УДК 547.822.7, 547.234.1

ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-ГИДРАЗИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНОВ В РЕАКЦИИ С 2,5-НОРБОРНАДИЕНОМ[§]

© 2023 г. А. П. Криночкин^{1,2}, А. Раммохан¹, Д. С. Копчук^{1,2}, И. Л. Никонов^{1,2,*}, Е. С. Старновская^{1,2}, Э. Р. Шарафиева^{1,3}, И. С. Ковалёв¹, Г. В. Зырянов^{1,2}, академик РАН О. Н. Чупахин^{1,2}

. D. ODIPHIOD , akademik IAII O. II. Iyilax

Поступило 06.06.2022 г. После доработки 14.11.2022 г. Принято к публикации 16.11.2022 г.

Исследовано взаимодействие между 5-гидразинилзамещенными 1,2,4-триазинами и 2,5-норборнадиеном при повышенных давлении и температуре (в автоклаве), в результате чего неожиданно образуются 2-аминопиридины, а также 5-амино-1,2,4-триазины или 6-незамещенные пиридины (образование одного из двух последних продуктов зависит от природы заместителя в положении C3 триазина).

Ключевые слова: 5-гидразинил-1,2,4-триазины, реакция *аза*-Дильса—Альдера, 2,5-норборнадиен, автоклав, 2-аминопиридины

DOI: 10.31857/S268695352260026X, EDN: EVOAXA

введение

Известно, что синтез мультизамешенных пиридинов может быть эффективно выполнен в результате реакции аза-Дильса-Альдера с участием 1,2,4-триазинов [1-5], в том числе префункционализированных посредством методологии S_N^H/S_N^{ipso} [6-8]. В ряде случаев помимо ожидаемого образования пиридинового цикла из 1,2,4-триазинового протекают параллельные или конкурентные процессы, затрагивающие различные функциональные группы в составе исходного 1,2,4-триазина или его заместителей. Так, описаны примеры восстановления трихлорметильной группы в дихлорметильную [9, 10], децианирования [11], восстановления нитроароматических заместителей в анилиновые [12, 13], изомеризации фуроксанилпиридинового производного с частичным пере-

носом N-оксидного фрагмента [14], а также обра-

¹Уральский федеральный университет,

620002 Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза

им. И.Я. Постовского Уральского отделения

Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия ³Уральский государственный медицинский университет Минздрава России, 620028 Екатеринбург, Россия зования 1,2,3-триазол-замещенных пиридоиндолов в результате домино-трансформации 3-(2пиридил)-1,2,4-триазинов [15, 16].

В этой связи нам представляется целесообразным дальнейшее изучение взаимодействия различных 1,2,4-триазинов с диенофилами. В данной работе описаны результаты превращений 5-гидразинил-1,2,4-триазинов в реакции с 2,5-норборнадиеном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектами исследования в данной работе являются 3,6-дизамещенные 5-гидразинил-1,2,4триазины 1. Интерес применения этих субстратов в реакции *аза*-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном обусловлен тем, что ожидаемые продукты такого взаимодействия, а именно 2-гидразинилпиридины, широко применяются в качестве прекурсоров для построения различных гетероциклических систем, обладающих биологической активностью, в частности [1, 2, 4]триазоло[4,3*а*]пири-динов [17–19], а также 2,3-дизамещенных азаиндолов [20].

Соединения 1 были синтезированы в результате нуклеофильного *ипсо*-замещения цианогруппы на остаток гидразина в составе триазинов 2 [21] в соответствии с ранее описанным подходом [22, 23] (схема 1). Известно, что остаток гидразина, являющийся сильноэлектронодонорным заместителем, понижает реакционную способность триазинов 1 как *аза*-диенов за счет увеличе-

[§] Работа представлена в тематический выпуск "Азотсодержащие гетероциклы: синтез, реакционная способность и применение".

^{*}E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com



Схема 1

ния энергии диеновых орбиталей НСМО + 1, что предполагает применение высококипящего растворителя [6, 16, 24]. Тем не менее при последующей попытке проведения реакции аза-Дильса-Альдера соединений **1а,b** с 2,5-норборнадиеном при кипячении в о-дихлорбензоле образования желаемых продуктов 3 не наблюдалось, а из реакционной массы были выделены лишь исходные 1,2,4-триазины 1а,b. Ранее мы сообщали, что данная реакция при повышенных температуре и давлении (в автоклаве) проходила эффективно в случае невозможности ее проведения в более мягких условиях [6, 24, 25]. Подобный подход также применялся при наличии электронодонорных заместителей в составе триазинов и в ряде случаев обеспечивал сокращение времени протекания реакции и увеличение выходов продуктов [26–28].

