, $J = 7.2$ , 6-H); 9.00 (1H, с, 1-H); 8.17 (1H, д. д, $J = 2.5$ , 7.1, 8-H); 8.0 (1H, д, $J = 2.6$ , 9-H); 2.74 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
2e		1370, 1540	1640*		9.34 (1H, д, $J = 7.0$ , 6-H); 9.05 (1H, с, 1-H); 8.27 (1H, д. д, $J = 2.7$ , 7.0, 8-H); 7.74 (1H, д, $J = 2.7$ , 9-H)
2f	1650		1640	3350	9.37 (1H, с, 1-H); 9.12 (1H, д, $J = 7.0$ , 6-H); 8.24 (1H, д. д, $J = 2.8$ , 7.0, 8-H); 7.96 (2H, уш. с, CONH <sub>2</sub> ); 7.17 (1H, д, $J = 2.8$ , 9-H); 2.80 (3H, с, CH <sub>3</sub> )

1	2	3	4	5	6
2g	1660		1640	3350	9.34 (1H, κ, $J = 4.9$ , $\text{NHCH}_3$ ); 9.07 (1H, с, 1-H); 8.96 (1H, д, $J = 7.3$ , 6-H); 8.54 (1H, д, д, $J = 2.7$ , 7.3, 8-H); 7.67 (1H, д, $J = 2.7$ , 9-H); 3.77 (3H, д, $J = 4.9$ , $\text{NHCH}_3$ ); 2.87 (3H, с, $\text{CH}_3$ )
4b		1370, 1540	1630	3320* <sup>2</sup>	15.9 (1H, с, NH); 13.92 (1H, уш. с, OH); 8.66 (1H, д, д, $J = 7.3$ , 8'-H); 7.88 (1H, с, 2-H); 7.94, 6.72 (2H, АВ-система, 3', 4'-H); 7.8-7.36 (3H, м, 5', 6', 7'-H)
4d	1660		1640	3350, 3370* <sup>2</sup>	13.9 (1H, с, NH); 12.42 (1H, уш. с, OH); 9.54 (1H, κ, $J = 4.9$ , NH); 8.85 (1H, д, д, $J = 7.4$ , 8'-H); 8.13 (1H, с, 2-H); 7.90, 6.95 (2H, АВ-система, 3', 4'-H); 7.7-7.16 (3H, м, 5', 6', 7'-H); 3.93 (3H, д, $J = 4.9$ , $\text{CH}_3$ )
4e	1660		1640	3350, 3380* <sup>2</sup>	13.5 (1H, с, NH); 11.9 (1H, уш. с, OH); 9.2 (1H, д, $J = 7.7$ , 3'-H); 8.85 (1H, с, 2-H); 8.71-7.6 (5H, м, 4', 5', 6', 7', 8'-H); 7.56-7.25 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
7a	1720		1640	3340	13.56 (1H, уш. с, NH); 10.90 (1H, с, OH); 8.86 (1H, с, 2-H); 9.0 (1H, д, $J = 7.1$ , 3'-H); 8.47 (1H, д, д, $J = 2.4$ , 7.1, 4'-H); 7.14 (1H, д, $J = 2.4$ , 6'-H); 4.44 (2H, κ, $J = 7.9$ , $\text{CH}_2$ ); 2.87 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 1.34 (3H, т, $J = 8.0$ , $\text{CH}_3$ )
7b	1725		1640	3325, 3350* <sup>2</sup>	13.46 (1H, уш. с, NH); 10.67 (1H, с, OH); 9.12 (1H, д, $J = 7.2$ , 3'-H); 8.70 (1H, с, 2-H); 8.17 (1H, д, д, $J = 2.4$ , 7.2, 4'-H); 7.67 (1H, д, $J = 2.5$ , 6'-H); 6.45 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 4.28 (2H, κ, $J = 7.7$ , $\text{CH}_2$ ); 1.34 (3H, т, $J = 7.7$ , $\text{CH}_3$ )
7c	1730		1640	3350*, * <sup>2</sup>	13.46 (1H, уш. с, NH); 10.50 (1H, с, OH); 9.14 (1H, д, $J = 7.2$ , 3'-H); 8.75 (1H, с, 2-H); 8.07 (1H, д, д, $J = 2.5$ , 7.2, 4'-H); 7.38 (1H, д, $J = 2.5$ , 6'-H); 4.32 (2H, κ, $J = 7.8$ , $\text{CH}_2$ ); 1.30 (3H, т, $J = 7.8$ , $\text{CH}_3$ )
7d		1380, 1540	1640	3320* <sup>2</sup>	13.36 (1H, уш. с, NH); 10.01 (1H, с, OH); 9.00 (1H, д, $J = 7.4$ , 3'-H); 8.65 (1H, с, 2-H); 8.27 (1H, д, д, $J = 2.6$ , 7.4, 4'-H); 7.60 (1H, д, $J = 2.6$ , 6'-H); 2.74 (3H, с, $\text{CH}_3$ )
7e		1370, 1540	1640	3320*, * <sup>2</sup>	14.06 (1H, уш. с, NH); 10.50 (1H, с, OH); 9.04 (1H, д, $J = 7.2$ , 3'-H); 8.65 (1H, с, 2-H); 8.17 (1H, д, д, $J = 2.5$ , 7.2, 4'-H); 7.74 (1H, д, $J = 2.5$ , 6'-H)
7f	1650		1640	3320, 3350* <sup>2</sup>	13.93 (1H, уш. с, NH); 10.50 (1H, с, OH); 9.10 (1H, д, $J = 7.2$ , 3'-H); 8.67 (1H, с, 2-H); 8.44 (1H, д, д, $J = 2.6$ , 7.2, 4'-H); 7.66 (2H, уш. с, $\text{CONH}_2$ ); 7.17 (1H, д, $J = 2.6$ , 6'-H); 2.74 (3H, с, $\text{CH}_3$ )
7g	1660		1640	3320, 3350* <sup>2</sup>	13.97 (1H, уш. с, NH); 10.35 (1H, с, OH); 9.34 (1H, κ, $J = 4.9$ , NH); 8.96 (1H, д, $J = 7.4$ , 3'-H); 8.67 (1H, с, 2-H); 8.44 (1H, д, д, $J = 2.7$ , 7.4, 4'-H); 7.70 (1H, д, $J = 2.7$ , 6'-H); 3.85 (3H, д, $J = 4.9$ , $\text{CH}_3$ ); 2.80 (3H, с, $\text{CH}_3$ )

