

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,6-ДИАРИЛ-1,2,4-ТРИАЗИН-5-КАРБОНИТРИЛОВ С 2-АМИНО-4-АРИЛОКСАЗОЛАМИ В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. А. Раммохан¹, Я. К. Штайц¹, Е. Д. Ладин¹, А. П. Криночкин^{1,2}, П. А. Слепухин^{1,2},
В. В. Шарутин³, Э. Р. Шарафиева^{1,4}, Т. А. Поспелова¹, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2,*}

¹ Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002 Россия

² Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, 620219 Россия

³ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия

⁴ Уральский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения России,
Екатеринбург, 620028 Россия

*e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Поступило в редакцию 30 сентября 2022 г.

После доработки 3 ноября 2022 г.

Принято к печати 7 ноября 2022 г.

Изучено взаимодействие 3,6-диарил-1,2,4-триазин-5-карбонитрилов с 2-амино-4-арилорксазолами в отсутствие растворителя. При этом обнаружено образование двух изомерных продуктов: 3- и 4-арилзамещенных пиридинов с выходами до 20 и 27% соответственно, что отлично от результата взаимодействия 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрилов с теми же диенофилами. Таким образом, в данном случае 2-амино-4-арилорксазолы выступают в качестве синтетических аналогов арилацетиленов.

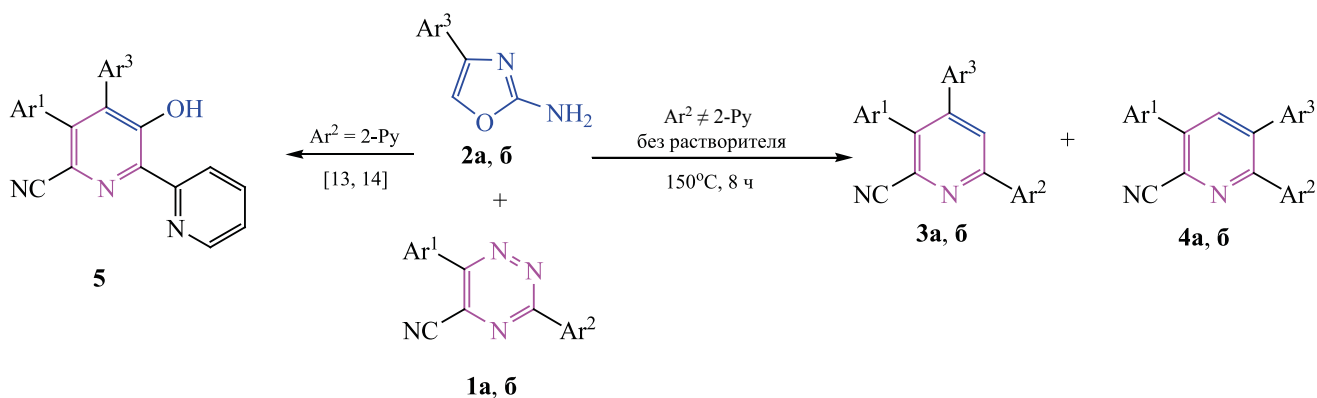
Ключевые слова: 1,2,4-триазин-5-карбонитрилы, 2-аминоорксазолы, реакция аза-Дильса–Альдера, реакции в отсутствие растворителя

DOI: 10.31857/S0044460X23020051, **EDN:** QAFXCH

Реакция аза-Дильса–Альдера в ряду 1,2,4-триазинов является одним из перспективных методов получения замещенных производных (би)пиридинов [1, 2]. Помимо широких возможностей функционализации исходных триазинов, в этом аспекте необходимо отметить возможности введения дополнительных заместителей в положения C³ и C⁴ нового пиридинового кольца с помощью различных диенофилов. Например, может быть выполнено аннелирование ароматических фрагментов в случае использования аринов [3, 4], алифатического карбоцикла при применении енаминов [5, 6], а также фрагмента 2,7-диметилорксепина [7]. Кроме

этого, новый цикл может быть аннелирован и по положениям C² и C³, например, в результате внутримолекулярных реакций аза-Дильса–Альдера 1,2,4-триазинового цикла с фрагментом ацетилена [8], а также домино-последовательности реакций аза-Михэля/аза-Дильса–Альдера между первичными и вторичными производными пропаргиламина и 3-винил-1,2,4-триазинами [9]. Введение одного [10] или двух [11] ароматических заместителей выполняется за счет взаимодействия соответственно с моно- и диарилацетиленами. Кроме этого, описано введение остатка (1,7-дикарбадодекаборан-9-ил)метила за счет применения в каче-

Схема 1.



