

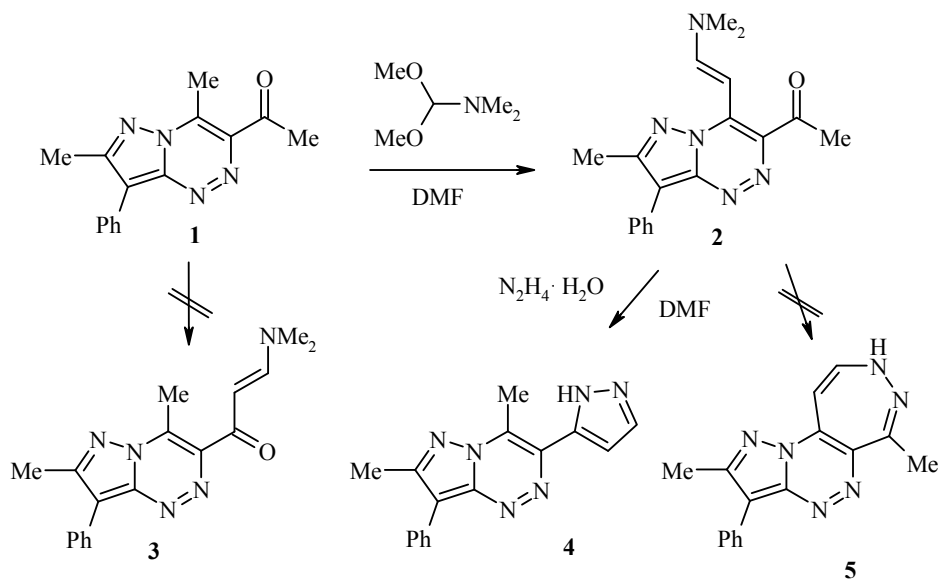
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ANRORC ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНА С УЧАСТИЕМ БОКОВОЙ ЦЕПИ

Ключевые слова: гидразин, диметилацеталь ДМФА, енамины, пиразоло[5,1-с]-[1,2,4]триазины, аминотиленирование, ANRORC перегруппировка, региоселективность.

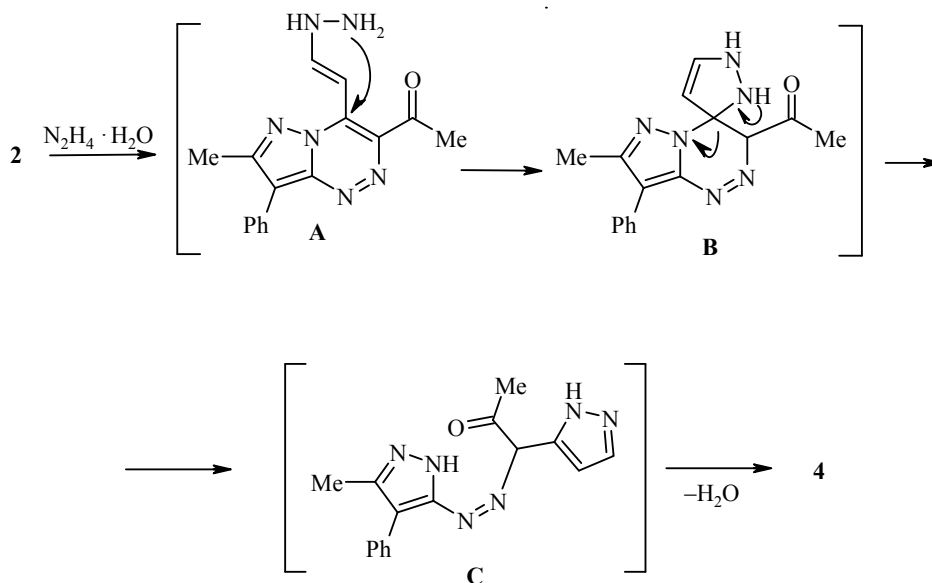
Нуклеофильные перегруппировки аннелированных азинов с участием атомов боковой цепи изучены мало [1–3]. В литературе отсутствуют примеры 1,3-экзокольцевого СС обмена [2], протекающего по механизму ANRORC в *as*-триазиновом цикле. Продолжая исследования в области химии азолоазинов [4–6], мы впервые обнаружили факт подобной перегруппировки в системе пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина.