\* В спектре наблюдаются полосы колебаний группы C—Cl: 900 (2d), 900 (2e), 920 (7c), 920 (7e).

\*<sup>2</sup> В спектре имеется полоса колебаний группы OH при 3420 (4c,d,e), 3450 (7b), 3450 (7c), 3450 (7d), 3450 (7e), 3460 (7f), 3470 (7g).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записаны на приборе Specord IR-75 (в таблетках KBr). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборе Вruckeг WR-80 (80 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$  (внутренний стандарт TMC). Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений проводился с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Sorbfil UV-254 (сорбент — силикагель СТХ-1А) в системе хлороформ—этанол, 10 : 1 (а), хлороформ—этанол, 5 : 1 (б), этилацетат (в), бутанол—уксусная кислота—вода, 4 : 1 : 1 (г). Колоночная хроматография проводилась на колонке (700 × 12), заполненной силикагелем L 40/100, элюент хлороформ—этанол, 10 : 1. 5-Диазоимидазолы 3а—е синтезированы по методикам работ [9—13]. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, спектральные данные (ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК спектры) — в табл. 2.

**1-R-Нафт[2,1-*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазины (1а,б).** К 25 мл концентрированной уксусной кислоты добавляют 3.23 ммоль 4-R-5-(2-гидрокси-нафтилазо)имидазола 4а,б и 0.58 ммоль *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятят 12 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают, кристаллизуют из диметилформамида, промывают небольшим количеством эфира.

**1-R-Нафт[2,1-*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазины (1с—е), 3-R<sup>1</sup>-имидазо[4,5-*d*]-1,2,3-триазин-4-оны (8а—с).** К 15 мл концентрированной уксусной кислоты добавляют 3.6 гидрокси-нафтилазоимидазола 4с,е и 0.29 ммоль *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятят 12 ч, охлаждают, осадок, содержащий продукты 1с—е и 8а—с, отфильтровывают. Фильтрат упаривают в вакууме досуха и с помощью колоночной хроматографии выделяют из него 2-нафтол (выход 70%). Соединения 1с—е и 8а—с разделяют колоночной хроматографией. Фракцию, содержащую соединение 1с—е, упаривают в вакууме досуха. Полученный твердый остаток кристаллизуют из диметилформамида. Фракцию, содержащую соединение 8а—с, упаривают в вакууме досуха и твердый остаток кристаллизуют из этанола. Полученные с выходом 74—80% известные имидазо[4,5-*d*]-1,2,3-триазины 8а—с идентичны образцам, синтезированным по методикам статей [7, 8].

**1-Метилкарбамоилнафт[2,1-*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазин (1д).** Раствор 1 г (3.43 ммоль) нафтимадазотриазина 1а в 30 мл 30% раствора метиламина перемешивают 6 ч при 40 °С. Реакционную смесь охлаждают до 5 °С, выпавший осадок отфильтровывают, кристаллизуют из этанола. Выход 0.85 г (90%).