$\text{Ar}^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (а), Ph (б); $\text{Ar}^2 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (а), 4-Tol (б); $\text{Ar}^3 = \text{Ph}$ (а), 3- BrC_6H_4 (б).

стве диенофила 9-аллил-1,7-дикарбадодекаборана [12].

Ранее нами был обнаружен новый вариант такой реакции с участием 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрилов в качестве диенов и 2-амино-4-арилоксазолов в качестве диенофилов с образованием 4-арил-3-гидрокси-2,2'-бипиридин-6-карбонитрилов [13, 14], которые представляют практический интерес своими люминесцентными свойствами [15, 16] и потенциальной биологической активностью [17, 18]. В настоящей работе, в продолжение исследования применимости 5-циано-1,2,4-триазинов в реакциях с 2-аминооксазолами, исследованы соединения **1**, содержащие в положении C³ ароматический остаток [19], что отличает их от ранее опробованных 2-пиридилзамещенных производных [13, 14].

Взаимодействие 5-циано-1,2,4-триазинов **1** и 2-аминооксазолов **2** было исследовано в условиях, аналогичных описанным ранее [13], а именно при нагревании до 150°C в отсутствие растворителя. В отличие от предыдущих результатов, в реакционной массе было зафиксировано образование не одного, а двух продуктов **3** и **4**. Их разделение было осуществлено колоночной хроматографией. В спектрах ЯМР ^1H обоих продуктов были зафиксированы сигналы протонов ароматических заместителей 1,2,4-триазина и оксазола, а также синглет в области 7.86–8.08 м. д. при отсутствии ожидаемых слабopольных сигналов протона гидроксигрупп-

пы в области 15.0–16.0 м. д. При этом, по данным масс-спектрометрии (электроспрей), оба соединения имели одинаковую молекулярную массу, на 16 атомных единиц массы меньшую, чем ожидаемые продукты, содержащие гидроксигруппу. В связи с тем, что эти данные не позволили достоверно установить структуры полученных соединений, был осуществлен рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов ключевых продуктов **3а** и **4а** (рис. 1). Данные РСА позволили идентифицировать их как 4-фенил- (**3а**) и 5-фенилзамещенные (**4а**) 3,6-диарил-2-циано-4-пиридин-5-илы.

Таким образом, в данном случае 2-амино-4-арилоксазол выступил в качестве синтетического аналога арилацетилена. Механизм обнаруженной реакции в настоящее время изучается. Вероятно, замена в структуре 5-циано-1,2,4-триазина сильноакцепторного 2-пиридилного заместителя в C³-положении на менее акцепторный ароматический остаток приводит к реализации механизма, отличного от ранее нами рассмотренного [13]. Предположительно, после присоединения оксазола при ароматизации нового пиридинового цикла имеет место элиминирование не цианамида, а мочевины. Ранее мы объясняли селективность присоединения оксазола зарядовым контролем, что было подтверждено квантово-химическими расчетами [13]. В данном случае этот фактор не действует, и происходит образование двух возможных продуктов реакции.

