

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ С(7)–Н АРИЛИРОВАНИЕ 2-(ГЕТЕРО)АРИЛ[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ В УСЛОВИЯХ РУТЕНИЕВОГО КАТАЛИЗА

© 2024 г. К. Е. Шепеленко*, И. Г. Гнатюк, В.М. Чернышев**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Россия, 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

*e-mail: kon1990@bk.ru

**e-mail: chern13@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 17.12.2023 г.

Обнаружена необычная направленность реакций С–Н арилирования 2-(гетеро)арил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов (гетеро)арилгалогенидами при катализе комплексами Ru(II). Реакция протекает с активацией связи С(7)–Н, а не α-С–Н связи (гетеро)арильного заместителя в положении 2 триазолопиримидинового бицикла. Арилированием 2-замещенных [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов (гетеро)арилбромидами получен ряд 7-(гетеро)арилированных продуктов с хорошими выходами.

Ключевые слова: рутений, С–Н арилирование, [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины

DOI: 10.31857/S0514749224070052 **EDN:** RBMNOQ

ВВЕДЕНИЕ

[1,2,4]Триазоло[1,5-*a*]пиримидины (далее триазолопиримидины) обладают широким спектром биологической активности [1, 2], в том числе противораковой [3], антибактериальной [4–6], противовирусной [7], включая ВИЧ [8], антигипогликемической [9] и др. [2, 10]. Кроме того, триазолопиримидины используются как фунгициды [11, 12] и гербициды [13] в сельском хозяйстве и активно исследуются при создании новых пестицидов. Также некоторые триазолопиримидины представляют интерес в качестве перспективных флуоро- и механофоров [14], материалов светодиодов (OLED) [15], лигандов для синтеза координационных соединений и металлолекарственных средств [16, 17], синтонов для получения полициклонденсированных гетероциклов [18]. Существенное влияние на свойства триазолопиримидинов могут оказывать арильные группы в положении 7 триазолопиримидинового бицикла [14, 19].

Одним из эффективных общих подходов к синтезу биологически активных соединений является С–Н функционализация биологически активных гетероциклов, так называемых скаффолдов, которая часто реализуется в условиях металлокомплексного катализа [20–22]. Хотя существует разнообразие эффективных путей синтеза и функционализации триазолопиримидинов [2, 23–25], подходы к селективному С–Н арилированию пока разработаны в существенно меньшей степени и основаны преимущественно на использовании арилнуклеофилов в качестве арилирующих агентов. Например, предложены некаталитические методы С(7)–Н арилирования пиримидинового фрагмента магний- [26, 27] и цинкорганическими соединениями [28]. Также описаны методы окислительного арилирования (гетеро)аренами при катализе соединениями палладия [29], никеля [30], кобальта [31] и родия [19]. К недостаткам этих подходов можно отнести использование дорогостоящих металлоорганических сое-

динений и, зачастую, необходимость применения избытка солей серебра. Во многих случаях также необходимо наличие направляющей группы в арилирующем агенте [19, 31]. Подходы, основанные на использовании более доступных электрофильных арилирующих агентов, пока ограничены примерами С(7)–Н арилирования триазолопиримидинов арилйодидами при катализе комплексами меди с фенантролином [14] и арилхлоридами при катализе фосфиновыми комплексами палладия [32].

Для С–Н арилирования сложных гетероциклических субстратов часто используют катализ соединениями рутения [33–35]. При этом *N*-донорный гетероциклический фрагмент молекулы субстрата обычно играет роль направляющей группы, а арильная группа входит в (гетеро)ароматический заместитель [36–39]. Однако арилирование триазолопиримидинов в условиях рутениевого катализа не исследовалось. Мы предположили, что рутениевый катализ мог бы позволить селективно арировать 2-арил- и 2-гетероарил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины с активацией связи С–Н (гетеро)арильного заместителя в положении 2 триазолопиримидинового бицикла.

В настоящей работе исследовано С–Н арилирование 2-(гетеро)арил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов арилгалогенидами при катализе комплексами рутения(II). В результате была обнаружена необычная для рутениевого катализа направленность реакций С–Н арилирования и предложена новая каталитическая система для селективного С(7)–Н арилирования триазолопиримидинов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние лигандов и других условий исследовано на примере арилирования 2-фурил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидина (**1a**) бромбензолом (схема 1, табл. 1). Мы обнаружили, что во всех исследован-

ных условиях реакция протекает селективно, однако арильная группа вводится не в фурановое ядро, а в пиримидиновое, т.е. реакция протекает с активацией связи С(7)–Н триазолопиримидинового бицикла.

При проведении реакции в присутствии $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2]$ (7 мол. %), триметилуксусной кислоты (PivOH, 30 мол. %) в качестве карбоксилатного лиганда, промотирующего С–Н активацию [40], и карбоната калия (2 экв.) в качестве основания в таких растворителях как 1,4-диоксан, толуол, ацетонитрил или ДМФА, продукт **2a** образовывался с низким выходом (табл. 1, эксперименты 1–4). При переходе к *N,N*-диметилацетамиду (DMA) выход продукта **2a** значительно увеличился, а повышение температуры реакции до 150 °С и загрузки PivOH до 40 мол. % позволило получить продукт **2a** с выходом 74% (табл. 1, эксперимент 7). Однако дальнейшее увеличение загрузки триметилуксусной кислоты не привело к увеличению выхода **2a**. Также в качестве оснований были исследованы KO^tBu , KOH , Na_2CO_3 , однако в этом случае реакция либо не протекала, либо выход продукта был значительно ниже, чем в случае K_2CO_3 (табл. 1, эксперименты 9–11).

