

УДК 547.822.7, 547.234.1

## ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-ГИДРАЗИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНОВ В РЕАКЦИИ С 2,5-НОРБОРНАДИЕНОМ<sup>§</sup>

© 2023 г. А. П. Криночкин<sup>1,2</sup>, А. Раммохан<sup>1</sup>, Д. С. Копчук<sup>1,2</sup>, И. Л. Никонов<sup>1,2,\*</sup>,  
Е. С. Старновская<sup>1,2</sup>, Э. Р. Шарафиева<sup>1,3</sup>, И. С. Ковалёв<sup>1</sup>,  
Г. В. Зырянов<sup>1,2</sup>, академик РАН О. Н. Чупахин<sup>1,2</sup>

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-триазидами 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 С3 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 мультзамещенных 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 фуросанилпиридинового производного с частичным переносом N-оксидного фрагмента [14], а также обра-

зования 1,2,3-триазол-замещенных пиридоиндолов в результате домино-трансформации 3-(2-пиридил)-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-1,2,4-триазины **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]пиридинов [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-

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Азотсодержащие гетероциклы: синтез, реакционная способность и применение”.

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт органического синтеза  
им. И.Я. Постовского Уральского отделения  
Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Уральский государственный медицинский университет  
Минздрава России, 620028 Екатеринбург, Россия

\*E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com

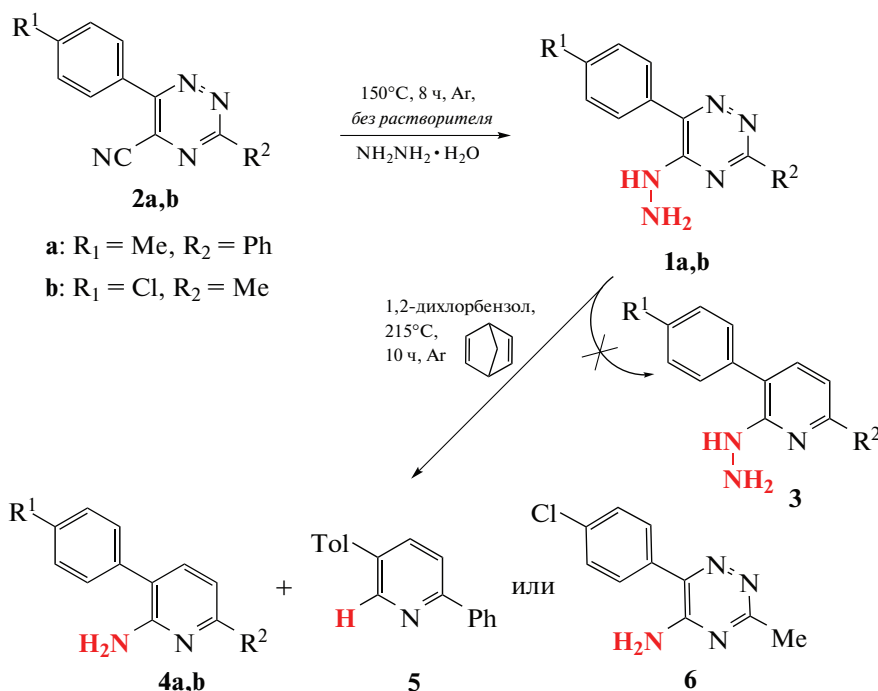


Схема 1

ния энергии диеновых орбиталей НСМО + 1, что предполагает применение высококипящего растворителя [6, 16, 24]. Тем не менее при последующей попытке проведения реакции *aza*-Дильса–Альдера соединений **1a,b** с 2,5-норборнадиеном при кипячении в *o*-дихлорбензоле образования желаемых продуктов **3** не наблюдалось, а из реакционной массы были выделены лишь исходные 1,2,4-триазины **1a,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  $215^\circ\text{C}$  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 **1a** были получены: 2-аминопиридин **4a** 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)-1,2,4-

триазина **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  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии и элементного анализа. В частности, спектры  $^1\text{H}$  ЯМР для 2-аминопиридинов **4a,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 АВХ-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 С3, соединение **1b** обладает меньшей реакционной способностью в роли *aza*-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 *aza*-Дильса–Альдера, где в качестве диенофила применялся

1-морфолиноциклопентен, а исходный триазин содержал аминогруппу в положении С5 и электроакцепторную 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-1,2,4-триазинов 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 С3 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 пластинках 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 PE 2400, серия II (Perkin Elmer, США). Исходные 5-циано-1,2,4-триазины **2a,b** синтезированы в соответствии с ранее описанной методикой [21].

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

**Общая методика синтеза соединений 1.** К 0.44 ммоль соответствующего 5-циано-1,2,4-триазина **2** добавили гидразингидрат (0.083 мл, 1.70 ммоль). Реакционную смесь перемешивали без растворителя в атмосфере аргона при 150°C в течение 8 ч. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_f = 0.3$ . Аналитические образцы получали перекристаллизацией из EtOH.