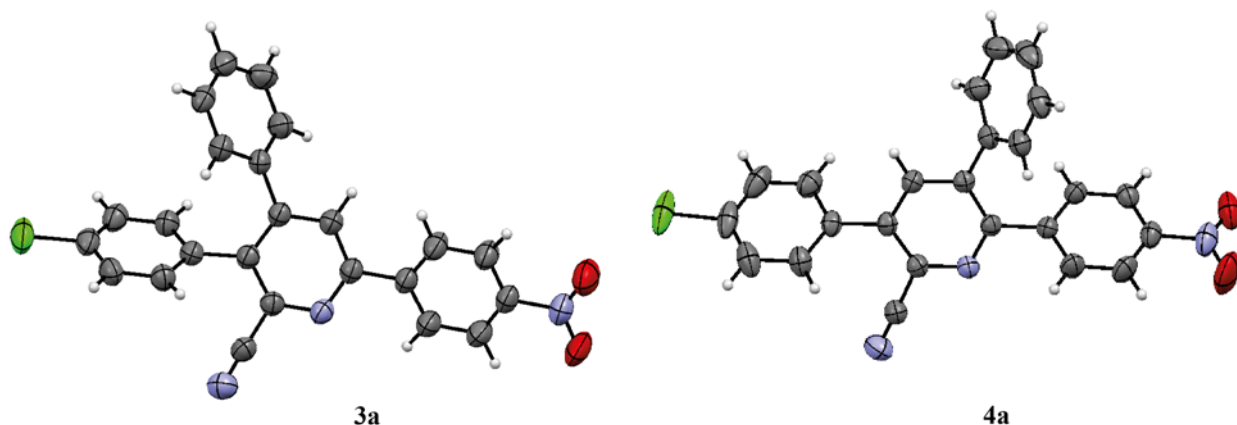


Рис. 1. Общий вид молекул соединений **3a** и **4a** в кристалле.

Суммарный выход двух изомеров составил 39–47%, причем выход 4-арилсодержащего продукта **3** оказался несколько выше по сравнению с 5-арилпиридином **4**. Следует отметить, что ранее при изучении взаимодействия 5-арил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов с различными арилацетиленами рядом авторов [5] было зафиксировано предпочтительное образование 3-арилсодержащих продуктов при незначительном количестве 4-арилсодержащего изомера, что объяснялось взаимодействием между ароматическим заместителем ацетилена и 2-пиридилльным фрагментом. Также, образование двух изомеров было ранее описано в литературе в ходе реакции 1,2,4-триазинов с енолятами (в большей степени образовывался 4-арилсодержащий изомер [20]) и енаминами (в одном из случаев, наоборот, отмечено преобладание 3-арил-изомера [6]), генерированными из ацетофенонов *in situ*. Также следует отметить, что нами не было обнаружено какого-либо влияния природы функциональной группы в составе ароматического заместителя 1,2,4-триазина в положении C³ [электронодонорный (Me) или электроакцепторный (NO₂) заместитель].

Таким образом, в ходе работы показано, что взаимодействие 3,6-диарил-1,2,4-триазин-5-карбонитрилов с 2-амино-4-ариллоксазолами в отсутствие растворителя приводит к образованию двух изомерных продуктов, а именно 3,6-диарилпиридин-2-карбонитрилов, содержащих дополнитель-

ный ароматический заместитель в положении C⁴ или C⁵, т. е. в данном случае 2-амино-4-ариллоксазолы выступают в качестве синтетических аналогов арилацетиленов. Суммарный выход продуктов достигает 47%, в составе продуктов имеет место некоторое преобладание 4-арилсодержащего изомера, т. е. замена в положении C³ триазин-5-карбонитрила 2-пиридилльного заместителя на ароматический существенно меняет характер взаимодействия с 2-амино-4-ариллоксазолами: в первом случае имеет место образование 4-арил-3-гидроксипиридин-6-карбонитрилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – SiMe₄. Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записаны на приборе MicrOTOF-Q II Bruker Daltonics. Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II PerkinElmer. Рентгеноструктурное исследование соединения **3a** проводили на оборудовании Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН с использованием автоматического дифрактометра Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK-облучение, графитовый монохроматор, ω-сканы с шагом 1°). Рентгеноструктурное исследование соединения **4a** проводили на автоматиче-

ском четырехкружном дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [22] и OLEX2 [23]. Результаты PCA депонированы в Кембридской базе структурных данных под номерами CCDC 2205109 и 2149582 соответственно.

Исходный 5-цианотриазин **1a** [19] получен по описанной для аналогичных соединений методике, 5-цианотриазин **1b** [24] получен по описанной методике. Все остальные реагенты коммерчески доступны.

