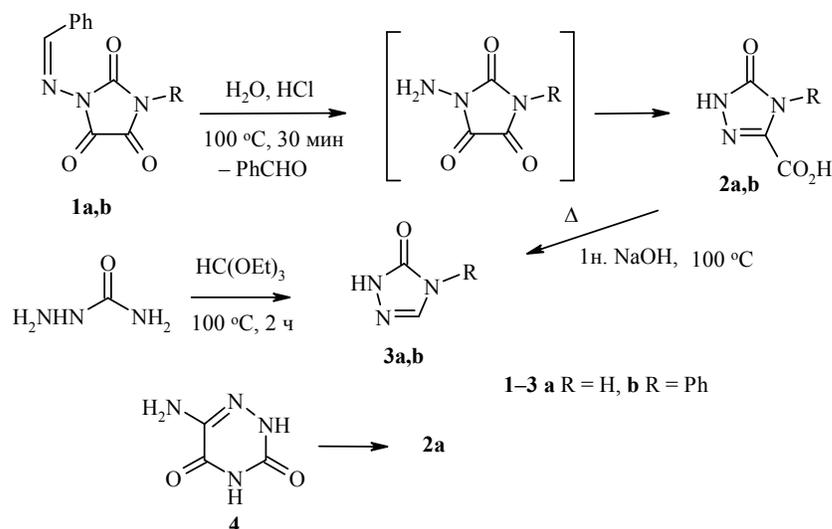


**ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРОИЗВОДНЫХ
1-АМИНОИМИДАЗОЛИДИН-2,4,5-ТРИОНА
В 5-ОКСО-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-КАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ**

Ключевые слова: имидазолидин-2,4,5-трион, 1,2,4-триазол-3-он, перегруппировка.

Мы обнаружили, что при кипячении соединения **1a** в водной суспензии в присутствии соляной кислоты и отгонке выделяющегося альдегида с паром образуется 5-оксо-1,2,4-триазол-3-карбоновая кислота **2a** с выходом 70%. Кислота **2a** получена нами также из 6-амино-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-3,5-диона (**4**) по описанному в литературе методу [1].



Превращение соединения **1a** в **2a** включает неописанную в литературе перегруппировку 1-аминоимидазолидин-2,4,5-триона в 5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-3-карбоновую кислоту. Кислота **2a** может быть эффективно использована для синтеза новых производных 1,2,4-триазола, среди которых обнаружены вещества с широким спектром биологической активности [2, 3].

При нагревании кислоты **2a** до температуры плавления происходит её декарбоксилирование с образованием 1,2,4-триазол-5-она **3a**. Интересно отметить, что N-фенилимидазолон **1b** при кипячении в разбавленной соляной кислоте сразу даёт продукт декарбоксилирования промежуточно образующейся кислоты **2b** – 4-фенил-1,2,4-триазол **3b**. Его строение подтверждено заведомой реакцией семикарбазида с ортомуравьиным эфиром [4].

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C измерены на приборе Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Varian MAT 311A, ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ с прямым вводом образца в ионный источник.

Синтез 3-(R-бензилиденамино)имидазолидин-2,4,5-трионов **1a,b** осуществлён по методу описанному в [3].

5-Оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-3-карбоновая кислота (2a). Суспензию 0.088 мг (0.4 ммоль) соединения **1a** в 10 мл воды и 1 мл конц. HCl кипятят с отгонкой воды и бензальдегида в виде азеотропа до полного растворения осадка (25–30 мин). Реакционную массу концентрируют в вакууме. Осадок отфильтровывают. Выход 0.035 мг (67%). Т. пл. 234–235 °С (разл.) (т. пл. 235–237 °С [1]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 13.50 (1H, уш. с, OH); 11.92 (2H, с, (NH)₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 158.1 (COOH); 155.0 (C-3); 138.9 (C-5). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 129 [M]⁺ (21), 85 [M-CO₂]⁺ (100). Найдено, %: C 27.5; H 2.5; N 32.9. C₃H₃N₃O₃. Вычислено, %: C 27.9; H 2.3; N 32.5.

Соединение 2b получают из соединения **1b**.

2,4-Дигидро-1,2,4-триазол-3-он (3a). Нагревают 3–5 мин при 235–240 °С 0.129 г (1.0 ммоль) соединения **2a**. Охлаждают, получают 0.052 г (63%) соединения **3a**. Т. пл. 234–235 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 11.18 (1H, уш. с, NH); 7.50 (1H, с, H-5). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 85 [M]⁺ (52). Найдено, %: C 28.0; H 3.6; N 49.3. C₂H₃N₃O. Вычислено, %: C 28.2; H 3.5; N 49.4.

Фенил-1Н-1,2,4-триазол-5-он (3b) получают из соединения **1b**. Выход 35%. Т. пл. 179–181 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 11.88 (1H, с, NH); 8.28 (1H, д, J = 1.5, H-5); 7.68 (2H, д, J = 8.3, HAr); 7.46 (2H, т, J = 7.9, HAr); 7.31 (1H, т, J = 7.5, HAr). Масс-спектр (ЭУ), m/z (I_{отн.}, %): 119 [M]⁺ (21), 119 [M-OCN]⁺ (21).

Найдено, %: С 59.2; Н 4.2; N 25.8. С₈Н₇N₃O. Вычислено, %: С 59.6; Н 4.3; N 26.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-00376а и 08-03-92208а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. J. Schwan, T. J. Sanford, R. L. White, N. J. Miles, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 199 (1979).
2. A. D. M. Curtis, N. Jennings, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katrizky (Ed.), et al, Elsevier, Amsterdam, 2008, vol. 5, p. 159.
3. P. R. Schmitzer, P. R. Graupner, E. L. Chapin, S. C. Fields, J. R. Gilbert, J. A. Gray, C. L. Peacock, B. C. Gerwick, *J. Nat. Prod.*, **63**, 777 (2000).
4. N. Shao, C. Wang, X. Huang, D. Xiao, A. Palani, R. Aslanian, N. Y Shih, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6743 (2006).

**Ю. А. Розин, Н. А. Беляев, В. А. Бакулев,*
Й. Лебан^а, Ю. А. Азев**

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: bakulev@mail.ustu.ru

Поступило 27.09.2010

^аAm Klopferspitz, 19a,
82152 Planegg-Martinsried,
Germany

ХГС. – 2010. – № 12. – С. 1896