Реакция с хлорбензолом протекала очень медленно, в реакционной смеси обнаруживались лишь следы продукта **2a** (табл. 1, эксперимент 13), тогда как в реакции с йодбензолом выход соединения **2a** составил 79% (эксперимент 12). Также вместо пивалоиловой кислоты были протестированы другие лиганды – *N*-гетероциклические карбены (вводили в реакцию в виде солей-пролигандов $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ и $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$), трифенилфосфин и 2,2-дипиридил, однако в присутствии этих лигандов выход продукта **2a** оказался значительно ниже (эксперименты 14–17). Также выход соединения **2a** снижался до 14% в отсутствие пивалоиловой кислоты (эксперимент 18), что говорит о высокой вероятности реали-

Схема 1

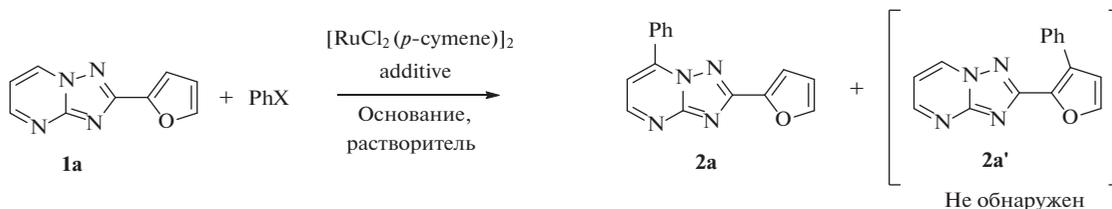


Таблица 1. Оптимизация условий реакции

Эксперимент	Добавка, (мол. %)	Растворитель	Основание,	T, °C	X	Выход 2a , % ^b
1	PivOH(30)	1,4-Диоксан	K ₂ CO ₃	100	Br	10
2	PivOH(30)	Толуол	K ₂ CO ₃	100	Br	7
3	PivOH(30)	Ацетонитрил	K ₂ CO ₃	80	Br	0
4	PivOH(30)	ДМФА	K ₂ CO ₃	100	Br	12
5	PivOH(30)	DMA	K ₂ CO ₃	100	Br	41
6	PivOH(30)	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	59
7	PivOH(40)	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	74
8	PivOH(60)	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	73
9	PivOH(40)	DMA	KOH	150	Br	0
10	PivOH(40)	DMA	Na ₂ CO ₃	150	Br	40
11	PivOH(40)	DMA	KO ^t Bu	150	Br	0
12	PivOH(30)	DMA	K ₂ CO ₃	150	I	79
13	PivOH(30)	DMA	K ₂ CO ₃	150	Cl	следы
14	Bipy ^b , 30	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	0
15	PPh ₃ , 30	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	0
16	IMes·HCl ^c	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	22
17	IPr·HCl ^d	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	21
18	none	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	14
19	PivOH(40)	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	59 ^e
20	PivOH(40)	DMA	K ₂ CO ₃	150	Br	76 ^f

Реагенты и условия: **1a** (0.25 ммоль), PhX (0.5 ммоль), [RuCl₂(*p*-сумене)]₂ (0.0125–0.025 ммоль), основание (0.5 ммоль), добавка (0.1 ммоль), растворитель 2 мл.

^aВыходы определены методом ЯМР спектроскопии.

^bbipy = 2,2'-бипиридин, ^cIMes·HCl = 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия хлорид, ^dIPr·HCl = 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолия хлорид, ^e[RuCl₂(*p*-сумене)]₂ – 5 мол. %, ^f[RuCl₂(*p*-сумене)]₂ – 10 мол. %

зации согласованного механизма C–H активации при содействии карбоксилат-аниона, так называемого CMD катализа [40]. Уменьшение загрузки [RuCl₂(*p*-сумене)]₂ до 5 мол. % привело к снижению выхода продукта **2a** до 59%, увеличение же загрузки до 10 мол. % к существенному росту выхода продукта не привело (табл. 1, эксперименты 19, 20). Таким образом, условия, указанные в табл. 1 для эксперимента 7, были приняты в качестве оптимальных.

В оптимизированных условиях в реакцию вводили арилбромиды, содержащие различные заместители в положении 3 и 4, а также 3-бромпиридин (схема 2, табл. 2). Стоит отметить, что структура арилбромида практически не оказывала влияния на выход продуктов арилирования, который составил 54–72%. Реакция толерантна к заместителям CF₃, Cl и F в арилбромиде, что может в последующем ис-