3-(4-Нитрофенил)-6-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрил (1a). Выход 395 мг (1.17 ммоль, 59%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.62–7.70 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 8.11–8.18 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 8.41–8.49 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 8.78–8.84 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338.04 [$M + \text{H}$] $^+$ (100).

Общая методика синтеза бипиридинов 3 и 4. Смесь соответствующих 2-аминооксазола **2** (0.33 ммоль) и 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **1** (0.30 ммоль) нагревали без растворителя при 150°C в атмосфере аргона при перемешивании в течение 8 ч. Продукты реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – смесь *n*-гексан– CH_2Cl_2 , 1:1), R_f 0.55 (соединения **3**) и R_f 0.45 (соединения **4**). Аналитические образцы были получены дополнительной перекристаллизацией из этанола.

6-(4-Нитрофенил)-4-фенил-3-(4-хлорфенил)-пиколинонитрил (3a). Выход 33 мг (0.08 ммоль, 27%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.14–7.18 м (2H, Ph), 7.19–7.24 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.33–7.41 м (5H, Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 8.08 с (1H, H^5), 8.30–8.37 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 8.39–8.44 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412.08 [$M + \text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: C 69.89; H 3.31; N 10.01. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 69.99; H 3.43; N 10.20. Кристаллы соединения **3a** моноклинные (CCDC 2205109). Параметры элементарной ячейки при 295(2) К: пространственная группа $P12_1/c1$, a 11.1340(11) Å, b 13.3845(14) Å, c 14.2512(13) Å, β 110.917(11)°,

V 1983.8(4) Å 3 , Z 4, $d_{\text{выч}}$ 1.379 г/см 3 , $F(000)$ 848.0, μ 0.219 мм $^{-1}$. $7.89 \geq 2\theta \leq 52.30$. Количество измеренных отражений 12228, количество независимых отражений (R_{int}) 4782 (0.0475), количество отражений с $I > 2\sigma(I)$ 2568, количество уточняемых параметров 327. R_1 [$I > 2\sigma(I)$] 0.0572, wR_2 (все отражения) 0.1838, GOOF по F^2 1.030, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.210/-0.404$ e/Å 3 .

6-(4-Нитрофенил)-5-фенил-3-(4-хлорфенил)-пиколинонитрил (4a). Выход 25 мг (0.06 ммоль, 20%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.22–7.26 м (2H, Ph), 7.37–7.46 м (3H, Ph), 7.55–7.59 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.60–7.67 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 7.94 с (1H, H^4), 8.14–8.19 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412.08 [$M + \text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: C 70.12; H 3.58; N 9.98. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 69.99; H 3.43; N 10.20. Кристаллы соединения **4a** триклинные (CCDC 2149582). Параметры элементарной ячейки при 293(2) К: пространственная группа $P-1$, a 11.684(8) Å, b 12.158(11) Å, c 15.414(10) Å, α 84.56(4)°, β 69.425(19)°, γ 83.18(4)°, V 2032(3) Å 3 , Z 4, $d_{\text{выч}}$ 1.346 г/см 3 , $F(000)$ 848.0, μ 0.214 мм $^{-1}$, $6.192 \geq 2\theta \leq 57.00$. Количество измеренных отражений 112132, количество независимых отражений (R_{int}) 10287 (0.0673), количество отражений с $I > 2\sigma(I)$ 6548, количество уточняемых параметров 552. R_1 [$I > 2\sigma(I)$] 0.0494, wR_2 (все отражения) 0.1220, GOOF по F^2 1.013, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.261/-0.233$ e/Å 3 .

4-(3-Бромфенил)-6-(*n*-толил)-3-фенилпиколинонитрил (3b). Выход 30 мг (0.07 ммоль, 23%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.46 с (3H, Me), 6.98–7.03 м и 7.41–7.48 м (1H, $\text{H}^{4,6}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 7.12 д. д (1H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 3J 8.0, 8.0 Гц), 7.22–7.27 м (2H, Ph), 7.33–7.42 м (6H, H^2 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$, Ph), 7.94 с (1H, H^5), 8.01–8.07 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 21.3, 117.0, 122.5, 123.5, 126.9, 127.8, 128.6, 128.9, 129.8 (2C), 130.2, 131.5, 132.0, 133.8, 134.0, 134.2, 138.4, 139.5, 140.6, 149.1, 157.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 425.07 [$M + \text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: C 70.48; H 4.12; N 6.71. $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrN}_2$. Вычислено, %: C 70.60; H 4.03; N 6.59.