В настоящей работе также была опробована данная методология, а именно, нагревание при 215° С в 1,2-дихлорбензоле в автоклаве в течение 10 ч. В результате мы наблюдали образование двух продуктов. Так, исходя из 5-гидразинил-6-(*n*толил)-3-фенил-1,2,4-триазина **1а** были получены: 2-аминопиридин **4а** с выходом 40%, а также продукт полного отщепления фрагмента гидразина, 5-(*n*-толил)-2-фенилпиридин **5**, с несколько меньшим выходом, составляющим 31%. Следует отметить, что в литературе описан пример получения соединения **5** исходя из соответствующего триазина посредством ретро-реакции Дильса– Альдера в сильно щелочной среде [29]. В случае взаимодействия 3-метил-6-(4-хлорфенил)-1,2,4триазина **1b** с 2,5-норборнадиеном продуктами реакции являются 2-аминопиридин **4b**, а также 5-амино-1,2,4-триазин **6**. При этом соединение **4b** было выделено с меньшим выходом (34%), по сравнению с аналогичным соединением **4a**, а выход триазина **6** составил 24%.

Структуры всех продуктов были подтверждены данными ¹Н ЯМР-спектроскопии, а также массспектрометрии и элементного анализа. В частности, спектры ¹Н ЯМР для 2-аминопиридинов **4**а,**b** и 5-аминотриазина **6** содержат характерные уширенные синглеты протонов аминогруппы в области 4.92–5.26 м. д. Спектр соединения **5** содержит сигналы протонов ABX-системы пиридинового цикла.

Наличие 5-аминозамещенного триазина **6** в составе продуктов, вероятно, обусловлено электронодонорным характером метильной группы в исходном триазине **1b**. Как следствие, по сравнению с триазином **1a**, имеющим фенильный заместитель в положении C3, соединение **1b** обладает меньшей реакционной способностью в роли *аза*-диена.

Мы предполагаем, что при взаимодействии триазина 1 с 2,5-норборнадиеном происходит отщепление молекулы аммиака, причем в случае образования продукта 5 – двукратное. Необходимо отметить, что в литературе найдены лишь единичные примеры получения производных 2-аминопиридина в результате реакции *аза*-Дильса– Альдера, где в качестве диенофила применялся 1-морфолиноциклопентен, а исходный триазин содержал аминогруппу в положении С5 и электроноакцепторную сложноэфирную группу в положении С6 [30]. Подобные превращения, сопровождающиеся разрывом связи N–N, имели место также и в случае N-замещенных фенилгидразинов, например, в ряде работ описаны реакции их восстановительного расщепления под действием хлоридов титана с выделением молекулы анилина [31, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках настоящей работы на примере взаимодействия 5-гидразинил-1,2,4триазинов с 2,5-норборнадиеном по реакции *аза*-Дильса—Альдера продемонстрирован еще один пример параллельного превращения функциональной группы. В результате были выделены 2-аминопиридины, 5-амино-1,2,4-триазины и 6-незамещенные пиридины, причем в данном случае 2-аминопиридин является основным продуктом, а образование двух других зависит от природы заместителя в положении C3 триазина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II 400 МГц или Bruker Avance 600 МГц с внутренним стандартом: тетраметилсилан. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sigma Aldrich 91835. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich (230–400 mesh). Масс-спектры регистрировали на спектрометре серии MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics, способ ионизации – электроспрей. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHN анализаторе модели РЕ 2400, серия II (Perkin Elmer, США). Исходные 5-циано-1,2,4-триазины 2а, b синтезированы в соответствии с ранее описанной методикой [21].

5-Гидразинил-1,2,4-триазины **1а,b** получены в соответствии с методикой, описанной для анало-гичных соединений [22].

Общая методика синтеза соединений 1. К 0.44 ммоль соответствующего 5-циано-1,2,4триазина 2 добавили гидразингидрат (0.083 мл, 1.70 ммоль). Реакционную смесь перемешивали без растворителя в атмосфере аргона при 150°С в течение 8 ч. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент CH_2Cl_2 , $R_f = 0.3$. Аналитические образцы получали перекристаллизацией из EtOH.