**5-Гидразинил-6-(*n*-толил)-3-фенил-1,2,4-триазин 1a.** Выход 100 мг (0.36 ммоль, 82%). Кристаллы желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ , 400 МГц,  $\delta$ ,

м. д.,  $J$ , Гц): 2.40 (с, 3H, Me), 6.14 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 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  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: C, 69.35; H, 5.31; N, 25.34. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5$ , %: C, 69.29; H, 5.45; N, 25.25.

**5-Гидразинил-3-метил-6-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазин 1b.** Выход 80 мг (0.34 ммоль, 78%). Кристаллы желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ , 400 МГц,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 2.29 (с, 3H, Me), 5.78 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.34 (д, 2H,  $^3J$  7.6, Cl– $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.94 (д, 2H,  $^3J$  8.4, Cl– $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 11.64 (уш. с, 1H, NH). ESI-MS,  $m/z$ : 235.07  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: C, 50.88; H, 4.24; N, 29.69. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}_5$ , %: C, 50.96; H, 4.28; N, 29.72.

**Общая методика синтеза соединений 4a,b, 5 и 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°C 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-(*n*-толил)-6-фенилпиридин 4a.**  $R_f = 0.6$ . Выход 31 мг (0.12 ммоль, 40%). Кристаллы оранжевого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 2.42 (с, 3H, Me), 4.92 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.16 (д, 1H,  $^3J$  7.6, H-5(Py)), 7.27–7.30 (м, 2H, Tol), 7.38–7.40 (м, 3H, Tol, Ph), 7.43–7.46 (м, 3H, Ph, H-4(Py)), 7.97–7.99 (м, 2H, Ph). ESI-MS,  $m/z$ : 261.14  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: C, 83.16; H, 6.07; N, 10.77. Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , %: C, 83.04; H, 6.19; N, 10.76.

**2-Амино-6-метил-3-(4-хлорфенил)пиридин 4b.**  $R_f = 0.7$ . Выход 22 мг (0.10 ммоль, 34%). Кристаллы бурого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 2.41 (с, 3H, Me), 4.51 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.61 (д, 1H,  $^3J$  7.2, H-5(Py)), 7.23 (д, 1H,  $^3J$  7.2, H-4(Py)), 7.36–7.39 (м, 2H, Cl– $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.40–7.42 (м, 2H, Cl– $\text{C}_6\text{H}_4$ ). ESI-MS,  $m/z$ : 219.07  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: C, 66.03; H, 5.14; N, 12.63. Вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$ , %: C, 65.91; H, 5.07; N, 12.81.

**5-(*n*-Толлил)-2-фенилпиридин 5.**  $R_f = 0.8$ . Выход 26 мг (0.10 ммоль, 31%). Кристаллы бурого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц,  $\delta$ , 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,  $^3J$  8.0,  $^4J$  1.2, H-4(Py)), 7.94 (д, 1H,  $^3J$  8.0, H-3(Py)), 8.04–8.06 (м, 2H, Ph), 8.93 (д, 1H,  $^4J$  1.2, H-6(Py)). ESI-MS,  $m/z$ : 246.13  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: C, 88.07; H, 6.21; N, 5.72. Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ , %: C, 88.13; H, 6.16; N, 5.71.

**5-Амино-3-метил-6-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазин 6.**  $R_f = 0.5$ . Выход 16 мг (0.07 ммоль, 24%).

Кристаллы коричневого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 2.64 (с, 3H, Me), 5.26 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.51 (м, 2H,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.65 (м, 2H,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ). ESI-MS,  $m/z$ : 221.06  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: C, 54.37; H, 4.09; N, 25.40. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_4$ , %: 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>
2. 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>
3. 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>
4. Pfüller O.C., Sauer J. // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. № 48. P. 8821–8824. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)02043-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02043-7)
5. 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>
6. 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. Compd. 2019. V. 55. P. 985–988. <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02566-7>
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>
9. 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>
11. 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>
12. 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>
13. 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>
14. 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>
15. 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>
16. 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>
17. Bhatt A., Singh R.K., Kant R. // Heterocyclic Chem. 2019. V. 56. P. 696–701. <https://doi.org/10.1002/jhet.3451>
18. 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>
19. Schmidt M.A., Qian X. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 5721–5726. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.08.024>
20. 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>
21. 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>
22. 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.
24. 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>
25. 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>
27. 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>
28. 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](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)96024-6)
31. Zhang Y., Tang Q., Luo M. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9. P. 4977–4982.  
<https://doi.org/10.1039/c1ob05328k>
32. 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<sup>a,b</sup>, A. Rammohan<sup>a</sup>, D. S. Kopchuk<sup>a,b</sup>, I. L. Nikonov<sup>a,b,#</sup>, E. S. Starnovskaya<sup>a,b</sup>,  
E. R. Sharafieva<sup>a,c</sup>, I. S. Kovalev<sup>a</sup>, G. V. Zyryanov<sup>a,b</sup>, and Academician of the RAS O. N. Chupakhin<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>b</sup>I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620219 Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>c</sup>Ural State Medical University, Ministry of Healthcare of the Russian Federation, 620028 Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>#</sup>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-aminopyridines