5-(3-Бромфенил)-6-(*n*-толил)-3-фенилпиколинонитрил (4b). Выход 21 мг (0.05 ммоль, 16%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.37 с (3H, Me), 7.09–7.15 м (3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.19 д. д (1H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 3J 8.0, 8.0 Гц), 7.31–7.36 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$),

7.48–7.52 м (2H, C₆H₄Br), 7.53–7.61 м (3H, Ph), 7.65–7.71 м (2H, Ph), 7.86 с (1H, H⁴). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 19.4, 115.1, 120.8, 126.2, 126.8, 127.1, 127.2, 127.6, 127.9, 128.2, 128.8, 129.4, 130.1, 132.7, 133.0, 135.6, 137.3, 137.9, 138.1, 138.7, 155.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 425.07 [*M* + H]⁺ (100). Найдено, %: С 70.73; Н 3.95; N 6.43. C₂₅H₁₇BrN₂. Вычислено, %: С 70.60; Н 4.03; N 6.59.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Штайц Ярослав Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4786-5568>

Ладин Евгений Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8918-4261>

Криночкин Алексей Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6712-1136>

Слепухин Павел Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8132-9905>

Поспелова Татьяна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4414-559X>

Копчук Дмитрий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0397-4033>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант № МК-320.2021.1.3), а также в рамках государственного задания (тема ААА-А-А19-119011790132-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прохоров А.М., Кожевников Д.Н. // ХГС. 2012. Вып. 8. С. 1237; Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. P. 1153. doi 10.1007/s10593-012-1117-9
2. Foster Radleigh A.A., Willis M.C. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 63. doi 10.1039/c2cs35316d
3. Gonsalves A.M.d. 'A.R., Pinho e Melo T.M.V.D., Gilchrist T.L. // Tetrahedron. 1992. Vol. 48. P. 6821. doi 10.1016/s0040-4020(01)89873-2
4. Gundala S., Khasanov A.F., Kopchuk D.S., Starnovskaya E.S., Shtaitz Ya.K., Krinochkin A.P., Gorbunov E.B., Zyryanov G.V., Padmavathi V., Chupakhin O.N. // Polycycl. Arom. Compd. 2022. Vol. 42. N. 5. P. 1994. doi 10.1080/10406638.2020.1823858
5. Boger D.L., Panek J.S., Meier M.M. // J. Org. Chem. 1982. Vol. 47. N. 5. P. 895. doi 10.1021/jo00344a031
6. Sainz Y.F., Raw S.A., Taylor R.J.K. // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70, N. 24. P. 10086. doi 10.1021/jo0518304
7. Dhar R., Huehnermann W., Kaempchen T., Overheu W., Seitz G. // Chem. Ber. 1983. Vol. 116. N. 1. P. 97. doi 10.1002/cber.19831160111
8. Fadel S., Hajbi Y., Khouili M., Lazar S., Suzenet F., Guillaumet G. // Beilstein J. Org. Chem. 2014. Vol. 10. P. 282. doi 10.3762/bjoc.10.24
9. Jouha J., Buttard F., Lorion M., Berthonneau C., Khouili M., Hiebel M.-A., Guillaumet G., Brière J.-F., Suzenet F. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 18. P. 4770. doi 10.1021/acs.orglett.7b02132
10. Diring S., Retailleau P., Ziessel R. // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. P. 10181. doi 10.1021/jo7019866
11. Diring S., Retailleau P., Ziessel R. // Synlett. 2007. Vol. 19. P. 3027. doi 10.1055/s-2007-990965
12. Prokhorov A.M., Slepukhin P.A., Rusinov V.L., Kalinin V.N., Kozhevnikov D.N. // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. N. 23. P. 3785. doi 10.1016/j.tetlet.2008.04.008
13. Krinochkin A.P., Reddy G.M., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Shtaitz Y.K., Khalymbadza I.A., Kovalev I.S., Kim G.A., Ganebnykh I.N., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. P. 542. doi 10.1016/j.mencom.2021.07.035
14. Раммохан А., Криночкин А.П., Копчук Д.С., Штайц Я.К., Ковалев И.С., Савчук М.И., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. // ЖОрХ. 2022. Т. 58. Вып. 2. С. 127; Rammoohan A., Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Shtaitz Ya.K., Kovalev I.S., Savchuk M.I., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Russ. J. Org. Chem. 2022. Vol. 58. N. 2. P. 175. doi 10.1134/S1070428022020026
15. Алуру Р., Криночкин А.П., Копчук Д.С., Штайц Я.К., Савчук М.И., Старновская Е.С., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. // ЖОрХ. 2022. Т. 58. Вып. 2. С. 134; Rammoohan A., Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Shtaitz Ya.K., Savchuk M.I., Starnovskaya E.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Russ. J. Org. Chem. 2022. Vol. 58. N 2. P. 180. doi 10.1134/S1070428022020038
16. Borowicz P., Grabowska A., Leś A., Kaczmarek L., Zagrodzki B. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 291. P. 351. doi 10.1016/S0009-2614(98)00565-X