5-Гидразинил-6-(п-толил)-3-фенил-1,2,4-триазин **1а.** Выход 100 мг (0.36 ммоль, 82%). Кристаллы желтого цвета. ¹Н ЯМР (DMSO-*d*₆, 400 МГц, δ, м. д., *J*, Гц): 2.40 (с, 3H, Me), 6.14 (уш. с, 2H, NH₂), 7.17–7.21 (м, 2H, Tol), 7.48–7.57 (м, 3H, Ph), 7.84– 7.90 (м, 2H, Ph), 8.06–8.12 (м, 2H, Tol), 12.14 (уш. с, 1H, NH). ESI-MS, *m/z*: 478.14 [M + H]⁺. Найдено, %: С, 69.35; H, 5.31; N, 25.34. Вычислено для C₁₆H₁₅N₅, %: С, 69.29; H, 5.45; N, 25.25.

5-Гидразинил-З-метил-6-(4-хлорфенил)-1,2,4триазин **1b.** Выход 80 мг (0.34 ммоль, 78%). Кристаллы желтого цвета. ¹Н ЯМР (DMSO- d_6 , 400 МГц, δ , м. д., J, Гц): 2.29 (с, 3H, Me), 5.78 (уш. с, 2H, NH₂), 7.34 (д, 2H, ³J 7.6, Cl–C₆H₄), 7.94 (д, 2H, ³J 8.4, Cl–C₆H₄), 11.64 (уш. с, 1H, NH). ESI-MS, *m/z*: 235.07 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 50.88; H, 4.24; N, 29.69. Вычислено для C₁₀H₁₀ClN₅, %: C, 50.96; H, 4.28; N, 29.72.

Общая методика синтеза соединений **4**а,**b**, **5** *u* **6**. К суспензии соответствующего 1,2,4-триазина **1** (0.3 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (10 мл) добавили 2,5-норборнадиен (0.2 мл, 1.97 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве при 215°С в течение 10 ч в атмосфере аргона. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Продукты реакции выделили колоночной хроматографией (силикагель, элюент: ДХМ : EtOAc = 7 : 3).

2-Амино-3-(*п*-толил)-6-фенилпиридин **4a**. $R_f = 0.6$. Выход 31 мг (0.12 ммоль, 40%). Кристаллы оранжевого цвета. ¹Н ЯМР (CDCl₃, 600 МГц, δ , м. д., J, Гц): 2.42 (с, 3H, Me), 4.92 (уш. с, 2H, NH₂), 7.16 (д, 1H, ³J 7.6, H-5(Ру)), 7.27–7.30 (м, 2H, Tol), 7.38–7.40 (м, 3H, Tol, Ph), 7.43–7.46 (м, 3H, Ph, H-4(Ру)), 7.97–7.99 (м, 2H, Ph). ESI-MS, *m/z*: 261.14 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 83.16; H, 6.07; N, 10.77. Вычислено для C₁₈H₁₆N₂, %: C, 83.04; H, 6.19; N, 10.76.

2-Амино-6-метил-3-(4-хлорфенил)пиридин **4b**. $R_{\rm f}$ 0.7. Выход 22 мг (0.10 ммоль, 34%). Кристаллы бурого цвета. ¹Н ЯМР (CDCl₃, 600 МГц, δ , м. д., J, Гц): 2.41 (с, 3H, Me), 4.51 (уш. с, 2H, NH₂), 6.61 (д, 1H, ³J7.2, H-5(Ру)), 7.23 (д, 1H, ³J7.2, H-4(Ру)), 7.36–7.39 (м, 2H, Cl–C₆H₄), 7.40–7.42 (м, 2H, Cl–C₆H₄). ESI-MS, *m/z*: 219.07 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 66.03; H, 5.14; N, 12.63. Вычислено для C₁₂H₁₁ClN₂, %: C, 65.91; H, 5.07; N, 12.81.