Схема 2

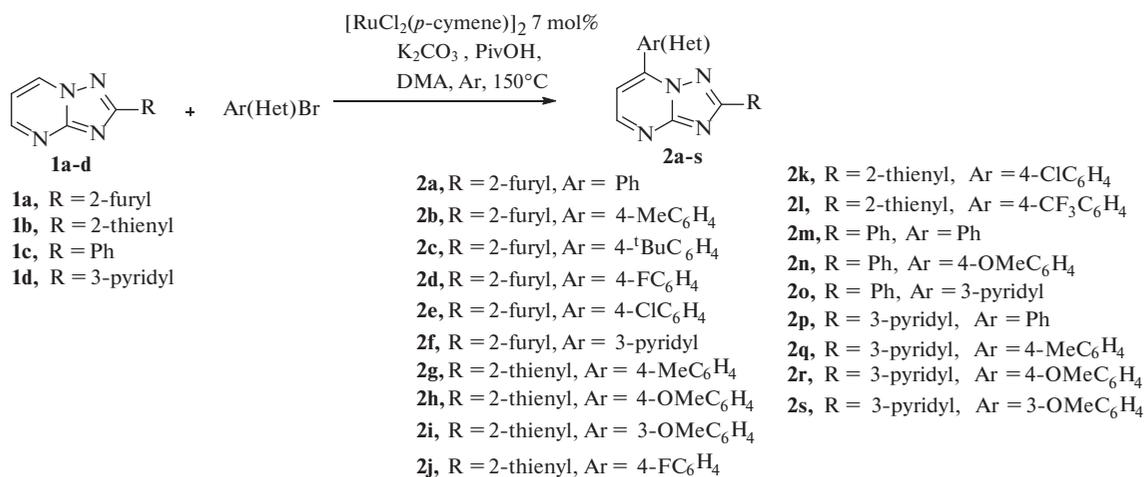


Таблица 2. Выход продуктов арилирования 2a–s

Соединение	R	Ar(Het)	Выход, %
2a	Фуран-2-ил	Ph	72
2b		4-MeC ₆ H ₄	65
2c		4- ^t BuC ₆ H ₄	69
2d		4-FC ₆ H ₄	54
2e		4-ClC ₆ H ₄	68
2f		3-pyridyl	61
2g	Тиофен-2-ил	4-MeC ₆ H ₄	62
2h		4-OMeC ₆ H ₄	64
2i		3-OMeC ₆ H ₄	66
2j		4-FC ₆ H ₄	59
2k		4-ClC ₆ H ₄	64
2l		4-CF ₃ C ₆ H ₄	54
2m	Фенил	Ph	71
2n		4-OMeC ₆ H ₄	66
2o		3-pyridyl	58
2p	Пиридин-3-ил	Ph	63
2q		4-MeC ₆ H ₄	58
2r		4-OMeC ₆ H ₄	62
2s		3-OMeC ₆ H ₄	59

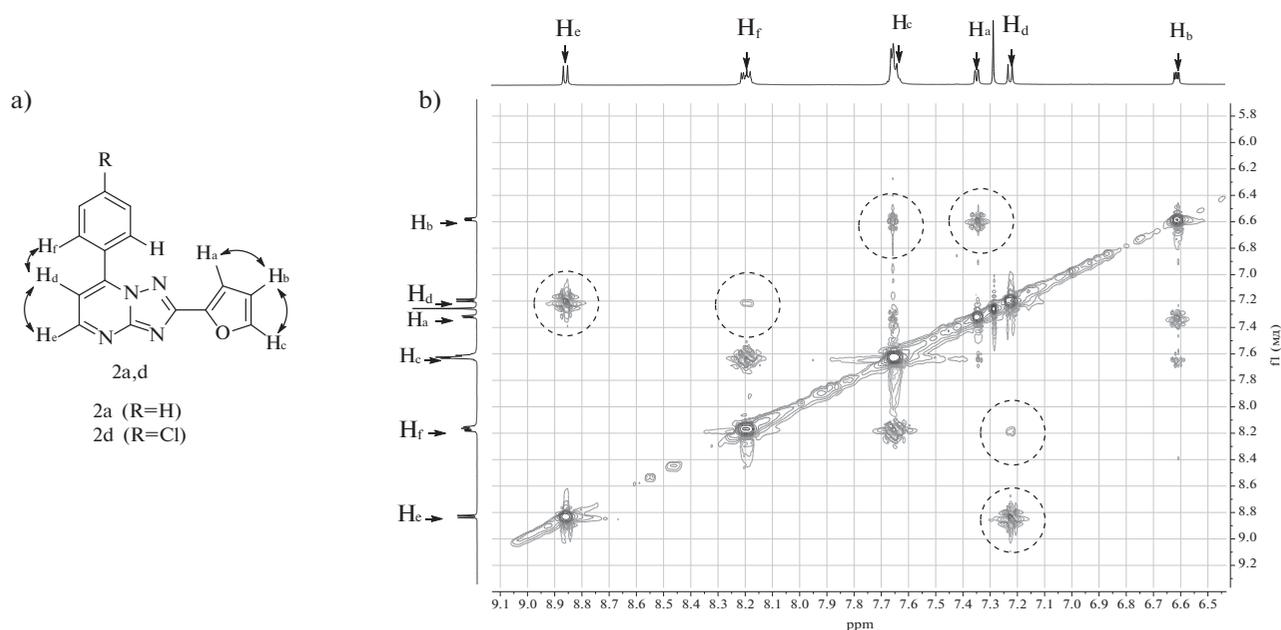


Рисунок. Схемы ключевых корреляций в спектрах ^1H – ^1H NOESY соединений **2a** и **2d** (a), фрагмент спектра ^1H – ^1H NOESY соединения **2a** (b)

пользоваться для функционализации полученных продуктов.

Структура полученных соединений **2a–s** была доказана методами спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР (включая двумерные корреляционные спектры) и масс-спектрометрии высокого разрешения. Позиционная селективность арилирования однозначно доказана спектрами NOESY (рисунок), в которых наблюдается корреляционный пик между сигналами *ortho*-протонов 7-арильной группы (H_f , рисунок) и сигналом Н-6 триазолопиримидинового бицикла (H_d , рисунок).

