

Н. Н. Колос, В. Д. Орлов, Б. В. Папонов, О. В. Шишкин,
С. В. Баумер, Н. А. Квашницкая

СТАБИЛЬНЫЕ СОЛИ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНИЯ

Циклоконденсацией 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола с 1,3-диарил-2,3-дибромпропанами синтезированы соли 2,3-диамино-5,7-диарил-1,2,4-триазоло-[1,5-*a*]пиримидиния, изучены их строение и химические свойства.

В продолжение исследований реакционной способности гетероциклических *o*-диаминов, содержащих гидразинную аминогруппу [1], изучена реакция 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола (I) с 1,3-диарил-2,3-дибромпропанами (IIа—к). Условия взаимодействия: кипячение эквимолекулярных количеств этих веществ в метаноле в присутствии триэтиламина (N-метилморфолина); при этом выделены кристаллические вещества IIIа—к, обладающие ярко-желтой либо оранжевой окраской.

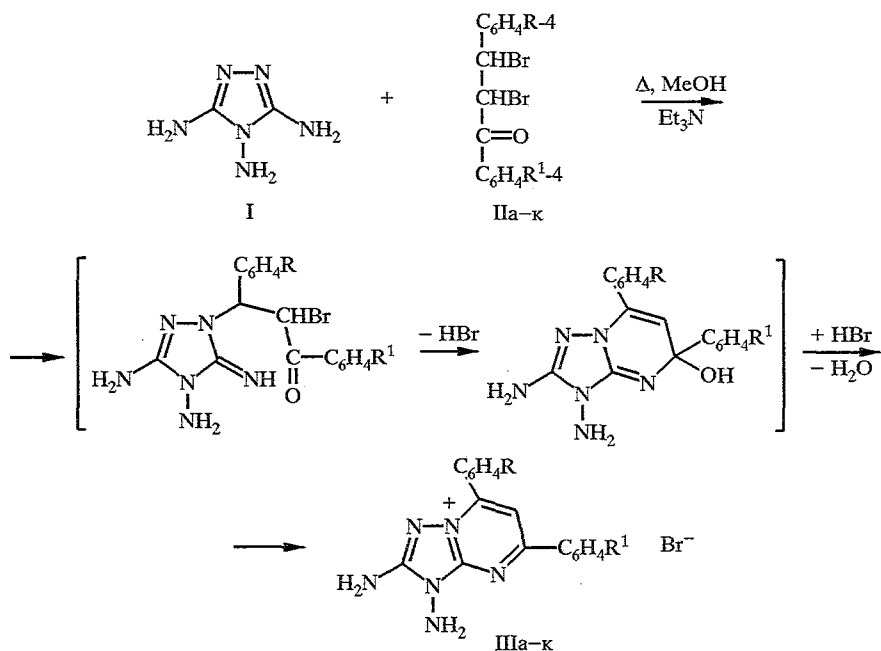
Ранее было показано [2], что реакция триамина I с халконами сопровождается отщеплением молекулы аммиака с образованием производных 2-амино-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина. В то же время кетоны типа II в реакциях с гетероциклическими диаминами могут образовывать аннелированные 1,5-дiazепины [2, 3].

Судя по их характеристикам, соединения IIIа—к не могут быть отнесены ни к одной из упомянутых выше структур. Так, в их спектрах ПМР (см. экспериментальную часть) наблюдается два синглета, каждый из которых по интенсивности соответствует двум протонам; оба сигнала исчезают при добавлении дейтерометанола, что свидетельствует о сохранении в молекулах соединений IIIа—к двух аминогрупп. В обсуждаемых спектрах наблюдаются также квартеты ароматических *o*-протонов, смещенные в область слабых полей, и мультиплет ароматических протонов. В ИК спектрах обнаружены интенсивные полосы поглощения в области $1630\text{--}1537\text{ см}^{-1}$, чувствительные к электронному характеру заместителя R, а также несколько полос в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям аминогрупп (табл. 1). Электронные спектры поглощения соединений IIIа—к характеризуются наличием 3...4 интенсивных полос, мало чувствительных к природе заместителей R и R¹; наиболее длинноволновая полоса поглощения лежит в области 430...466 нм, т. е. значительно глубже, чем в спектрах описанных в работе [2] триазолопиримидинов. Масс-спектры соединений IIIа, в, д с m/z ($[M]^+-Br$) 303, 338, и 348 и их фрагментация не соответствуют фрагментации diaзепиновых систем. Таким образом, полученные спектральные данные не позволяют однозначно установить структуру молекул IIIа—к. Поэтому был осуществлен рентгеноструктурный анализ молекулы IIIд, который показал, что это соединение является бромидом 2,3-диамино-7-(*o*-нитрофенил)-5-фенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиния; длины связей и валентные углы молекулы IIIд приведены в табл. 2 и 3.