5-(*п*-Толил)-2-фенилпиридин **5**. $R_{\rm f}$ = 0.8. Выход 26 мг (0.10 ммоль, 31%). Кристаллы бурого цвета. ¹Н ЯМР (CDCl₃, 600 МГц, δ , м. д., *J*, Гц): 2.43 (с, 3H, Me), 7.29–7.32 (м, 2H, Tol), 7.41–7.44 (м, 1H, Ph), 7.49–7.51 (м, 2H, Ph), 7.53–7.55 (м, 2H, Tol), 7.79 (дд, 1H, ³*J* 8.0, ⁴*J* 1.2, H-4(Py)), 7.94 (д, 1H, ³*J* 8.0, H-3(Py)), 8.04–8.06 (м, 2H, Ph), 8.93 (д, 1H, ⁴*J* 1.2, H-6(Py)). ESI-MS, *m/z*: 246.13 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 88.07; H, 6.21; N, 5.72. Вычислено для C₁₈H₁₅N, %: C, 88.13; H, 6.16; N, 5.71.

5-Амино-3-метил-6-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазин 6. $R_{\rm f} = 0.5$. Выход 16 мг (0.07 ммоль, 24%). Кристаллы коричневого цвета. ¹Н ЯМР (CDCl₃, 600 МГц, δ, м. д., *J*, Гц): 2.64 (с, 3H, Me), 5.26 (уш. с, 2H, NH₂), 7.51 (м, 2H, Cl–C₆H₄), 7.65 (м, 2H, Cl–C₆H₄). ESI-MS, *m/z*: 221.06 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 54.37; H, 4.09; N, 25.40. Вычислено для C₁₀H₉ClN₄, %: C, 54.43; H, 4.11; N, 25.39.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.И. Кодессу и сотрудникам лаборатории спектроскопии ЯМР, а также группе элементного анализа ИОС УрО РАН (г. Екатеринбург) за исследование полученных в ходе работы соединений.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-1223.2022.1.3), а также в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790132-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. V. 48. № 8. P. 1153–1176. https://doi.org/10.1007/s10593-012-1117-9
- Wang S.-W., Guo W.-S., Wen Li-R., Li M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 59218–59220. https://doi.org/10.1039/c4ra11294f
- Catozzi N., Bromley W.J., Wasnaire P., Gibson M., Taylor R.J.K. // Synlett. 2007. V. 14. P. 2217–2221. https://doi.org/10.1055/s-2007-984918
- *Pfüller O.C., Sauer J.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. № 48. P. 8821–8824. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02043-7
- Shi B., Lewis W., Campbell I.B., Moody C.J. // Org. Lett. 2009. V. 11. № 16. P. 3686–3688. https://doi.org/10.1021/ol901502u
- Savchuk M.I., Shtaitz Y.K., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V., Eltsov O.S., Pospelova T.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Chem. Heterocycl. Comp. 2019. V. 55. P. 985–988.

https://doi.org/10.1007/s10593-019-02566-7

- Kozhevnikov D.N., Kozhevnikov V.N., Prokhorov A.M., Ustinova M.M., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Aleksandrov G.G., König B. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 869–872.
 - https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.12.006
- 8. Savchuk M.I., Kopchuk D.S., Taniya O.S., Nikonov I.L., Egorov I.N., Santra S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // J. Fluoresc. 2021. V. 31. P. 1099– 1111.

https://doi.org/10.1007/s10895-021-02714-3

- Chepchugov N.V., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 3. P. 220–222. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.04.014
- 10. Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Kovalev I.S., Taniya O.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Petrov A.Yu.,

Suvorova A.I. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2280. № 1. Article 040024. https://doi.org/10.1063/5.0018034