Следует отметить, что наблюдаемая направленность арилирования является необычной для 2-(гетеро)арилазолов, в качестве которых можно рассматривать и соединения **1**. Например, в аналогичных условиях арилирование 2-фурилбензимидазолов и аналогичных соединений протекает в положении 3 фуранового ядра [39], тогда как арилирование 2-фурил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидина (**1a**) протекает в аннелированный пиримидиновый цикл, а не в фурановое ядро, как мы первоначально ожидали. Одна из основных причин наблюдаемой направленности С–Н арилирования может заключаться в высокой кислотности связи С(7)–Н триазолопи-

римидинового фрагмента [32] и, как следствие, в более высокой реакционной способности пиримидинового ядра по сравнению с 2-(гетеро)арильным заместителем на стадии С–Н активации в субстратах **1a–d**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance Neo (США) (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 м.д. для ^1H , 77.16 м.д. для ^{13}C). Масс-спектры высокого разрешения получены на спектрометре «Bruker maXis Q-TOF» с ионизацией методом электрораспыления (ESI). Температуры плавления веществ определены в запаянных капиллярах на приборе ПТП. Для препаративной колоночной хроматографии использовали Silica gel 60 (Merck). Растворители предварительно перегоняли, тщательно обезвоживали стандартными методами и дегазировали продувкой аргоном.

2-(Тиюфен-2-ил)[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (**1b**) [25], 2-фенил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (**1c**) [25], 2-(пиридин-3-ил)[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (**1d**) [25], 3-(фуран-2-ил)-1*H*-1,2,4-триазол-5-амин [41] синтезированы по

методикам из литературы, все остальные реагенты коммерчески доступны.

Страна-производитель приборов – США, а реактивов (Aldrich) – США.

2-(Фуран-2-ил)[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (1a). Смесь 0.90 г (6 ммоль) 3-(фуран-2-ил)-1*H*-1,2,4-триазол-5-амина, 1.31 г (8 ммоль) 1,1,3,3-тетраметоксипропана и 1 мл уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем смесь охлаждали и упаривали в вакууме, полученный остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя смесь CH_2Cl_2 –EtOAc (3 : 1), в качестве элюента. Выход 0.73 г (65%). Бесцветные кристаллы, т.пл. 200–201 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMF- d_6), δ , м.д.: 6.74 д.д. (J 3.4, 1.8 Гц, Ar), 7.27 д.д. (1*H*, J 3.4, 0.8 Гц, Ar), 7.37 д.д. (1*H*, J 6.8, 4.4 Гц, Ar), 7.97 д.д. (1*H*, J 1.8, 0.8 Гц, Ar), 8.88 д.д. (1*H*, J 4.4, 1.9 Гц, Ar), 9.41 д.д. (1*H*, J 6.8, 1.9 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 111.1, 112.3, 112.5, 137.4, 145.5, 145.6, 155.2, 155.8, 157.6. Масс-спектр: найдено 187.0616, m/z [$M + \text{H}$] $^+$; Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_4\text{O}^+$ 187.0614.

Соединения 2a–s. *Общая методика.* Смесь соединения **1a** 0.047 г (0.25 ммоль), **1b**, 0.051 г (0.25 ммоль), **1c** 0.049 г (0.25 ммоль), или **1d** 0.049 г (0.25 ммоль), соответствующего арилбромида (0.5 ммоль), 0.011 г (0.0175 ммоль) $[\text{RuCl}_2(p\text{-сумене})_2]$ 0.069 г (0.5 ммоль) K_2CO_3 , 2.5 мл *N,N*-диметилацетамида и 0.077 г (0.075 ммоль) триметилацетатной кислоты перемешивали в атмосфере аргона 24 ч при 150 °С. По окончании реакции смесь охлаждали, фильтровали через слой целита и упаривали, после чего смесь очищали с использованием колоночной хроматографии (SiO_2 /дихлорметан–этилацетат, 3 : 1).

2-(Фуран-2-ил)-7-фенил[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2a). Выход 0.047 г (72%), бесцветные кристаллы, т.пл. 174–175 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.59 д.д. (1*H*, J 3.4, 1.8 Гц, Ar), 7.20 д.д. (1*H*, J 4.6 Гц, Ar), 7.32 д.д. (1*H*, J 3.5, 0.8 Гц, Ar), 7.57–7.67 м (4*H*, Ar), 8.12–8.21 м (2*H*, Ar), 8.84 д.д. (1*H*, J 4.6 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 109.2, 112.1, 113.1, 129.2, 129.5, 129.9, 132.1, 144.8, 146.1, 148.2, 154.5, 158.8. Масс-спектр: найдено 263.0925, m/z [$M + \text{H}$] $^+$; Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}^+$ 263.0927.

2-(Фуран-2-ил)-7-(пара-толил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2b). Выход 0.045 г (65%), бесцветные кристаллы, т.пл. 186–187 °С. Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.47 с (3*H*, CH_3), 6.57 уш.с (1*H*, Ar), 7.17 д (1*H*, J 4.7 Гц, Ar), 7.30 д (1*H*, J 3.5 Гц, Ar), 7.41 д (2*H*, J 7.9 Гц, Ar), 7.62 с (1*H*, Ar), 8.08 д (2*H*, J 7.9 Гц, Ar), 8.79 д (1*H*, J 4.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.8, 108.8, 112.1, 113.0, 126.9, 129.5, 129.8, 142.8, 144.7, 146.2, 148.3, 154.4, 157.1, 158.7. Масс-спектр: найдено 277.1083, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}^+$ 277.1084.

2-(Фуран-2-ил)-7-(4-трет-бутилфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2c). Выход 0.054 г (68%), бесцветные кристаллы, т.пл. 238–239 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.40 с (9*H*), 6.58 д.д. (1*H*, J 3.4, 1.8 Гц, Ar), 7.19 д (1*H*, J 4.7 Гц, Ar), 7.30–7.36 м (1*H*, Ar), 7.61–7.66 м (3*H*, Ar), 8.12–8.15 м (2*H*, Ar), 8.80 д (1*H*, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 31.1, 35.2, 108.7, 112.0, 112.9, 126.1, 126.8, 129.2, 144.7, 146.1, 148.1, 154.4, 155.7, 158.6. Масс-спектр: найдено 319.1558, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}^+$ 319.1553.

