

**НОВЫЙ ТИП ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЙ РЕЦИКЛИЗАЦИИ
ПИРАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНА В ПРОИЗВОДНОЕ
ПИРАЗОЛО[1,5-*b*][1,2,4]ТРИАЗИНА**

Ключевые слова: нитрозопиразоло[1,5-*a*]пиримидин, пиразоло[1,5-*b*][1,2,4]-триазин, пиримидин, перегруппировка, C–N-рециклизация.

Изомеризационные нуклеофильные перегруппировки азинов, протекающие через их рециклизацию, присущи различным системам – пиридинам, пиримидинам, пиразинам, а также конденсированным системам на их основе [1–11]. В ряду пиримидинов осуществлено несколько типов изомеризационных рециклизаций. Прежде всего, это перегруппировка Димрота

или амидиновая перегруппировка [12–15]. Формально, т. е. по признаку участвующих в превращении атомов, эти реакции могут быть названы N–N-рециклизациями [10].

Другим типом изомеризационных рециклизаций являются енаминовые перегруппировки или перегруппировки Коста–Сагитуллина – формально N–C-рециклизации, поскольку в ходе этих превращений происходит замещение эндоциклического атома азота на экзоциклический атом углерода, в результате чего образуется пиридиновое кольцо [16–20].

И, наконец, третьим известным типом изомеризационного превращения пиримидинов являются C–C-рециклизации, в процессе которых происходит замещение одного из атомов углерода кольца расположенным в α -положении внециклическим атомом углерода [21–25].

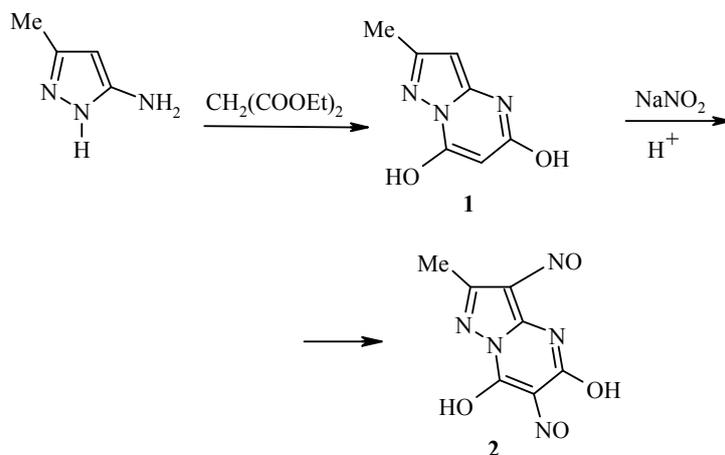
Анализ известных на настоящее время рециклизационных превращений пиримидинов (N–N-, N–C- и C–C-) привёл нас к предположению и убеждению о возможности осуществления ещё одного до сих пор не реализованного типа нуклеофильной перегруппировки пиримидинового кольца, который по принятому нами и приведенному выше формальному признаку может быть назван C–N-рециклизацией. Осуществление подобной рециклизации возможно на моделях, соответствующих ряду обязательных структурных требований. К ним относятся:

1. Раскрытие пиримидинового кольца должно осуществляться путём разрыва связи N–C;

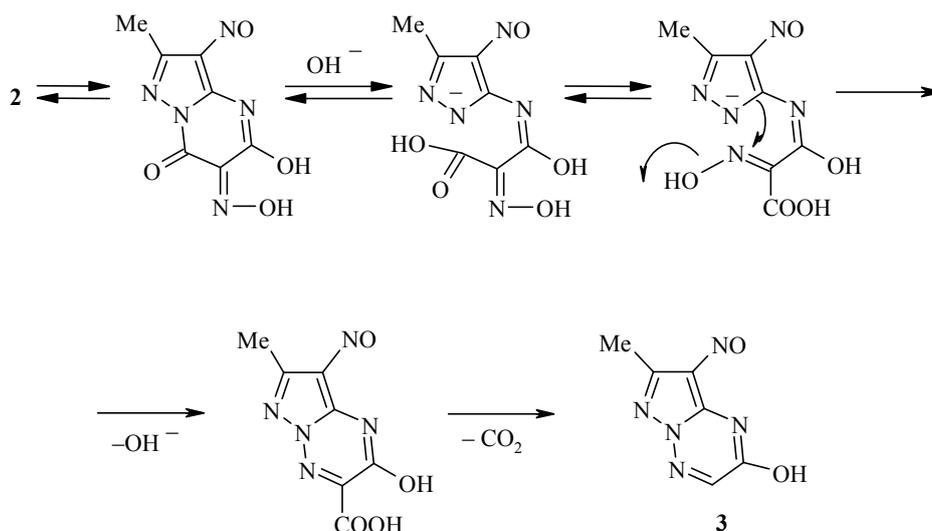
2. В соседнем, т. е. α -положении к атому углерода разрывающейся связи N–C должна находиться азотсодержащая электроноакцепторная группа;

3. Экзоциклический атом азота должен обладать частичным положительным зарядом и, следовательно, способен подвергаться нуклеофильной атаке электроноизбыточной группой.

Синтез подобной модели осуществлен взаимодействием 5-амино-3-метилпиразола с диэтиловым эфиром малоновой кислоты, с последующим нитрозированием полученного 5,7-дигидрокси-2-метилпиразоло[1,5-*a*]-пиримидина (**1**) и выделением 5,7-дигидрокси-2-метил-3,6-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидина (**2**).



При кипячении нитрозопроизводного **2** в спиртовом растворе гидроксида калия было выделено вещество, которому на основании спектра ЯМР ^1H , а также масс-спектра была приписана структура продукта ожидаемой C–N-перегруппировки – 5-гидрокси-2-метил-3-нитрозопиразоло[1,5-*b*][1,2,4]триазина (**3**). Схема рециклизации включает атаку нуклеофильной частицы по положению 7, раскрытие пиридинового кольца, последующую циклизацию, с участием, расположенного в α -положении внециклического атома азота нитрозогруппы и далее декарбоксилирование.



