

СИНТЕЗ НОВЫХ ПИРАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ 1,3-ДИКЕТОНОВ И ПИРАЗОЛИЛДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

В. В. Диденко, В. А. Воронкова, Д. В. Крыльский, Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет

Реакцией азосочетания пиразолилдиазониевых солей с циклогександионами-1,3 и последующей циклоконденсацией образующихся гидразонов получены новые пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазины.

(3)5-Аминоазолы (**1**) являются бинуклеофильными реагентами, что даёт возможность широко использовать их в синтезе конденсированных азаполигетероциклических систем. Они дают относительно стабильные соли диазония **2** (схема 1), способные вступать в сочетание с СН-активными дикарбонильными соединениями, например алифатическими β-дикетонами и β-кетоксидами [1].

Тем не менее, отсутствуют работы по применению в качестве азокомпоненты циклических β-дикетонов, несмотря на их значительный синтетический потенциал.

В продолжение исследований [2] мы рассмотрели возможность использования циклогександиона-1,3 и его производных **3** для построения пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, конденсированных с различными циклическими фрагментами.

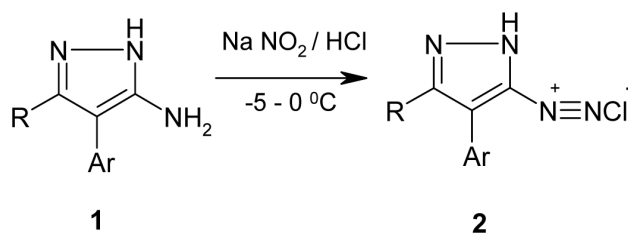


Схема 1. Ar = Ph, p-F-C₆H₄, p-Cl-C₆H₄, p-Br-C₆H₄, o-MeO-C₆H₄, p-MeO-C₆H₄; R = Me, Et, CH₂OCH₃

При сочетании циклогександионов **3** с солями пиразолилдиазония в присутствии ацетатного буфера образуются яркоокрашенные гидразоны **4** (схема 2). Циклизация **4** приводит к соответствующим 6,7,8,9-тетрагидробензо[е]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-6-онам (**5**).

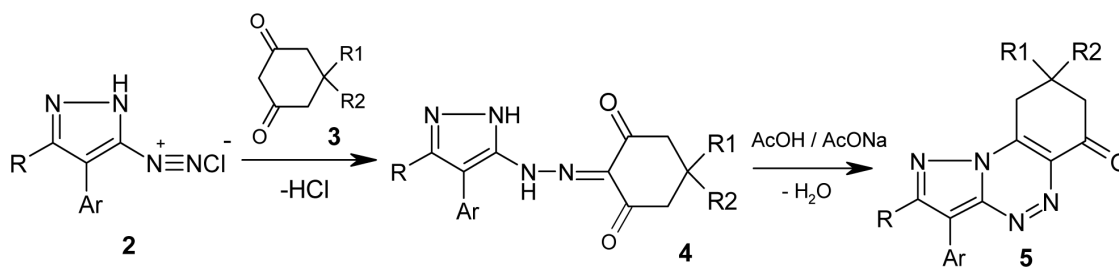


Схема 2. R1 = H, Me, Ph, p-F-C₆H₄, p-Cl-C₆H₄, o-Cl-C₆H₄, o-OH-C₆H₄, p-MeO-C₆H₄, 2,4-(MeO)2-C₆H₄; R2 = H, Me

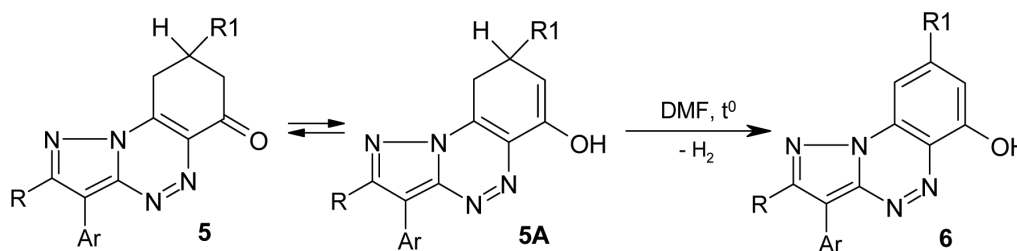


Схема 3

При кипячении в ДМФА или смеси ДМФА-ксилол, а в некоторых случаях на воздухе пиразолотриазины **5**, у которых R1 = R2 = H или R2 = H, претерпевают дегидрирование с образованием полностью ароматизированных трициклических систем – бензо[е]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-6-олов (**6**). Видимо, окисление проходит через образование енольной формы **5А** (схема 3).

Структура полученных соединений подтверждена методами ЯМР ¹H-спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray E.J., Stevens M.F.G., Tennant G., Vevers R.G.S., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I., 1976 N 14.

2. Диденко В.В., Воронкова В.А., Шихалиев Х.С., в сб. науч. тр-в Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых учёных, изд-во АГУ, 2006.