2-(Фуран-2-ил)-7-(4-фторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2d). Выход 0.038 г (54%), бесцветные кристаллы, т.пл. 201–202 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.59 д.д. (1*H*, J 3.5, 1.8 Гц, Ar), 7.17 д (1*H*, J 4.7 Гц, Ar), 7.28–7.36 м (2*H*, Ar), 7.64 д.д. (1*H*, J 1.8, 0.8 Гц, Ar), 8.13–8.28 м (2*H*, Ar), 8.83 д (1*H*, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.8, 112.0, 113.1, 115.1, 115.2, 116.3, 116.5, 125.8, 125.9, 131.7, 131.9, 143.3, 144.8, 145.9, 147.0, 154.4, 157.0, 163.1, 166.5. Масс-спектр: найдено 281.0843, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{FN}_4\text{O}^+$ 281.0833.

2-(Фуран-2-ил)-7-(4-хлорфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2e). Выход 0.050 г (68%), бесцветные кристаллы, т.пл. 220–221 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.59 д.д. (1*H*, J 3.5, 1.8 Гц, Ar), 7.18 д (1*H*, J 4.6 Гц, Ar), 7.32 д (1*H*, J 3.4 Гц, Ar), 7.55–7.66 м (3*H*, Ar), 8.08–8.21 м (2*H*, Ar), 8.83 д (1*H*, J 4.6 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.8, 112.0, 113.2, 128.1, 129.4, 130.7, 138.3, 142.8, 144.8, 145.9, 154.4, 156.9, 158.7. Масс-спектр: найдено 297.0530, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_4\text{O}^+$ 297.0538.

2-(Фуран-2-ил)-7-(пиридин-3-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2f). Выход 0.040 г (61%), бесцветные кристаллы, т.пл. 233–235 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.59 д.д. (1*H*, J 3.5, 1.8 Гц, Ar), 7.25 д (1*H*, J 4.3 Гц, Ar), 7.32 д.д. (1*H*, J 3.5, 0.8 Гц, Ar), 7.54–7.64 м (2*H*, Ar), 8.65 д.д.д. (1*H*, J 8.1, 2.4, 1.7 Гц, Ar), 8.81–8.89 м (2*H*, Ar), 9.28 д.д. (1*H*, J 2.4, 0.9 Гц,

Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 109.1, 112.2, 113.4, 123.8, 126.3, 137.1, 145.0, 145.1, 145.8, 149.8, 152.6, 154.6, 157.0, 159.0. Масс-спектр: найдено 264.0876, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}^+$ 264.0880.

2-(Теофен-2-ил)-7-(пара-толил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2g). Выход 0.045 г (62%), бесцветные кристаллы, т.пл. 155–156°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.49 с (3H, CH_3), 7.11–7.23 м (2H, Ar), 7.38–7.45 м (2H, Ar), 7.47 д.д (1H, J 5.0, 1.2 Гц, Ar), 7.99 д.д (1H, J 3.7, 1.2 Гц, Ar), 8.08–8.16 м (2H, Ar), 8.77 д (1H, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.8, 108.5, 127.0, 128.1, 128.8, 128.9, 129.5, 129.8, 133.6, 142.8, 147.8, 154.1, 157.3, 162.1. Масс-спектр: найдено 293.0853, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}^+$ 293.0855.

2-(Теофен-2-ил)-7-(4-метоксифенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2h). Выход 0.049 г (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. 143–144°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.92 с (3H, OMe), 7.06–7.19 м (4H, Ar), 7.46 д.д (1H, J 5.0, 1.2 Гц, Ar), 7.99 д.д (1H, J 3.7, 1.2 Гц, Ar), 8.17–8.28 м (2H, Ar), 8.73 д (1H, J 4.8 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.6, 107.9, 114.4, 121.9, 128.0, 128.6, 128.8, 131.4, 133.6, 147.4, 153.9, 157.2, 161.9, 162.6. Масс-спектр: найдено 309.0806, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{OS}^+$ 309.0805.

2-(Теофен-2-ил)-7-(3-метоксифенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2i). Выход 0.051 г (66%), бесцветные кристаллы, т.пл. 129–130°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.94 с (3H, OMe), 7.15–7.23 м (3H, Ar), 7.46–7.50 м (1H, Ar), 7.53 д (1H, J 8.1 Гц, Ar), 7.67–7.74 м (1H, Ar), 7.88 д.д (1H, J 2.6, 1.7 Гц, Ar), 8.00 д.д (1H, J 3.7, 1.2 Гц, Ar), 8.80 д (1H, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.7, 108.9, 114.9, 118.2, 121.8, 128.2, 128.9, 129.0, 130.2, 131.0, 133.6, 147.5, 154.2, 157.3, 159.9, 162.2. Масс-спектр: найдено 309.0804, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{OS}^+$ 309.0805.

2-(Теофен-2-ил)-7-(4-фторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2j). Выход 0.044 г (59%), бесцветные кристаллы, т.пл. 174–175°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.10–7.22 м (1H, Ar), 7.30–7.35 м (2H, Ar), 7.49 д.д (1H, J 5.0, 1.2 Гц, Ar), 8.00 д.д (1H, J 3.7, 1.2 Гц, Ar), 8.21–8.31 м (2H, Ar), 8.80 д (1H, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.6, 116.1, 116.4, 125.9, 125.9, 128.1, 128.9, 129.0, 131.8, 131.9, 133.3, 154.1, 162.2, 163.1, 166.2. Масс-спектр: найдено

297.0610, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{FN}_4\text{S}^+$ 297.0605.