В кристалле соль IIIд существует в виде сольвата с ДМФА состава 1 : 1 (рисунок). Длины связей в триазолопиримидиновом фрагменте в значительной степени выравнены, что указывает на делокализацию электронной плотности. Атом азота N₍₅₎ имеет плоско-тригональную координацию, а длина связи C₍₁₎—N₍₅₎ 1,36 Å свидетельствует о сильной конъюгационных взаимодействиях между π -системой бицикла и неподеленной электронной парой аминогруппы. Гидразинная аминогруппа выведена из сопряжения за счет поворота вокруг связи N₍₄₎—N₍₆₎ и имеет пирамидальное

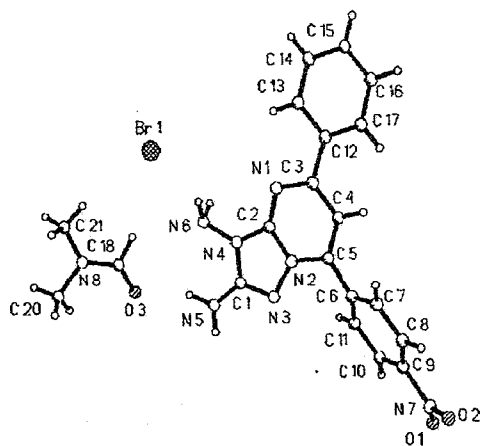
Физико-химические характеристики соединений Ша—к

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, % N	T _{пл.} , °C	Электронные спектры			ИК спектр, ν , см ⁻¹		Выход, %
				поглощения	флуоресценции		C=N	NH ₂	
				λ_{max} , нм ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$)	λ_{max} , нм	ϕ_f			
Ша	C ₁₇ H ₁₅ BrN ₆ · H ₂ O	<u>21,0</u> 20,9	238...240	243(18,9) 315(7,3) 429(16,1)	521	0,59	1638	3404 3450	53
Шб	C ₁₈ H ₁₇ BrN ₆ O · H ₂ O	<u>19,5</u> 19,6	269...270	242(20,4) 326(7,0) 430(14,5)	520	0,21	1630	3200 3303 3416	56
Шв	C ₁₇ H ₁₄ BrClN ₆ · H ₂ O	<u>19,3</u> 19,3	243...244	243(29,8) 318(10,3) 433(15,9)	525	0,61	1655	3267 3307 3367	55
Шг	C ₁₇ H ₁₄ Br ₂ N ₆ · H ₂ O	<u>17,5</u> 17,6	239...240	247пл 316(8,1) 433(18,0)	535	0,73	1648	3334 3380 3480	53
Шд	C ₁₇ H ₁₄ BrN ₇ O ₂ · H ₂ O	<u>18,6</u> 18,5	228...230	250(16,5) 274(15,2) 316(10,2) 455(8,3)	—	—	1657	3300 3330 3436	60
Ше	C ₁₈ H ₁₇ BrN ₆ · H ₂ O	<u>20,2</u> 20,3	237...239	235(20,8) 322(7,9) 425(13,7)	520	0,59	1640	3253 3315 3383	54
Шж	C ₁₈ H ₁₇ BrN ₆ O · H ₂ O	<u>19,5</u> 19,4	265...266	238(19,2) 324(8,1) 429(14,6)	517	0,62	1640	3273 3319 3390	57
Ша	C ₁₇ H ₁₄ BrN ₇ O ₂ · H ₂ O	<u>18,4</u> 18,4	241...243	270(14,7) 330(8,9) 466(10,5)	—	—	1630	3347 3347 3447	54
Ши	C ₁₇ H ₁₃ BrCl ₂ N ₆ · H ₂ O	<u>17,9</u> 17,8	270...271	247(21,8) 322(8,4) 437(13,6)	530	0,15	1638	3295 3395 3472	52
Шк	C ₁₇ H ₁₃ Br ₃ N ₆ · H ₂ O	<u>15,0</u> 15,1	221...222	252(19,0) 320(12,3) 439(16,5)	540	0,17	1637	3298 3386 3434	56



