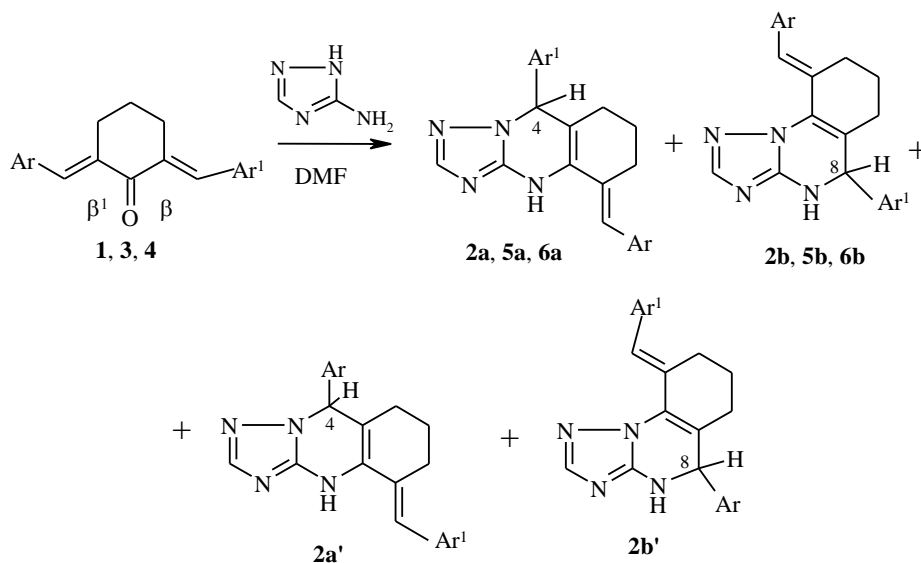


**ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
ДИЕНОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА
С 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ.
ОБРАЗОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ОКТАГИДРОТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ**

Ключевые слова: 3-амино-1,2,4-триазол, изомерные октагидротриазолохина-золины, кросс-сопряженные диеноновые производные циклогексана.

Для построения конденсированных азотсодержащих гетероциклических систем широко используют реакции циклоконденсации кросс-сопряженных диеноновых производных циклоалканов [1]. Примером является получение дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов, аннелированных карбоциклами, циклоконденсацией дибензилиденциклоалканонов (диенонов) с 3-амино-1,2,4-триазолом [2]. Диеноны указанного типа несимметричного строения в этой реакции ранее не изучались и их использование требует решения вопросов регионаправленности азациклизации. Нами впервые изучено взаимодействие с 3-амино-1,2,4-триазолом диенонового производного циклогексана **1**, содержащего в периферических заместителях бензольный и тиофеновый циклы. Реакция осуществлялась при нагревании эквимольных количеств реагентов в ДМФА. Методами ЯМР ^1H и ^{13}C , HSQC, NOESY установлено, что при этом образуются ранее неизвестные октагидротриазолохиназолины с линейным (**2a,a'**) и ангулярным (**2b,b'**) сочленением колец и различным положением заместителей. В спектре ЯМР ^1H смеси изомеров присутствуют четыре синглета протонов NH, два интенсивных синглета протонов Н-4 (соединения **2a,a'**), два синглета протонов Н-8 меньшей интенсивности (соединения **2b,b'**).



1, 2a,b,a',b' Ar = 2-тиенил, Ar¹ = Ph; **3, 5a,b** Ar = Ar¹ = Ph; **4, 6a,b** Ar = Ar¹ = 2-тиенил

Для отнесения сигналов в спектрах нами проведена реакция с 3-амино-1,2,4-триазолом симметричных диенонов: 2,6-дибензилиденциклогексана (3), описанная ранее [2], и 2,6-дифенилиденциклогексана (4) (ранее неопианная). При этом в спектре ЯМР ^1H продуктов реакции, наряду с интенсивным сигналом протона Н-4 (5.79 м. д.) для известной линейной системы 8-бензилиден-4-фенил-3а,4,5,6,7,8,9,9а-октагидро-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолина (**5a**), впервые обнаружен сигнал меньшей интенсивности протона Н-8 (5.64 м. д.) ангулярной формы **b**.

Аналогичная закономерность наблюдалась и для тиенилсодержащего диенона **4** (Н-4 6.13, Н-8 5.60 м. д.). Отсутствие взаимодействия протона Н-4 (соединение **5a**) и винильного протона (соединение

5b) с протоном триазольного цикла (по спектрам NOESY) определило положение атомов азота в триазольном цикле соединений **5**.

Образование изомеров можно объяснить первичной нуклеофильной атакой группы NH₂ реагента по атому углерода карбонильной функции (региоизомеры **a,a'**) либо по β,β'-атомам углерода субстратов (регио-изомеры **b,b'**) с последующей азациклизацией.