2-(Теофен-2-ил)-7-(4-хлорфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2k). Выход 0.050 г (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. 210–211°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.13–7.21 м (2H, Ar), 7.49 д.д (J 5.0, 1.2 Гц, 1H), 7.57–7.66 м (2H, Ar), 7.99 д.д (1H, J 3.7, 1.2 Гц, Ar), 8.12–8.21 м (2H, Ar), 8.81 д (1H, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.7, 128.2, 128.2, 129.0, 129.1, 129.4, 130.9, 133.4, 138.4, 146.5, 154.2, 157.2, 162.3. Масс-спектр: найдено 313.0309, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_4\text{S}^+$ 313.0309.

2-(Теофен-2-ил)-7-(4-трифторметилфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2l). Выход 0.047 г (54%), бесцветные кристаллы, т.пл. 160–161°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.14–7.24 м (2H, Ar), 7.48–7.52 м (1H, Ar), 7.90 д (2H, J 7.9 Гц, Ar), 7.95–8.04 м (1H, Ar), 8.32 д (2H, J 8.2 Гц, Ar), 8.85 д.д (1H, J 4.6, 2.5 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 109.3, 126.0, 126.1, 126.1, 126.2, 128.2, 129.2, 129.3, 130.0, 133.2, 146.1, 154.3, 157.1, 162.5. Масс-спектр: найдено 347.0568, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_4\text{S}^+$ 347.0573.

2,7-Дифенил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2m). Выход 0.048 г (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 166–167°C (165–167°C [14]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.20 д (1H, J 4.6 Гц, Ar), 7.44–7.54 м (3H, Ar), 7.59–7.68 м (3H, Ar), 8.18–8.24 м (2H, Ar), 8.35–8.41 м (2H, Ar), 8.81 д (1H, J 4.6 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.8, 127.7, 128.7, 128.9, 129.5, 129.9, 130.5, 130.7, 131.9, 147.8, 154.0, 157.3, 165.8. Спектральные характеристики продукта идентичны описанным [14].

7-(4-Метоксифенил)-2-фенил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2n). Выход 0.050 г (66%), бесцветные кристаллы, т.пл. 152–153°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.93 с (3H, OMe), 7.07–7.18 м (3H, Ar), 7.49 д.д (3H, J 5.1, 2.0 Гц, Ar), 8.23–8.32 м (2H, Ar), 8.34–8.43 м (2H, Ar), 8.76 д (1H, J 4.7 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.6, 116.1, 116.4, 125.9, 125.9, 128.1, 128.9, 129.0, 131.8, 131.9, 133.3, 154.1, 162.2, 163.1, 166.2. Масс-спектр: найдено 303.1243, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}^+$ 303.1240.

7-(Пиридин-3-ил)-2-фенил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2o). Выход 0.040 г (58%),

бесцветные кристаллы, т.пл. 193–194 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.25 д (1H, J 4.6 Гц, Ar), 7.45–7.50 м (3H, Ar), 7.59 д.д.д (1H, J 8.1, 4.9, 0.9 Гц, Ar), 8.33–8.40 м (2H, Ar), 8.67 д.д.д (1H, J 8.1, 2.4, 1.7 Гц, Ar), 8.83–8.88 м (2H, Ar), 9.37 д.д (1H, J 2.4, 0.9 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 108.7, 123.5, 126.3, 127.7, 128.7, 130.2, 130.9, 137.0, 144.8, 149.8, 152.4, 154.1, 157.1, 166.1. Масс-спектр: найдено 274.1090, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_5^+$ 274.1087.

2-(Пиридин-3-ил)-7-фенил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]-пиримидин (2p). Выход 0.043 г (63%), бесцветные кристаллы, т.пл. 207–208 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.22–7.26 м (1H, Ar), 7.44 с (1H, Ar), 7.61–7.70 м (3H, Ar), 8.18–8.25 м (2H, Ar), 8.64 д (1H, J 8.0 Гц, Ar), 8.73 с (1H, Ar), 8.87 д (1H, J 4.6 Гц, Ar), 9.59 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 109.3, 123.7, 129.1, 129.6, 129.8, 132.2, 135.1, 148.2, 149.1, 151.6, 154.6, 157.4. Масс-спектр: найдено 274.1087, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_5^+$ 274.1087.

2-(Пиридин-3-ил)-7-(*пара*-толил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2q). Выход 0.044 г (58%), бесцветные кристаллы, т.пл. 209–210 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.93 с (3H, OMe), 7.19 д.д (1H, J 8.0, 2.8 Гц, Ar), 7.44 д.д (1H, J 8.0, 4.6 Гц, Ar), 7.55 т (1H, J 8.0 Гц, Ar), 7.72 д (1H, J 7.9 Гц, Ar), 7.81–7.88 м (1H, Ar), 8.63 д.д (1H, J 8.0, 2.1 Гц, Ar), 8.72 с (1H, Ar), 8.86 д (1H, J 4.5 Гц, Ar), 9.59 уш.с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.6, 109.2, 115.0, 117.9, 121.7, 130.1, 130.8, 135.0, 147.8, 149.0, 151.4, 154.4, 157.3, 159.8, 163.6. Масс-спектр: найдено 288.1243, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_5^+$ 288.1244.