**3-R-Бенз[*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазины (2а—е).** К 20 мл концентрированной уксусной кислоты добавляют 3.65 ммоль 4-R-5-(5-R<sup>2</sup>-гидрокси-фенилазо)имидазола 7а—е и 0.58 ммоль *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятят 8 ч, упаривают в вакууме досуха. Остаток кристаллизуют из этанола, кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром.

**3-R-Бенз[*e*]имидазо[5,1-*c*]-1,2,4-триазины (2f,г). *n*-Крезол (6а). 3-R<sup>1</sup>-Имидазо[4,5-*d*]-1,2,3-триазин-4-оны (8а,б).** К 15 мл концентрированной уксусной кислоты добавляют 3.65 ммоль гидрокси-фенилазоимидазола 7f,г и 0.58 ммоль *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятят 6 ч, упаривают в вакууме досуха. Сухой остаток, содержащий соединения 2f,г, 8а,б, 6а, растворяют в смеси хлороформ—этанол, 10 : 1, и разделяют с помощью колоночной хроматографии (см. синтез соединений 1с—е). Полученные известные имидазотриазины 8а,б идентичны образцам, синтезированным по методикам статей [7, 8], а также соединениям, полученным при выделении продуктов 1с,д (т. пл.,  $R_f$ , ИК спектр, данные ЯМР  $^1\text{H}$ ). Продукт 6а, полученный с выходом 70%, идентичен образцу фенола 6а, используемому в реакции азосочетания ( $R_f$ , т. пл., ИК спектр).

**4-R-5-(2-Гидрокси-нафтилазо)имидазолы (4б,д,е).** К раствору 4.6 ммоль 5-диазоимидазола 3б,д,е в 10 мл уксусной кислоты при температуре не выше 5 °С и интенсивном перемешивании добавляют 5.16 ммоль  $\beta$ -нафтола. Реакционную смесь выдерживают при той же температуре и перемешивании 2 ч. Отгоняют избыток уксусной кислоты в вакууме, сухой остаток кристаллизуют из 50% водного этанола.

**4-R-5-(5-R<sup>2</sup>-Гидрокси-фенилазо)имидазолы (7а—г).** К раствору 6.0 ммоль 5-диазоимидазола 3а—е в 10 мл уксусной кислоты при температуре не выше 5 °С и интенсивном перемешивании добавляют 6.6 ммоль фенола 6а—с. Реакционную массу выдерживают при этой температуре и перемешивании в течение 2—3 ч. Отгоняют избыток уксусной кислоты в вакууме, сухой остаток кристаллизуют из 50% водного этанола, промывают эфиром.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Reimlinger, A. Overstraeten, H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, **94**, 103, (1961).
2. H. Reimlinger, A. Overstraeten, *Chem. Ber.*, **99**, 3350 (1966).
3. J. De Mendoza, R. J. M. Garcia-Marquina, *An. Quim.*, **66**, 911 (1970).
4. J. Vilarrasa, R. Granados, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 867 (1974).
5. Y. F. Shealy, R. F. Struck, L. V. Holum, *J. Org. Chem.*, **27**, 2150 (1962).
6. Y. F. Shealy, C. A. Krath, R. Pifillo, D. E. Hunt, *J. Pharm. Sci.*, **56**, 147 (1967).
7. Y. F. Shealy, R. F. Struck, L. V. Holum, *J. Org. Chem.*, **26**, 2396 (1961).
8. В. С. Мокрушин, Е. Ф. Головина, В. И. Нифонтов, В. А. Бакулев, Т. А. Поспелова, В. К. Усова, *ХГС*, № 11, 1552 (1983).
9. M. F. G. Stevens, G. U. Baig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, N 5, 665 (1981).
10. M. Kocovar, D. Kolman, S. Polanc, B. Porovne, B. Stanovnic, M. Tisler, *Tetrahedron*, **32**, 725 (1976).
11. В. С. Мокрушин, В. И. Офицеров, Т. В. Рапакова, А. Г. Цаур, З. В. Пушкарева, *ХГС*, № 4, 556 (1976).
12. В. С. Мокрушин, И. С. Селезнева, Т. А. Поспелова, В. К. Усова, С. М. Малинская, Г. М. Анопина, Т. Э. Зубова, З. В. Пушкарева, *Хим.-фарм. журн.*, № 3, 303 (1982).
13. В. И. Нифонтов, И. С. Селезнева, В. С. Мокрушин, З. В. Пушкарева, В. А. Трофимов, *ХГС*, № 7, 984 (1979).

Уральский государственный технический  
университет, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: mokr@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 10.09.98  
После переработки 14.02.99