17. Mongin F., Trécourt F., Gervais B., Mongin O., Quéguiner G. // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. P. 3272. doi 10.1021/jo010913r
18. Izuta S., Kosaka S., Kawai M., Miyano R., Matsuo H., Matsumoto A., Nonaka K., Takahashi Y., Omura S., Nakashima T. // *J. Antibiot.* 2018. Vol. 71. P. 535. doi 10.1038/s41429-018-0028-0
19. Кожевников Д.Н., Кожевников В.Н., Ковалев И.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н., Александров Г.Г. // *ЖОрХ.* 2002. Т. 38. С. 780; Kozhevnikov D.N., Kozhevnikov V.N., Kovalev I.S., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Aleksandrov G.G. // *Russ. J. Org. Chem.* 2002. Vol. 38. N. 5. P. 744. doi 10.1023/A:1019631610505
20. Sandleben A., Vogt N., Hörner G., Klein A. // *Organometallics.* 2018. Vol. 37. N 19. P. 3332. doi 10.1021/acs.organomet.8b00559
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison: Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison: Bruker AXS Inc., 1998.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
24. Krinochkin A.P., Shtaitz Ya.K., Rammohan A., Butorin I.I., Savchuk M.I., Khalymbadza I.A., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Melekhin V.V., Shcheglova A.V., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N. // *Eur. J. Org. Chem.* 2022. Vol. 22. Art. e202200227. doi 10.1002/ejoc.202200227

Solvent-Free Reaction of 3,6-Diaryl-1,2,4-Triazine-5-Carbonitriles with 2-Amino-4-aryloxazoles

A. Rammohan^a, Ya. K. Shtaitz^a, E. D. Ladin^a, A. P. Krinochkin^{a,b}, P. A. Slepukhin^{a,b}, V. V. Sharutin^c, E. R. Sharafieva^{a,d}, T. A. Pospelova^a, D. S. Kopchuk^{a,b}, and G. V. Zyryanov^{a,b,*}

^a Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

^b I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620219 Russia

^c South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

^d Ural State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Yekaterinburg, 620028 Russia
*e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Received September 30, 2022; revised November 3, 2022; accepted November 7, 2022

Solvent-free reaction of 3,6-diaryl-1,2,4-triazine-5-carbonitriles with 2-amino-4-aryloxazoles was studied. In this case, the formation of 3- and 4-aryl-substituted pyridines (two isomeric products) in yields up to 20 and 27%, respectively, was found. This result is different from that for the reaction of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine-5-carbonitriles with these substrates. Thus, in this case, 2-amino-4-aryloxazoles act as synthetic analogues of arylacetylenes.

Keywords: 1,2,4-triazine-5-carbonitriles, 2-aminoxazoles, aza-Diels–Alder reaction, solvent-free reactions