2-(Пиридин-3-ил)-7-(4-метоксифенил)-[1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2r). Выход 0.047 г (62%), бесцветные кристаллы, т.пл. 209–210 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.95 с (3H, OMe), 7.11–7.18 м (2H, Ar), 7.22 д (1H, J 4.7 Гц, Ar), 7.44 д.д.д (1H, J 7.9, 4.9, 0.9 Гц, Ar), 8.22–8.32 м (2H, Ar), 8.65 д.т (1H, J 7.9, 2.0 Гц, Ar), 8.73 д.д (1H, J 4.8, 1.7 Гц, Ar), 8.81 д (1H, J 4.7 Гц, Ar), 9.60 д.д (1H, J 2.2, 0.9 Гц, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.6, 108.1, 114.5, 121.7, 123.6, 126.7, 131.4, 135.0, 144.6, 145.1, 149.0, 151.4, 154.3, 157.4, 162.7. Масс-спектр: найдено 304.1194, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}^+$ 304.1193.

2-(Пиридин-3-ил)-7-(3-метоксифенил)-[1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2s). Выход 0.045 г (59%),

бесцветные кристаллы, т.пл. 169–170 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.93 с (3H, OMe), 7.19 д.д (1H, J 8.0, 2.8 Гц, Ar), 7.44 д.д (1H, J 8.0, 4.6 Гц, Ar), 7.55 т (1H, J 8.0 Гц, Ar), 7.72 д (1H, J 7.9 Гц, Ar), 7.81–7.88 м (1H, Ar), 8.63 д.д (1H, J 8.0, 2.1 Гц, Ar), 8.72 с (1H, Ar), 8.86 д (1H, J 4.5 Гц, Ar), 9.59 уш.с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.7, 109.3, 115.2, 118.0, 121.9, 123.7, 126.7, 130.3, 130.9, 135.1, 148.0, 149.1, 151.6, 154.6, 159.9, 163.8. Масс-спектр: найдено 304.1192, m/z [$M + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}^+$ 304.1193.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Арилирование 2-(гетеро)арил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов арилгалогенидами в условиях рутениевого катализа протекает селективно в положении 7 триазолопиримидинового бицикла, при этом 2-(гет)арильный фрагмент в реакцию не вступает, несмотря на избыток арилирующего агента. Наблюдаемая селективность не зависит от типа арильного фрагмента в положении 2 гетероциклической системы и является первым примером C(7)-арилирования 2-(гет)арил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов в положении 7 в условиях рутениевого катализа. Предложена эффективная каталитическая система и синтезирован ряд ранее неописанных 7-арилзамещенных триазолопиримидинов с выходами 54–72%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность академику РАН В.П. Ананикову за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания. Также авторы благодарят ЦКП «Нанотехнологии» ЮР-ГПУ(НПИ) и ЦКП ИОХ РАН за проведение аналитических экспериментов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-171.2022.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шепеленко Константин Евгеньевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7281-5095>

Гнатюк Ирина Геннадьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8772-6372>

Чернышев Виктор Михайлович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9182-8564>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oukoloff K., Lucero B., Francisco K.R., Brunden K.R., Ballatore C. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *165*, 332–346. doi: 10.1016/j.ejmech.2019.01.027
- Merugu S.R., Cherukupalli S., Karpoornath R., *Chem. Biodivers.* **2022**, *19*, e202200291. doi: 10.1002/cbdv.202200291
- Huo J.-L., Wang S., Yuan X.-H., Yu B., Zhao W., Liu H.-M., *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *211*, 113108. doi: 10.1016/j.ejmech.2020.113108
- Wang H., Lee M., Peng Z., Blázquez B., Lastochkin E., Kumarasiri M., Bouley R., Chang M., Mobashery S., *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4194–4203. doi: 10.1021/jm501831g
- Yang F., Yu L.-Z., Diao P.-C., Jian X.-E., Zhou M.-F., Jiang C.-S., You W.-W., Ma W.-F., Zhao P.-L., *Bioorg. Chem.* **2019**, *92*, 103260. doi: 10.1016/j.bioorg.2019.103260
- El-Gendy M.M.A., Shaaban M., Shaaban K.A., El-Bondkly A.M., Laatsch H., *J. Antibiot.* **2008**, *61*, 149–157. doi: 10.1038/ja.2008.124
- Pismataro M.C., Felicetti T., Bertagnin C., Nizi M.G., Bonomini A., Barreca M.L., Cecchetti V., Jochmans D., De Jonghe S., Neyts J., Loregian A., Tabarrini O., Massari S., *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *221*, 113494. doi: 10.1016/j.ejmech.2021.113494
- Desantis J., Massari S., Corona A., Astolfi A., Sabatini S., Manfroni G., Palazzotti D., Cecchetti V., Pannecouque C., Tramontano E., Tabarrini O., *Molecules* **2020**, *25*, 1183. doi: 10.3390/molecules25051183
- Brigance R.P., Meng W., Fura A., Harrity T., Wang A., Zahler R., Kirby M. S., Hamann L. G., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 4395–4398. doi: 10.1016/j.bmcl.2010.06.063
- Pinheiro S., Pinheiro E.M.C., Muri E.M.F., Pessôa J.C., Cadorini M.A., Greco S., *J. Med. Chem. Res.* **2020**, *29*, 1751–1776. doi: 10.1007/s00044-020-02609-1
- Hu M., Liu X., Dong F., Xu J., Li S., Xu H., Zheng Y., *Food Chem.* **2015**, *175*, 395–400. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.11.158
- Zhu X., Zhang M., Liu J., Ge J., Yang G., *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 3377–3386. doi: 10.1021/acs.jafc.5b00228
- Tétard-Jones C., Edwards R., *Pest. Manage. Sci.* **2016**, *72*, 203–209. doi: 10.1002/ps.4147
- Wu J., Cheng Y., Lan J., Wu D., Qian S., Yan L., He Z., Li X., Wang K., Zou B., You J., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12803–12812. doi: 10.1021/jacs.6b03890
- Su R., Zhao Y., Yang F., Duan L., Lan J., Bin Z., You J., *Sci. Bull.* **2021**, *66*, 441–448. doi: 10.1016/j.scib.2020.08.023
- Salas J.M., Angustias Romero M., Purificación Sánchez M., Quirós M., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 1119–1142. doi: 10.1016/S0010-8545(99)00004-1
- Łakomska I., Fandzloch M., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *327–328*, 221–241. doi: 10.1016/j.ccr.2016.04.014
- Pyatakov D.A., Sokolov A.N., Astakhov A.V., Chernenko A.Y., Fakhruddinov A.N., Rybakov V.B., Chernyshev V.V., Chernyshev V.M., *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10694–10709. doi: 10.1021/acs.joc.5b01908
- Zhang M., Cheng R., Lan J., Zhang H., Yan L., Pu X., Huang Z., Wu D., You J., *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4058–4062. doi: 10.1021/acs.orglett.9b01238
- Wencel-Delord J., Glorius F., *Nat. Chem.* **2013**, *5*, p. 369–375. doi: 10.1038/nchem.1607
- Guillemard L., Kaplaneris N., Ackermann L., Johansson M. J., *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 522–545. doi: 10.1038/s41570-021-00300-6
- Josephitis C.M., Nguyen H.M.H., McNally A., *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 7655–7691. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00881
- Fischer G., Chapter One – Recent advances in 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine chemistry. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Academic Press, **2019**, *128*, 1–101. doi: 10.1016/bs.aihch.2018.10.002
- Kaushik P., Kumar R., Khokhar S., Dhiman S., Kamal R., *ChemistrySelect* **2023**, *8*, e202301534. doi: 10.1002/slct.202301534
- Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Pasyukov D.V., Chesnokov V.V., Soliev S.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P., *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2515–2524. doi: 10.1039/D1QO00309G
- Rasputin N.A., Demina N.S., Irgashev R.A., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5500–5508. doi: 10.1016/j.tet.2017.07.042
- Rasputin N.A., Demina N.S., Irgashev R.A., Shchepochkin A.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., *ARKIVOC* **2020**, *2020*, 330–343. doi: 10.24820/ark.5550190.p011.247
- Balkenhohl M., Jangra H., Makarov I. S., Yang S.-M., Zipse H., Knochel P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*,