- Kopchuk D.S., Khasanov A.F., Chepchugov N.V., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Russ. J. Org. Chem. 2017. V. 53. P. 99–102. https://doi.org/10.1134/S1070428017010183
- Kopchuk D.S., Khasanov A.F., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. № 4. P. 209–211. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.07.010
- Lorion M., Guillaumet G., Brière J.-F., Suzenet F. // Org. Lett. 2015. V. 17. № 12. P. 3154–3157. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01487
- Fershtat L.L., Larin A.A., Epishina M.A., Ovchinnikov I.V., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Makhova N.N. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 31526–31539. https://doi.org/10.1039/C6RA05110C
- Kopchuk D.S., Nikonov I.L., Zyryanov G.V., Kovalev I.S., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. V. 50. № 6. P. 907–910. https://doi.org/10.1007/s10593-014-1545-9
- Kopchuk D.S., Nikonov I.L., Khasanov A.F., Giri K., Santra S., Kovalev I.S., Nosova E.V., Gundala S., Verkatapuram P., Zyryanov G.V., Majee A., Chupakhin O.N. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. № 28. P. 5119–5135. https://doi.org/10.1039/c8ob00847g
- Bhatt A., Singh R.K., Kant R. // Heterocyclic Chem. 2019. V. 56. P. 696–701. https://doi.org/10.1002/jhet.3451
- Nakka M., Tadikonda R., Rayavarapu S., Sarakula P., Vidavalur S. // Synthesis. 2015. V. 47. P. 517–525. https://doi.org/10.1055/s-0034-1378909
- Schmidt M.A., Qian X. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 5721–5726. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.08.024
- Alekseyev R.S., Amirova S.R., Kabanova E.V., Terenin V.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. V. 50. № 9. P. 1305–1315. https://doi.org/10.1007/s10593-014-1593-1
- Chupakhin O.N., Rusinov V.L., Ulomsky E.N., Kozhevnikov D.N., Neunhoeffer H. // Mendeleev Commun. 1997. V. 7. № 2. P. 66–67. https://doi.org/10.1070/MC1997v007n02ABEH000700
- Shabunina O.V., Shtaitz Y.K., Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Santra S., Zyryanov G.V., Wang Z., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. V. 57. № 4. P. 462–466. https://doi.org/10.1007/s10593-021-02924-4
- 23. *Kozhevnikov V*. Preparation of metal-pyridine derivative complexes for use in medical imaging. Patent WO 116037 (A1). 2019.
- Shtaitz Ya.K., Savchuk M.I., Starnovskaya E.S., Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Santra S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2063. Article 040050. https://doi.org/10.1063/1.5087382
- Savchuk M.I., Starnovskaya E.S., Shtaitz Y.K., Kopchuk D.S., Nosova E.V., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 2213–2215. https://doi.org/10.1134/S1070363218100316

- 26. Kumar N.S., Shafikov M.Z., Whitwood A.C., Donnio B., Karadakov P.B., Kozhevnikov V.N., Bruce D.W. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 8215–8233. https://doi.org/10.1002/chem.201505072
- Shafikov M.Z., Kozhevnikov D.N., Bodensteiner M., Brandl F., Czerwieniec R. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7457–7476. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00704
- Krayushkin M.M., Sedishev I.P., Yarovenko V.N., Zavarzin I.V., Kotovskaya S.K., Kozhevnikov D.N., Charushin V.N. // Russ. J. Org. Chem. 2008. V. 44. № 3. P. 407–411. https://doi.org/10.1134/S1070428008030160
- 29. Wang S.-W., Guo W.-S., Wen L.-R., Li M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 59218–59220. https://doi.org/10.1039/C4RA11294F
- 30. *Taylor E.C., McDaniel K.F., Warner J.C.* // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. № 18. P. 1977–1980. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)96024-6
- Zhang Y., Tang Q., Luo M. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. P. 4977–4982. https://doi.org/10.1039/c1ob05328k
- Ren F., Zhang Y., Hu L., Luo M. // Arkivoc. 2013. V. 3. P. 165–173. https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0014.313

TRANSFORMATIONS OF 5-HYDRAZINYL-1,2,4-TRIAZINES IN THE REACTION WITH 2,5-NORBORNADIENE

A. P. Krinochkin^{*a,b*}, A. Rammohan^{*a*}, D. S. Kopchuk^{*a,b*}, I. L. Nikonov^{*a,b,#*}, E. S. Starnovskaya^{*a,b*}, E. R. Sharafieva^{*a,c*}, I. S. Kovalev^{*a*}, G. V. Zyryanov^{*a,b*}, and Academician of the RAS O. N. Chupakhin^{*a,b*}

^aUral Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation

^bI.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620219 Yekaterinburg, Russian Federation

^cUral State Medical University, Ministry of Healthcare of the Russian Federation, 620028 Yekaterinburg, Russian Federation [#]E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com

The interaction between 5-hydrazinyl-substituted 1,2,4-triazines and 2,5-norbornadiene at elevated temperature and pressure (in autoclave) have been studied. The 2-aminopyridines, 5-amino-1,2,4-triazines and 6-unsubstituted pyridines are the products of this reaction. The formation of last two products depends on the substituent at C3 position of the triazine.

Keywords: 5-hydrazinyl-1,2,4-triazines, *aza*-Diels–Alder reaction, 2,5-norbornadiene, autoclave, 2-amino-pyridines