II, III a, e—z R = H, б R = OCH₃, в, и R = Cl, г, к R = Br, д R = NO₂, а—д R¹ = H, e R¹ = CH₃,
 ж R¹ = OCH₃, з R¹ = NO₂, и R¹ = Cl, к R¹ = Br

строение. Угол между плоскостью бицикла и линией, проведенной через атомы водорода при N(6), равен 78°. На отсутствие сопряжения между гидразинной аминогруппой и триазолопиримидиновым фрагментом указывает длина связи N(4)—N(6) 1,423(9) Å. Такая ориентация аминогруппы стабилизирована также аттрактивным взаимодействием N(6)...H(5в) (расстояние 2,56 Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов [4] 2,66 Å). Фенильный заместитель при C(3) находится в плоскости бицикла (торсионный угол N(1)—C(3)—C(12)—C(13) 2°) несмотря на укороченные внутримолекулярные контакты H(13A)...N(1) 2,43 Å, H(17A)...H(4A) 2,07 Å (2,32 Å). Заместитель при атоме C(5) повернут относительно триазолопиримидинового фрагмента на 41° (торсионный угол C(4)—C(5)—C(6)—C(7)), вероятно, вследствие отталкивания между атомами H(11A)—N(3) (расстояние



Структура соединения IIIд

Длины связей (Å) в соединении IIIд

Связь	d	Связь	d
O(1)—N(7)	1,211(10)	C(6)—C(11)	1,422(11)
O(2)—N(7)	1,214(11)	C(7)—C(8)	1,382(12)
N(1)—C(2)	1,313(11)	C(8)—C(9)	1,389(12)
N(1)—C(3)	1,363(11)	C(9)—C(10)	1,400(13)
N(2)—C(2)	1,379(11)	C(10)—C(11)	1,403(12)
N(2)—C(5)	1,386(11)	C(12)—C(17)	1,392(13)
N(2)—N(3)	1,393(9)	C(12)—C(13)	1,432(12)
N(3)—C(1)	1,346(11)	C(13)—C(14)	1,392(13)
N(4)—C(2)	1,375(11)	C(14)—C(15)	1,384(13)
N(4)—C(1)	1,391(10)	C(15)—C(16)	1,385(13)
N(4)—N(6)	1,423(9)	C(16)—C(17)	1,389(12)
N(5)—C(1)	1,356(11)	O(3)—C(18)	1,227(11)
N(7)—C(9)	1,495(12)	N(8)—C(18)	1,322(11)
C(3)—C(4)	1,410(11)	N(8)—C(21)	1,441(11)
C(3)—C(12)	1,508(12)	N(8)—C(20)	1,475(12)
C(4)—C(5)	1,395(11)		
C(5)—C(6)	1,504(12)		
C(6)—C(7)	1,409(12)		

2,59 Å). Нитрогруппа почти копланарна плоскости ароматического кольца. Торсионный угол O(2)—N(7)—C(9)—C(8) равен 9°.

Неводородные атомы сольватной молекулы ДМФА лежат в одной плоскости, несмотря на упорядоченный внутримолекулярный контакт N(18)...N(21C) 2,21 Å.

В кристалле органический катион, анион Br⁻ и молекулы ДМФА образуют трехмерную сетку за счет межмолекулярных водородных связей N(5B)...O(3) (H...O 2,00 Å, N—H...O 162°), N(6C)...Br(1) (H...Br 2,60 Å, N—H...Br 150°), N(5A)...O(3') (1 - x, 2 - y, -z) (H...O 1,99 Å, N—H...O 164°) N(6B)...Br(1') (-x, 2 - y, -z) (H...Br 2,63 Å, N—H...Br 163°) и упорядоченных межмолекулярных контактов N(7A)...Br(1') (-x, 3 - y, -z) 3,09 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 3,13 Å [4]), N(10A)...Br(1') (0,5 + x, 2,5 - y, -0,5 + z) 3,07 Å, N(17A)...Br(1') (-x, 3 - y, -z) 2,92°.

Полная аналогия в условиях синтеза и спектральных свойствах соединений IIIд и IIIа—г,е—к позволяет предположить идентичность их строения.

Образование солей триазолопиримидиния IIIа—к происходит в результате алкилирования триамина I соответствующим α-бромкетонем, образующимся при элиминировании HBr от молекул IIа—к [2, 5], с последующими дегидробромированием и дегидратацией. Таким образом, диамин I в реакции с кетонами IIа—к ведет себя как типичный 1,3-динуклеофил.

Приведенную схему синтеза подтверждает образование перхлората IIIд' в реакции триамина I с 4-нитро-α-бромхалконом в присутствии каталитических добавок HClO₄; сильная кислота существенно ускоряет процесс дегидратации и перхлорат IIIд' образуется в течение 0,5 ч.

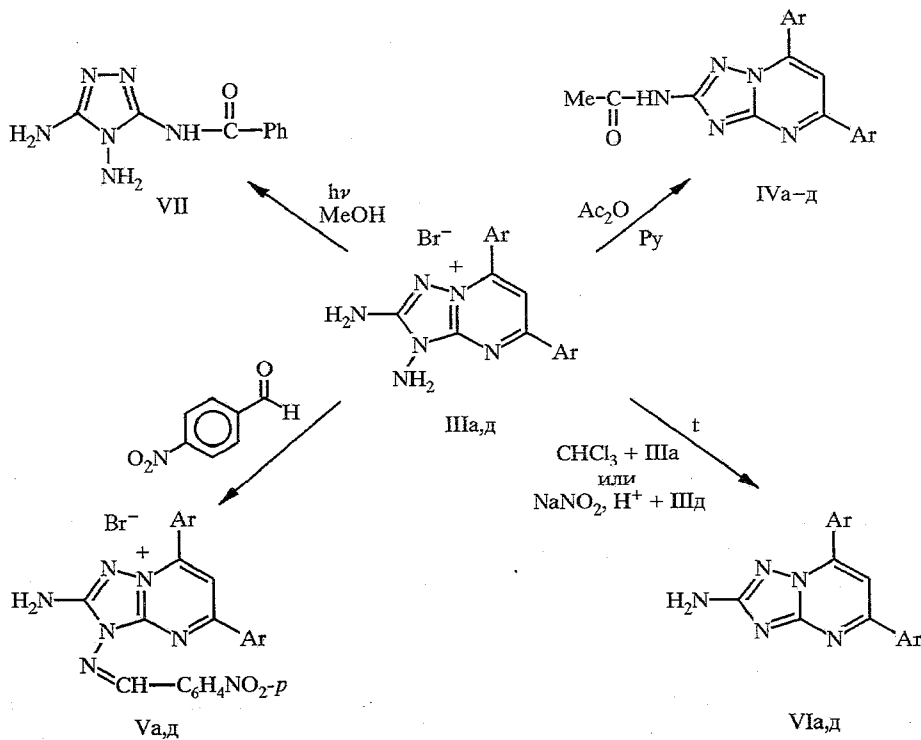
Соединения IIIа—к выпадают из реакционной смеси в виде сольватов, включающих одну молекулу воды; при перекристаллизации из ДМФА происходит их пересольватация, сопровождающаяся гипсохромным эффектом (Δλ = 60 нм).

Химические свойства солей IIIа—к изучены на примере соединений IIIа,д. Так, ацилирование солей IIIа,д уксусным ангидридом в пиридине

Валентные углы (град.) в соединении IIIд

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—N(1)—C(3)	112,9(9)	C(4)—C(5)—C(6)	125,4(10)
C(2)—N(2)—C(5)	118,5(8)	C(7)—C(6)—C(11)	119,4(9)
C(2)—N(2)—N(3)	114,4(8)	C(7)—C(6)—C(5)	119,5(9)
C(5)—N(2)—N(3)	127,0(8)	C(11)—C(6)—C(5)	121,0(9)
C(1)—N(3)—N(2)	101,6(7)	C(8)—C(7)—C(6)	120,7(9)
C(2)—N(4)—C(1)	108,0(8)	C(7)—C(8)—C(9)	119,0(10)
C(2)—N(4)—N(6)	130,5(8)	C(8)—C(9)—C(10)	122,8(9)
C(1)—N(4)—N(6)	121,5(8)	C(8)—C(9)—N(7)	119,0(11)
O(1)—N(7)—O(2)	125,9(11)	C(10)—C(9)—N(7)	118,2(10)
O(1)—N(7)—C(9)	117,7(11)	C(9)—C(10)—C(11)	118,1(9)
O(2)—N(7)—C(9)	116,3(11)	C(10)—C(11)—C(6)	120,1(9)
N(3)—C(1)—N(5)	125,9(9)	C(17)—C(12)—C(13)	118,3(9)
N(3)—C(1)—N(4)	112,5(8)	C(17)—C(12)—C(3)	123,3(10)
N(5)—C(1)—N(4)	121,5(9)	C(13)—C(12)—C(3)	118,4(9)
N(1)—C(2)—N(4)	127,5(10)	C(14)—C(13)—C(12)	118,9(10)
N(1)—C(2)—N(2)	129,0(10)	C(15)—C(14)—C(13)	122,4(11)
N(4)—C(2)—N(2)	103,4(9)	C(14)—C(15)—C(16)	118,0(11)
N(1)—C(3)—C(4)	123,2(9)	C(15)—C(16)—C(17)	121,7(11)
N(1)—C(3)—C(12)	115,9(10)	C(16)—C(17)—C(12)	120,7(10)
C(4)—C(3)—C(12)	120,9(10)	C(18)—N(8)—C(21)	122,6(10)
C(5)—C(4)—C(3)	120,8(9)	C(18)—N(8)—C(20)	120,1(9)
N(2)—C(5)—C(4)	115,6(9)	C(21)—N(8)—C(20)	117,2(10)
N(2)—C(5)—C(6)	119,0(9)	O(3)—C(18)—N(8)	127,9(10)

приводит к моноацетильным производным IVа,д с потерей гидразинной аминогруппы. При взаимодействии солей IIIа,д с *n*-нитробензальдегидом получены *n*-нитробензилиденпроизводные Va,д.



Спектральные характеристики соединения IIIa в растворителях разной полярности

Растворитель	$\nu_{\text{погл.}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{фл.}} \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu, \text{ см}^{-1}$
Диоксан	20040	18760	1280
Ацетон	20440	18940	1500
Ацетонитрил	21300	19080	2220
Метанол	23680	19100	4580
Вода	24940	19820	5120

Нагревание соли IIIa в хлороформе приводит к образованию продукта VIa, в спектре ПМР которого (ДМСО- D_6) наблюдается сигнал первичной аминогруппы с $\delta = 6,42$ м. д., квартеты *o*-протонов с химическими сдвигами 8,48 и 8,25 м. д. соответственно, а также мультиплет ароматических протонов в области 7,60...7,78 м. д. Синглет с химическим сдвигом 8,07 м. д. принадлежит C—H протону пиримидинового цикла, смещенному в область слабых полей под влиянием арильных радикалов. В масс-спектре соединения VIa наблюдается пик молекулярного иона с m/z 287. Процессы фрагментации под действием электронного удара включают образование ионов с m/z 247, 232, 204, 205. Ионы с m/z 232, 247 образуются в результате термоллиза, о чем свидетельствует масс-фрагментограмма. На основании полученных данных продукту VIa приписана структура 2-амино-5,7-дифенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина. Он идентифицирован также путем сравнения с соединением, полученным по методике [6]. На примере соединения IIIд показано, что потеря гидразинной аминогруппы наблюдается и при попытке получения солей диазония; при этом был выделен триазоло[1,5-*a*]пиримидин VIд. Пример такого элиминирования описан для N-амино-2-тионазолов [7].

Все соли IIIa—к оказались достаточно стабильными при хранении их спиртовых растворов в темноте, причем стабильность дополнительно возрастает при наличии нитрофенильного радикала в положении 5 бицикла. В то же время замечено, что на солнечном свете соединения IIIa, в претерпевают быструю фотодеструкцию с образованием соединения VII. В спектре ПМР соединения VII проявляются синглеты аминогрупп с химическими сдвигами 5,44, 5,55 м. д., а также сигналы ароматических протонов: 8,13...8,20 (2H, кв, *o*-протоны) и 7,42...7,46 м. д. (3H, м). В масс-спектре проявляется пик молекулярного иона с m/z 218. В ИК спектре (табл. KBr) наблюдаются полосы поглощения при 1668 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 3243 , 3350 см^{-1} (N—H связи). Все экспериментальные данные свидетельствуют о фотолизе с образованием 3,4-диамино-5-(N-бензоил)-1,2,4-триазола. В фильтрате в следовых количествах содержится бензойная кислота. При облучении спиртового раствора соединения IIIд фотодеструкция не наблюдалась.

Аминогруппы в солях IIIa—к проявляют низкую нуклеофильность и даже в жестких условиях не реагируют с фенацилбромидами и халконами.