- 4992–14999.
doi: 10.1002/anie.202005372
29. Nguyen T.V.Q., Poli L., Garrison A.T., *Chem. Commun.* **2022**, 58, 827–830.
doi: 10.1039/D1CC06337E
30. Cheng Y., Wu Y., Tan G., You J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12275–12279.
57. doi: 10.1002/anie.201606529
31. Tan G., He S., Huang X., Liao X., Cheng Y., You J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10414–10418.
59. doi: 10.1002/anie.201604580
32. Nguyen T.V.Q., *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301485.
doi: 10.1002/chem.202301485
33. Singh K.S., *Catalysts* **2019**, 9, 173.
doi: 10.3390/catal9020173
34. Arockiam P.B., Bruneau C., Dixneuf P.H., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5879–5918. 64.
doi: 10.1021/cr300153j
35. Simonetti M., Cannas D.M., Just-Baringo X., Vitorica-Yrezabal I.J., Larrosa I., *Nat. Chem.* **2018**, 10, 724–731.
doi: 10.1038/s41557-018-0062-3
36. Ackermann L., Vicente R., Potukuchi H.K., Pirovano V., *Org. Lett.* **2010**, 12, 5032–5035.
doi: 10.1021/ol102187e
37. Zha G.-F., Qin H.-L., Kantchev E.A.B., *RSC Adv.* **2016**, 6, 30875–30885.
doi: 10.1039/c6ra02742c
38. Murali K., Machado L.A., Carvalho R.L., Pedrosa L.F., Mukherjee R., Da Silva Júnior E.N., Maiti D., *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 12453–12508.
doi: 10.1002/chem.202101004
39. Shepelenko K.E., Nikolaeva K.A., Gnatiuk I.G., Garanzha O.G., Alexandrov A.A., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., *Mendeleev Commun.* **2022**, 32, 485–487.
doi: 10.1016/j.mencom.2022.07.018
40. Ackermann L., *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315–1345.
doi: 10.1021/cr100412j
41. Dolzhenko A.V., Pastorin G., Dolzhenko A. V., Chui W. K., *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2124–2128. 78.
doi: 10.1016/j.tetlet.2009.02.172

Regioselective C(7)–H Arylation of 2-(Het)aryl [1,2,4]- triazolo[1,5-*a*]pyrimidines by Aryl Halides under Ruthenium Catalysis

K. E. Shepelenko*, I. G. Gnatiuk, and V. M. Chernyshev**

^a Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosveschenya, 132, 346428 Novocherkassk, Russia

*e-mail: kon1990@bk.ru

**e-mail: chern13@yandex.ru

Received December 2, 2023; revised December 15, 2023; accepted December 17, 2023

An unusual selectivity of C–H arylation reactions of 2-(hetero)aryl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with (hetero)aryl halides catalyzed by Ru(II) complexes was revealed. The reaction proceeds with activation of the C(7)–H bond rather than the α -C–H bond of the (hetero)aryl substituent at position 2 of the triazolopyrimidine. Arylation of 2-substituted [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with (hetero)aryl bromides afforded a series of 7-(hetero)arylated products in good yields.

Keywords: ruthenium, C–H arylation, [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines