

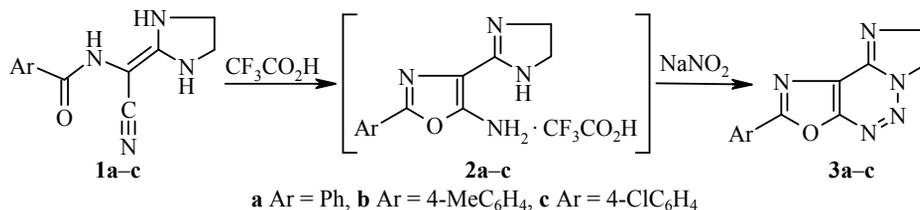
СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 7,8-ДИГИДРОИМИДАЗО[1,2-*c*][1,3]ОКСАЗОЛО- [4,5-*e*][1,2,3]ТРИАЗИНА

Ключевые слова: 2-(ароиламиноцианометил)имидазолидины, 7,8-дигидроимидазо[1,2-*c*][1,3]оксазоло[4,5-*e*][1,2,3]триазин, циклизация.

Ранее на основе 2-(ароиламиноцианометил)имидазолидинов **1a–c** [1] были синтезированы новые гетероциклические системы 7,8-дигидроимидазо[1,2-*c*][1,3]оксазоло[4,5-*e*]пиримидина [1], 7,8-дигидроимидазо[1,2-*c*][1,3]тиазоло[4,5-*e*]пиримидина [2] и 4,5,7,8-тетрагидроимидазо[1,2-*c*][1,3]-тиазоло[4,5-*e*][1,3,2]диазафосфинина [3].

Мы предлагаем использовать соединения **1a–c** в синтезе ещё одной новой конденсированной гетероциклической системы, в которой к 1,2,3-триазиновому кольцу аннелирован оксазольный и имидазолиновый фрагменты. Для этого 2-(ароиламиноцианометил)имидазолидины **1a–c** сначала выдерживают в течение 1 ч в трифторуксусной кислоте, а затем реакционную смесь обрабатывают избытком NaNO_2 и получают 2-арил-7,8-дигидроимидазо[1,2-*c*][1,3]оксазоло[4,5-*e*][1,2,3]триазины **3a–c** с выходами 54–61%. Формирование соединений **3a–c** происходит, по-видимому, через промежуточные производные 5-амино-1,3-оксазола **2a–c**, которые вступают в реакцию диазотирования.

Состав и строение полученных соединений **3a–c** подтверждено элементным анализом, хромато-масс-спектрометрией, а также ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопией.



Таким образом, в результате последовательной обработки 2-(ароиламиноцианометил)имидазолидинов трифторуксусной кислотой и нитритом натрия нами были получены представители новой 7,8-дигидроимидазо[1,2-*c*][1,3]оксазоло[4,5-*e*][1,2,3]триазиновой системы.

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker Avance DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Хромато-масс-спектры записаны на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1100. Параметры хромато-масс анализа: колонка Zorbax SB-C18 1.8 мкм 4.6×15 мм, растворители А) MeCN–H₂O, 95:5, 0.1% CF₃COOH, Б) 0.1% водная CF₃COOH; поток элюента 3 мл/мин; объём впрыскивания 1 мкл; УФ детекторы 215, 254, 285 нм; ХИ при атмосферном давлении. Элементный анализ проведён в аналитической лаборатории Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины. Температуры плавления определены на приборе Fisher-Johns.

Синтез соединений 3a–c (общая методика). Растворяют 1 ммоль одного из соединений **1a–c** в 10 мл трифторуксусной кислоты, смесь выдерживают при 15 °С в течение 1 ч, затем прибавляют 0.35 г (5 ммоль) NaNO₂ и перемешивают в течение 20 мин при 15 °С. Отгоняют в вакууме трифторуксусную кислоту, остаток растворяют в 3 мл метанола, разбавляют 50 мл воды, подщелачивают 10% раствором NaOH до pH ~8. Выпавший осадок отфильтровывают и соединения **3a–c** очищают переосаждением из смеси ДМФА–вода, 1:2.

2-Фенил-7,8-дигидроимидазо[1,2-с][1,3]оксазоло[4,5-е][1,2,3]триазин (3a). Выход 0.15 г (61%). Жёлтый порошок. Т. пл. 211–212 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1709, 1602, 1549, 1481, 1431, 1299, 1241, 1198. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 4.03 (2H, т, $J = 8.7$, CH₂); 4.49 (2H, т, $J = 8.7$, CH₂); 7.56–7.74 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.06–8.24 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 49.5; 52.5; 121.1; 125.5; 127.7; 130.0; 133.1; 146.9; 157.0; 161.8. Масс-спектр, m/z : 240.2 [M+H]⁺. Найдено, %: C 60.18; H 3.78; N 29.31. C₁₂H₉N₅O. Вычислено, %: C 60.25; H 3.79; N 29.27.

2-(4-Метилфенил)-7,8-дигидроимидазо[1,2-с][1,3]оксазоло[4,5-е][1,2,3]триазин (3b). Выход 0.14 г (55%). Жёлтый порошок. Т. пл. 250–251 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1704, 1609, 1552, 1496, 1431, 1296, 1249, 1206. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 2.43 (3H, с, CH₃); 4.02 (2H, т, $J = 9.6$, CH₂); 4.50 (2H, т, $J = 9.6$, CH₂); 7.45 (2H, д, $J = 7.5$, H Ar); 8.04 (2H, д, $J = 7.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 21.7; 49.5; 52.5; 121.1; 122.8; 127.7; 130.6; 143.6; 146.9; 160.0; 161.8. Масс-спектр, m/z : 254.3 [M+H]⁺. Найдено, %: C 61.54; H 4.41; N 27.59. C₁₃H₁₁N₅O. Вычислено, %: C 61.65; H 4.38; N 27.65.

2-(4-Хлорфенил)-7,8-дигидроимидазо[1,2-с][1,3]оксазоло[4,5-е][1,2,3]триазин (3c). Выход 0.15 г (54%). Жёлтый порошок. Т. пл. 280–281 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1706, 1597, 1546, 1482, 1432, 1297, 1242, 1207. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 4.03 (2H, т, $J = 8.9$, CH₂); 4.51 (2H, т, $J = 8.9$, CH₂); 7.71 (2H, д, $J = 7.6$, H Ar); 8.15 (2H, д, $J = 7.6$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CF₃COOD), δ , м. д.: 44.1; 51.7; 119.2; 120.5; 130.0; 130.1; 143.5; 149.9; 160.8; 168.6. Масс-спектр, m/z : 274.7 [M+H]⁺. Найдено, %: C 52.48; H 2.99; Cl 12.90; N 25.51. C₁₂H₈ClN₅O. Вычислено, %: C 52.66; H 2.95; Cl 12.75; N 25.59.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. П. Козаченко, О. В. Шаблыкин, А. Н. Чернега, В. С. Броварец, ХГС, 1384 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1116 (2010).]
2. А. П. Козаченко, О. В. Шаблыкин, А. Н. Василенко, А. Н. Чернега, В. С. Броварец, ХГС, 613 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 507 (2011).]
3. А. Р. Kozachenko, О. V. Shablykin, V. S. Brovarets, A. A. Gakh, E. B. Rusanov, *Heteroat. Chem.*, **21**, 492 (2010).

А. О. Гуренко, О. В. Шаблыкин, А. П. Козаченко, В. С. Броварец*

Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины,
ул. Мурманская, 1, Киев 02660, Украина
e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua

Поступило 27.04.2012