Синтезированные соединения IIIa—и обладают интенсивной желто-зеленой флуоресценцией в полярных растворителях. Сопоставление флуоресцентных характеристик показывает, что влияние на флуоресценцию заместителей в положениях 5 и 7 бицикла невелико. Для соединения IIIд измерены спектры поглощения и флуоресценции в растворителях различной природы. Обращает на себя внимание существенный рост стоксова сдвига при переходе от неполярного апротонного растворителя (диоксан) к полярному протонному (вода) (табл. 4), что свидетельствует о росте полярности молекул IIIa при переходе в возбужденное состояние.

Координаты ($E \times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($E^2 \times 10^3$) неводородных атомов в соединении Шд

Атом	x	y	z	$U(eq)$
Br(1)	209(1)	10954(1)	1387(1)	65(1)
O(1)	5050(7)	17584(8)	-2853(4)	83(3)
O(2)	4894(9)	19133(10)	-2161(5)	111(4)
N(1)	-23(7)	13294(9)	-583(4)	33(2)
N(2)	1850(7)	13671(8)	-940(4)	33(2)
N(3)	2943(7)	13049(8)	-923(4)	42(2)
N(4)	1688(7)	11856(8)	-431(4)	38(2)
N(5)	3622(7)	10962(9)	-454(4)	58(2)
N(6)	1366(6)	10765(8)	-77(4)	50(2)
N(7)	4691(8)	18042(11)	-2386(5)	57(3)
C(1)	2807(9)	11939(11)	-597(5)	35(3)
C(2)	1054(10)	12966(10)	-658(5)	34(3)
C(3)	-359(9)	14507(11)	-824(5)	37(3)
C(4)	391(9)	15330(9)	-1106(4)	36(3)
C(5)	1521(9)	14912(11)	-1178(5)	39(3)
C(6)	2387(8)	15699(9)	-1477(5)	31(3)
C(7)	2536(9)	17034(10)	-1325(5)	48(3)
C(8)	3285(9)	17792(10)	-1617(5)	49(3)
C(9)	3878(8)	17223(12)	-2071(5)	40(3)
C(10)	3739(8)	15910(12)	-2255(4)	40(3)
C(11)	2996(9)	15137(10)	-1948(5)	44(3)
C(12)	-1607(9)	14930(11)	-779(5)	35(3)
C(13)	-2343(9)	14036(11)	-509(4)	45(3)
C(14)	-3498(10)	14415(13)	-467(5)	61(4)
C(15)	-3953(10)	15636(15)	-665(6)	64(4)
C(16)	-3229(10)	16493(11)	-922(5)	52(3)
C(17)	-2073(9)	16156(11)	-976(5)	51(3)
O(3)	3960(6)	9036(8)	638(4)	70(2)
N(8)	3648(8)	8381(8)	1661(5)	51(3)
C(18)	3363(9)	8971(11)	1071(7)	50(3)
C(20)	4826(10)	7736(11)	1875(6)	80(4)
C(21)	2885(10)	8420(12)	2140(6)	94(5)

Флуоресценция соединений типа Ш характеризуется достаточно высокими квантовыми выходами (табл. 1); существенное понижение квантового выхода наблюдалось лишь для соединений, содержащих тяжелые атомы (соединения Ши,к).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы молекулы Шд ($C_{17}H_{14}N_7O_2^+ Br^- \cdot C_3H_7NO$) моноклинные. При 20 °C $a = 11,389(5)$, $b = 10,277(4)$, $c = 20,371(6)$ Å, $\beta = 102,60(3)^\circ$, $V = 2327(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,431$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1155 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,034$) измерены на автоматическом дифрактометре Siemens РЗ/РС (MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Учет поглощения проводился прямым интегрированием по кристаллу ($T_{\text{min}} = 0,7944$, $T_{\text{max}} = 0,9497$).

Структура расфигурована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [8]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по

модели «наездника» с фиксированным $U_{\text{изо}} = n U_{\text{еф}}$ неводородного атома, связанного с данным атомом водорода ($n = 1,5$ для метильных групп и $1,2$ для остальных атомов водорода). Уточнение по R^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 1115 отражениям проведено до $wR_2 = 0,090$ ($R_1 = 0,039$ по 1028 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,02$). Координаты неводородных атомов приведены в табл. 5.