Нами установлено, что конденсация диметилацеталля ДМФА с пиразолотриазином **1**, содержащим две активных группы Me, приводит исключительно к енамину **2**. Второй возможный региоизомер **3** не образуется. Структура соединения **2** доказана данными РСА, которые будут опубликованы в полной статье.

В результате реакции продукта аминотиленирования **2** с гидразингидратом неожиданно было получено пиразолилпроизводное **4**, а не трициклический диазепин **5**.



Несмотря на то, что нам не удалось зафиксировать интермедиаты этой реакции, очевидно, что она протекает согласно механизму ANRORC. Первоначально образующийся в процессе переаминирования енгидразин **A** замыкается в спиропиразолин **B** в результате нуклеофильной атаки по электронодефицитному положению триазина. Последующая рециклизация шестичленного фрагмента через интермедиат **C** приводит к продукту перегруппировки.



Спектральные характеристики пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина **4** хорошо согласуются с предложенной структурой и весьма близки к таковым 2-дезааналогов, строение которых подтверждено данными рентгеноструктурного исследования [7].

Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре Bruker AC-300 (300 МГц) в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проводили на приборе Carlo Erba NA 1500.

1-{4-[(E)-2-(Диметиламиновинил)]-7-метил-8-фенилпиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазин-3-ил}этанон (2). Смесь 2.7 г (1.0 ммоль) пиразолотриазина **1** [6], 15 мл ДМФА и 1.4 г (1.2 ммоль) диметилацеталя ДМФА нагревают 10 мин при 120 °С. Реакционную массу охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают 2-пропанолом. Выход 2.7 г (85%), т. пл. 211–213 °С (из диметилацетамида), оранжевые иглы. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.64 (3H, с, 7- CH_3); 2.75 (3H, с, $N(CH_3)_2$); 3.09 (3H, с, $N(CH_3)_2$); 3.35 (3H, с, $COCH_3$); 7.13 (1H, д, $^3J = 18.0$, H этилен); 7.35 (1H, т, $J = 7.4$, C_6H_5); 7.50 (2H, т, $J = 7.4$, C_6H_5); 7.87 (2H, д, $J = 7.7$, C_6H_5); 9.79 (1H, д, $^3J = 18.0$, H этилен). Найдено, %: С 67.47; Н 5.85; N 21.70. $C_{18}H_{19}N_5O$. Вычислено, %: С 67.27; Н 5.96; N 21.79.

4,7-Диметил-8-фенил-3-(1H-пиразол-5-ил)пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин (4). Смесь 1.6 г (0.5 ммоль) соединения **2**, 0.5 мл (1.0 ммоль) гидразингидрата и 15 мл ДМФА кипятят 30 мин. Выпавший при охлаждении продукт отфильтровывают и промывают 2-пропанолом. Выход 1.1 г (76%), т. пл. 237–239 °С (из 2-пропанола), жёлтые пластины. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.70 (3H, с, 7- CH_3); 3.15 (3H, с, 4- CH_3); 7.03 (1H, д, $^3J = 2.2$, H пиразол); 7.40 (1H, т, $J = 7.4$, C_6H_5); 7.55 (2H, т, $J = 7.4$, C_6H_5); 7.89 (2H, д, $J = 7.6$, C_6H_5); 7.94 (1H, д, $^3J = 2.2$, H пиразол); 13.24 (1H, с, NH). Найдено, %: С 66.30; Н 4.76; N 28.92. $C_{16}H_{14}N_6$. Вычислено, %: С 66.19; Н 4.86; N 28.95.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. А. Майборода, Е. В. Бабаев, *ХГС*, 1445 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 1251 (1995)].
2. Н. С. van der Plas, in: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Acad. Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, 1999, vol. 74.
3. Е. С. Н. El Ashry, Y. El Kilany, N. Rashed, H. Assafir, in: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Acad. Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, 1999, vol. 75, p. 79.
4. В. В. Диденко, Х. С. Шихалиев, И. В. Леденёва, *ХГС*, 307 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 248 (2009)].
5. Х. С. Шихалиев, В. В. Диденко, В. А. Воронкова, Д. В. Крыльский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1008 (2009).
6. В. В. Диденко, В. А. Воронкова, Х. С. Шихалиев, *ЖОрХ*, **45**, 223 (2009).
7. S. Chimichi, B. Cosimelli, F. Bruni, S. Selleri, A. Costanzo, G. Guerrini, G. Valle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1657 (1994).

**В. В. Диденко, И. В. Леденёва, А. С. Шестаков,
Х. С. Шихалиев***

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

Поступило 30.03.2010