Таким образом, нами впервые спектрально зарегистрировано образование, наряду с линейной **a** (мажорный продукт), ангулярной формы **b**, а также установлена способность к азациклизации по альтернативным направлениям при взаимодействии несимметричных диеноновых производных циклогексана с 3-амино-1,2,4-триазолом.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C, HSQC, NOESY получали на спектрометре Varian-400 (400 и 100 МГц для ЯМР ¹H и ¹³C соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт TMC. Ход реакции и чистоту образующихся веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент гексан–этилацетат–хлороформ, 2:2:1.

8-Тиенилиден-4-фенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хи-назолин (2a), 8-бензилиден-4-тиенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хиназолин (2a'), 4-тиенилиден-8-фенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хиназолин (2b), 4-бензилиден-8-тиенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хиназолин (2b'). Раствор 0.15 г (2 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола, 0.55 г (2 ммоль) 2-тиенилиден-6-бензилиденциклогексана (**1**) в 0.5 мл ДМФА кипятят 2 ч, охлаждают, заливают дистиллированной водой и фильтруют, сушат 1 ч при 125 °С. Выход 0.48 г (69%). Светло-желтые кристаллы, т. пл. 232–234 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.44, 9.54, 9.95, 10.02 (1H, с, NH); 5.81, 6.13 (1H, с, H-4); 5.66, 5.86 (1H, с, H-8); 2.08–2.33 (2H, м, H-5); 1.64–2.04 (2H, м, H-6); 2.36–3.03 (2H, м, H-7); 7.51 (1H, с, H-2); 6.90–8.52 (8H, м, H Ar). Найдено, %: С 69.34; Н 5.63; N 15.97. C₂₀H₁₈N₄S. Вычислено, %: С 69.36; Н 5.20; N 16.18.

8-Бензилиден-4-фенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хи-назолин (5a), 4-бензилиден-8-фенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хиназолин (5b) синтезируют аналогично. Выход 82%, т. пл. 228–230 °С (из ДМФА) [2]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.39, 9.00 (1H, с, NH); 5.79 (1H, с, H-4); 5.64 (1H, с, H-8); 1.91–2.08 (2H, м, H-5); 1.59–1.74 (2H, м, H-6); 2.08–2.78 (2H, м, H-7); 7.41 (1H, с, H-2); 6.98–7.57 (10H, м, H Ar). Найдено, %: С 77.43; Н 5.60; N 16.77. C₂₂H₂₀N₄. Вычислено, %: С 77.65; Н 5.88; N 16.47.

8-Тиенилиден-4-тиенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хи-назолин (6a), 4-тиенилиден-8-тиенил-3a,4,5,6,7,8,9,9a-октагидро[1,2,4]триазоло[3,4-b]хиназолин (6b) получают аналогично. Выход 68%, т. пл. 189–191 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.51, 9.39 (1H, с, NH); 6.13 (1H, с, H-4); 5.60 (1H, с, H-8); 2.09–2.13 (2H, м, H-5); 1.78–1.98 (2H, м, H-6); 2.72–3.01 (2H, м, H-7); 7.50 (1H, с, H-2); 6.88–7.61 (6H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 59.1 (C-4); 64.8 (C-8); 26.5 (C-5); 22.2 (C-6); 27.5 (C-7); 149.5 (C-2); 155.7 (C-9a); 135.8, 127.1, 128.9, 130.8 (C-2,3,4,5 тиенилметилевого заместителя); 139.8, 126.8, 127.0, 119.3 (C-2,3,4,5 тиенильного заместителя); 109.3 (C-4a); 148.9 (C-7a). HSQC спектр, м. д./м. д.: 6.13/59.1 (H-4/C-4); 5.60/64.8 (H-8/C-8); 2.11/26.5 (H-5/C-5); 1.81/22.1, 1.94/22.1 (H-6/C-6); 2.75/27.5 (H-7/C-7); 7.50/149.5 (H/C-5 триазольного цикла). Найдено, %: С 64.22; Н 5.44; N 15.52. C₁₈H₁₆N₄S₂. Вычислено, %: С 61.36; Н 4.55; N 15.91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. З. Вацадзе, А. Г. Голиков, А. П. Кривенько, Н. В. Зык, *Успехи химии*, **77**, 707 (2008).
2. С. М. Десенко, Х. Эстрада, В. Д. Орлов, О. А. Пономарев, *ХГС*, 105 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 88 (1991)].

И. Э. Варшаломидзе*, А. Г. Голиков, А. П. Кривенько

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410012, Россия
e-mail: vie21@mail.ru

Поступило 09.06.2009