ИК спектры сняты на спектрометре IR-75 в таблетках KBr, электронные спектры поглощения — на приборе Spereord UV-vis в метаноле при концентрации веществ $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектры флуоресценции измерены на спектрофлуориметре Hitachi F-4010 в метаноле (при расчете квантового выхода в качестве эталона использовали раствор бисульфата хирина в 1 н. H_2SO_4), спектры ПМР — на приборе Varian VXR-200 Gemini в $DMCO-D_6$, внутренний стандарт TMC. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MAT 4651P в стандартных условиях. Масс-спектр соединения Шд измерен также в глицерине на приборе МИ 1201-Э. Контроль за чистотой полученных продуктов осуществлен с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе метанол — хлороформ (1 : 10).

Бромид 2,3-диамино-5,7-дифенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиния (Ша). Смесь 1,84 г (5 ммоль) кетона Ша, 0,6 г (5 ммоль) триамина I, 1 мл триэтиламина кипятят в 70 мл метанола 2 ч, при этом появляется интенсивно-зеленая люминесценция. После упаривания 2/3 объема растворителя выпадает 0,75 г (53%) соли Ша, которую кристаллизуют из смеси (1 : 10) хлороформ — метанол. Спектр ПМР: 5,95 (2H, с, C—NH₂); 7,30 (2H, с, N—NH₂); 7,38...7,44 (7H, м, аром. CH); 8,02...8,05 (2H, д, аром. CH); 8,76...8,79 м. д. (2H, д, аром. CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 (100), 286 (45), 205 (12), 200 (52), 199 (36), 103 (80), 102 (73).

Аналогично, исходя из дибромидов Пб—к, получают соединения Пб—к. Характеристики соединений Ша—к приведены в табл. 1, данные ПМР и масс-спектров для некоторых из них см. ниже.

Соединение Шв. Спектр ПМР: 6,03 (2H, с, C—NH₂); 7,38 (2H, с, N—NH₂); 7,42...7,47 (5H, м, аром. CH); 8,12...8,14 (2H, д, аром. CH); 8,75...8,77 м. д. (2H, д, аром. CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 (22), 336 (80), 301 (10), 281 (5), 266 (8), 137 (12), 129 (8), 103 (18).

Соединение Шд. Спектр ПМР: 6,44 (2H, с, C—NH₂); 7,68...7,70 (3H, м, аром. CH); 8,17 (2H, с, N—NH₂); 8,42...8,50 м. д. (7H, м, аром. CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348 ([M⁺]-Br) (в глицерине); масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): пик молекулярного иона отсутствует, 332 (28), 331 (7), 283 (5), 244 (6), 190 (10), 188 (10), 161 (49), 160 (100), 158 (51), 82 (60), 81 (80), 80 (70), 79 (92).

Соединение Шд (солюват с ДМФА). Спектр ПМР: 2,74 (3H, с, ДМФА); 2,89 (3H, с, ДМФА); 6,44 (2H, с, C—NH₂); 7,68...7,71 (3H, м, аром. CH); 8,07 (1H, с, ДМФА); 8,12 (2H, с, N—NH₂); 8,42...8,57 м. д. (7H, м, аром. CH).

Соединение Ше. Спектр ПМР (CD_3OD): 2,38 (3H, с, CH₃); 5,20 (2H, с, C—NH₂); 6,56 (2H, с, N—NH₂); 7,23...7,26 (2H, д, аром. CH); 7,46...7,49 (3H, м, аром. CH); 7,87...7,90 (2H, д, аром. CH); 8,40...8,48 м. д. (2H, д, аром. CH).

Соединение Ши. Спектр ПМР: 6,01 (2H, с, C—NH₂); 7,34 (2H, с, N—NH₂); 7,41...7,45 (5H, м, аром. CH); 8,11...8,14 (2H, кв, аром. CH); 8,77...8,80 м. д. (2H, д, аром. CH).

Перхлорат 2,3-диамино-7-(4-нитрофенил)-5-фенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиния (Шд'). Раствор 0,25 г (2 ммоль) амина I и 1,0 г (2 ммоль) 4-нитро- α -бромхалкона в 60 мл метанола с добавкой 3 мл конц. хлорной кислоты кипятят 0,5 ч. При охлаждении выпадает 0,65 г (95%) перхлората Шд' с $T_{\text{пл}}$ 275 °C. ИК спектр: 1672 (C=N); 3405, 3343, 3285 cm^{-1} (N—H). Найдено, %: N 20,0. $C_{17}H_{14}N_7O_6Cl \cdot H_2O$. Вычислено, %: N 21,0.