Отмеченная перегруппировка является первым примером изомеризационной C–N-рециклизации азинов, сопровождающейся увеличением числа атомов азота в гетероцикле.

Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Varian Mercury 300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 , стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре МК-1321 с прямым введением образца в ионный источник и при энергии ионизации 70 эВ, температуре 303 К. ТСХ проводилась на пластинках Silufol UV-254, проявление парами иода и реактивом Эрлиха.

5,7-Дигидрокси-2-метил-3,6-динитрозопиразоло[1,5-*a*]пиримидин (2). К суспензии 0.8 г (5 ммоль) 5,7-дигидрокси-2-метилпиразоло[1,5-*a*]пиримидина (**1**) в 5 мл воды при 90 °С постепенно добавляют раствор 1.04 г (15 ммоль) нитрита натрия в 3 мл воды. Подкисляют разбавленным раствором уксусной кислоты до рН 4.0–4.5 и перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают. Получают 0.5 г (51%) соединения **2**, т. пл. 325–330 °С; R_f 0.6 (бензол–ацетон, 2 : 1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.31 (3H, с, CH_3); 12.55 и 12.91 (2H, оба уш. с, 5-ОН и 7-ОН). Найдено, %: С 37.89; Н 2.15; N 31.55. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: С 37.68; Н 2.26; N 31.38.

Перегруппировка 5,7-дигидрокси-2-метил-3,6-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидина (2) в 5-гидрокси-2-метил-3-нитропиразоло[1,5-*b*][1,2,4]триазин (3). К раствору 0.4 г (10 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл этанола, прибавляют 0.45 г (2 ммоль) соединения 2 (красноватый раствор) и нагревают 2 ч на водяной бане. После частичного удаления растворителя образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют разбавленным раствором HCl до pH 3–4. Образовавшиеся кирпично-красные кристаллы отфильтровывают на водяной бане и промывают водой. Получают 0.24 г (67%) соединения 3, т. пл. 308–310 °C; R_f 0.35 (бензол–ацетон, 2:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.59 (3H, с, CH₃); 7.63 (1H, с, H-6); 11.53 (1H, уш. с, 5-OH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 179 [M^+] (3), 149 [$\text{M}^+ - \text{NO}$] (16), 134 (35), 109 (7), 108 (6), 43 (100). Найдено, %: C 39.95; H 2.70; N 39.25. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 40.23; H 2.81; N 39.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов, *ХГС*, 417 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 347 (1978)].
2. A. N. Kost, R. S. Sagitullin, S. P. Gromov, *Tetrahedron*, **37**, 3423 (1978).
3. Г. П. Шкиль, Р. С. Сагитуллин, Д. Муценице, В. Лусис, *ХГС*, 848 (1990). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **26**, 709 (1990)].
4. В. И. Теренин, Т. А. Афанасьева, А. Н. Курц, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 851 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 673 (1991)].
5. В. И. Теренин, Е. В. Кабанов, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 763 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 597 (1991)].
6. R. S. Sagitullin, A. N. Kost, G. G. Danagulyan, *Tetrahedron Lett.*, 4135 (1978).
7. В. И. Теренин, А. С. Иванов, *ХГС*, 1551 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1300 (2005)].
8. В. И. Теренин, А. С. Иванов, *ХГС*, 296 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 265 (2005)].
9. S. P. Gromov, A. N. Kost, *Heterocycles*, **38**, 1127 (1994).
10. Г. Г. Данагулян, *ХГС*, 1445 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1205 (2005)].
11. В. И. Теренин, М. В. Галкин, Е. В. Кабанова, А. С. Иванов, *ХГС*, 1569 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 1271 (2010)].
12. D. J. Brown, *Mechanisms of Molecular Migrations*, J. Wiley, New York, 1968, Vol. 1, 209.
13. D. J. Brown, J. S. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1276 (1963).
14. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Г. Г. Данагулян, *ХГС*, 706 (1976). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **12**, 594 (1976)].
15. E. S. H. El Ashry, N. Rashed, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **72**, 127 (1998).
16. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Г. Г. Данагулян, *ХГС*, 1400 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 1139 (1978)].
17. G. G. Danagulyan, L. G. Sahakyan, A. R. Katritzky, S. N. Denisenko, *Heterocycles*, **53**, 419 (2000).
18. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, А. Р. Катрицкий, С. Н. Денисенко, *ХГС*, 1572 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 1375 (1999)].
19. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 351 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 323 (2001)].
20. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, *ХГС*, 395 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 320 (2004)].
21. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, *ХГС*, 1735 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1529 (2003)].

22. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, *Хим. журн. Армении*, **58**, 70 (2005).
23. R. S. Vardanyan, V. J. Hruby, G. G. Danagulyan, A. D. Mkrтчyan, *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 557 (2005).
24. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 569 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 485 (2005)].
25. Г. Г. Данагулян, А. П. Бояхчян, В. Г. Киракосян, *ХГС*, 946 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 768 (2010)].

**Г. Г. Данагулян^{а, б*}, А. П. Бояхчян^б, А. К. Туманян^б,
А. Г. Данагулян^б, В. Г. Киракосян^а**

^аГОУ ВПО Российско-Армянский
(Славянский) университет,
ул. О. Эмина, 123, Ереван 0051, Республика Армения
e-mail: gdanag@email.com

Поступило 17.02.2011

^бИнститут органической химии
НТЦ ОФХ НАН Республики Армения,
Ереван 0014, Республика Армения