2-Ацетиламино-5,7-дифенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин (IVa). Раствор 0,3 г (1 ммоль) соли Ша и 3 мл (30 ммоль) уксусного ангидрида нагревают в 8 мл пиридина 10 мин. После охлаждения реакционную массу выливают на лед и отфильтровывают 0,3 г (85%) желтых кристаллов соединения IVa с $T_{\text{пл}}$ 318...319 °C. ИК спектр: 3400 уш. (N—H), 1636 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР: 2,49 (3H, с, CH₃); 7,64...7,67 (3H, м, аром. CH); 8,43...8,55 м. д. (7H, м, аром. CH, 1H, NH). Найдено, %: N 21,2. $C_{19}H_{15}N_5O$. Вычислено, %: N 21,3.

Соединение IVд получают по аналогичной методике. $T_{\text{пл}}$ 320...321 °C. ИК спектр: 1642 (C=O), 1518, 1342 cm^{-1} (NO₂). Найдено, %: N 22,4. $C_{19}H_{14}N_6O_3$. Вычислено, %: N 22,5.

Бромид 2-амино-3-(*n*-нитробензилиденамино)-5,7-дифенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиния (Va). Смесь 0,2 г (0,66 ммоль) соли Ша и 0,1 г (0,66 ммоль) 4-нитробензальдегида кипятят в 5 мл ДМФА 40 мин. После охлаждения реакционную массу осторожно разбавляют водой и отфильтровывают 0,1 г (35%) соединения V с $T_{\text{пл}}$ 225...226 °C. ИК спектр: 3425 уш. (NH₂), 1520, 1338 cm^{-1} (NO₂). Найдено, %: N 19,1. $C_{24}H_{18}BrN_7O_2$. Вычислено, %: N 19,0.

Соединение Vд получено аналогично. Выход 40%. $T_{пл}$ 248...249 °С. Найдено, %: N 19,8. $C_{24}H_{17}BrN_8O_4$. Вычислено %: N 20,0.

2-Амино-5,7-дифенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин (VIa). Раствор 0,5 г (1,6 ммоль) соли IIIа нагревают в 20 мл смеси хлороформ—метанол, 4:1, 20 мин. После охлаждения отфильтровывают 0,33 г (77%) 2-амино-5,7-дифенил-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина (VIa) с $T_{пл}$ 233...234 °С. Лит. $T_{пл}$ 233...234 °С [6]. Найдено, %: N 24,3. $C_{17}H_{13}N_5$. Вычислено, %: N 24,4.

Соединение Vд получено в условиях diazotирования слабоосновных аминов [9]. $T_{пл}$ 271...272 °С. Выход 33%. ИК спектр: 3449, 3318 (NH_2), 1649 ($C=N$), 1510, 1340 cm^{-1} (NO_2). Найдено, %: N 25,2. $C_{17}H_{13}N_6O_2$. Вычислено, %: N 25,3.

3,4-Диамино-5-(*N*-бензоиламино)-1,2,4-триазол (VI). А. Раствор 0,3 г (1 ммоль) соли IIIа в 30 мл метанола облучают ртутной лампой в течение 10 ч, после упаривания 2/3 растворителя выпадает 0,12 г (80%) соединения VII с $T_{пл}$ 208...209 °С. ИК спектр: 3350, 3243 (NH_2); 1668 cm^{-1} ($C=O$). Найдено, %: N 38,4. $C_9H_{10}N_6O$. Вычислено, %: N 38,5.

Б. При фотооблучении 0,25 г соединения IIIв выделено 0,1 г (75%) соединения VII.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Папонов Б. В., Баумер В. Н. // ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1397.
2. Орлов В. Д., Колос Н. Н., Тузни М., Юрьева Е. Ю. Ивков С. М. // ХГС. — 1992. — № 7. — С. 947.
3. Колос Н. Н., Орлов В. Д., Юзефовская Е. Я., Яременко Ф. Г., Воробьева Н. П., Шишкин О. В., Стручков Ю. Т., Ивков С. М. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 950.
4. Зефилов Ю. В., Зоркий П. М. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 713.
5. Cromwell N. H., Badson R. D., Harris Ch. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1943. — Vol. 65. — P. 312.
6. Десенко С. М., Колос Н. Н., Тузни М., Орлов В. Д. // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 938.
7. Дябло О. В., Пожарский А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1155.
8. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.02.1994.
9. Органикум. — М.: Мир, 1992. — Т. 2. — С. 267.

Харьковский государственный университет,
Харьков 310077, Украина

Поступило в редакцию 17.04.98
После доработки 18.11.98