

Л. М. Миронович

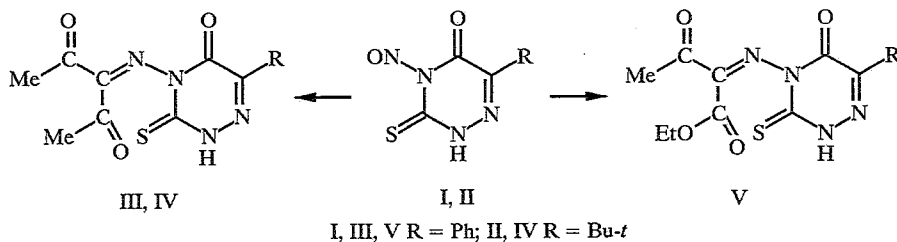
**РЕАКЦИИ 4-НИТРОЗО-3-ТИОКСО-1,2,4-ТРИАЗИН-5(2Н)-ОНОВ
С β -ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Взаимодействием 4-нитрозо-3-тиоксо-6-R-1,2,4-триазин-5(2H)-онон с ацетил-ацетоном и ацетоуксусным эфиром получены азометины — производные 4-амино-1,2,4-триазинов.

Применение производных 4-амино-1,2,4-триазинов в качестве селективных гербицидов [1] определяет интерес к синтезам подобных соединений. Однако их получение восстановлением известных замещенных 4-нитрозо-1,2,4-триазинов [2] оказалось непросто задачей вследствие происходящих при этом восстановлении триазинового ядра и отщепления нитрозогруппы. В связи с этим представлялось целесообразным изучить возможности иного подхода к синтезу аминотриазинов. В настоящей работе осуществлено взаимодействие 4-нитрозотриазинов с β -дикарбонильными соединениями (по типу известной в ароматическом ряду реакции Эрлиха—Закса) с целью синтеза азометинов — производных 4-амино-1,2,4-триазинов, гидролиз которых может привести к целевым продуктам. Указанные азометины представляют и самостоятельный интерес как потенциально биологически активные соединения.

В качестве объектов исследования использовали известные 4-нитрозо-3-тиоксо-6-фенил-1,2,4-триазин-5(2H)-он (I) и 4-нитрозо-3-тиоксо-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазин-5(2H)-он (II) [3].

Кипячением соединений I, II в изопропиловом спирте с ацетилацетоном или ацетоуксусным эфиром получены 3-[N-(6-R-5-оксо-3-тиоксо-1,2,4-триазинил-4)]иминопентадионы-2,4 (III, IV) и этиловый эфир 2-[N-(5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-1,2,4-триазинил-4)]имино-3-оксобутановой кислоты (V).



поглощения при 293,3 нм ($\lg \epsilon = 4,23$) относится к $\pi-\pi^*$ -переходу в сопряженной системе $-\text{C}(\text{S})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{OH})-$, а при 362,5 нм ($\lg \epsilon = 4,47...4,59$) — к переходу, связанному с переносом заряда в системе $-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-$, что соответствует литературным данным [4, 5]. Поглощение групп $\text{Me}-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{N}-$ в области 240...250 нм перекрывается более интенсивным поглощением триазинового цикла, как это наблюдается у семикарбазонов [4]. Имеется также максимум поглощения при 202,5 нм, отсутствующий в спектрах исходных соединений I, II, связанный, по-видимому, с $n-\pi^*$ -электронным переходом в карбонильной группе, на что указывает невысокая экстинкция ($\lg \epsilon = 0,74...0,76$). В спектрах продуктов III—V отсутствует максимум поглощения при 366 нм ($\lg \epsilon = 2$), соответствующий $n-\pi^*$ -электронному переходу нитрозогруппы.

В спектрах ПМР соединений III, IV сохраняются сигналы протонов заместителей в положении 6 цикла: 1,24 (с, $\text{Bu}-t$) и 7,27...7,78 (м, Ph), а также два синглета равной интенсивности при 11,55 и 12,27 (IV); 10,23 и 10,9 м. д. (III), соответствующие сигналам протонов групп $\text{SH} = \text{N}_{(2)}\text{H}$. Синглетные сигналы при 2,8...3,0 м. д. относятся к группе $\text{MeC}(\text{O})$ (они отсутствуют в спектрах исходных триазинов I, II).

В спектре ^{13}C ЯМР соединения III сигналы атомов углерода фенильного заместителя находятся при 128...130, а триазинового цикла — при 146 ($\text{C}_{(3)}$), 132 ($\text{C}_{(6)}$) и 131 м. д. ($\text{C}_{(5)}$), что хорошо согласуется с литературными данными [6]. Сигналы при 174,0; 153,8 и 39,5 м. д. относятся соответственно к группам $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и CH_3 заместителя в положении 4 гетероцикла.

Механизм процесса напоминает обычное взаимодействие аминов с карбонильными соединениями, с той лишь разницей, что присоединение аниона происходит по π -связи группы $\text{N}=\text{O}$, а не $\text{C}=\text{O}$. Роль катализатора енолиза играет карбонат натрия, который катализирует и отщепление воды от промежуточного продукта. В присутствии избытка нитрозосоединения существует опасность образования побочного продукта — N-оксида азометина (нитрона). Однако спектральные характеристики продуктов реакции не подтверждают его наличия. В ИК спектре соединений III—V отсутствуют полосы поглощения при 1250...1310 и 950...970 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$ [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в таблетках KBr, спектры ПМР и ^{13}C ЯМР — на спектрометре Tesla 85-487B (80 МГц) в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и WM-360 (360 МГц) в ДМСО- d_6 соответственно, внутренний стандарт ГМДС. Электронные спектры поглощения получены на приборе фирмы Beckman в диоксане ($c = 10^{-3}$ моль/л). Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ—ацетон, 5 : 1.

Исходные соединения I, II получают как описано в работе [3], их характеристики ($T_{\text{пл}}$ 183...210 (разл.) для I и 235...250 °C (разл.) для II) соответствуют литературным [3].

3-[N-(5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-1,2,4-триазинил-4)]иминопентадион-2,4 (III). Растворяют при перемешивании в 50 мл изопропилового спирта, содержащего 0,01 моль $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,01 моль соединения I, далее добавляют 0,01 моль ацетилацетона. Реакционную массу кипятят 4...4,5 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют разбавленную HCl до pH 6...7. Выпавший осадок продукта III отфильтровывают, сушат на воздухе, перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Выход 76%. $T_{\text{пл}}$ 256...262 °C (осмол.). ИК спектр: 3435 (NH); 1685, 1645 ($\text{C}=\text{O}$); 1160 ($\text{C}=\text{S}$); 1570, 1520, 1450, 1410, 1300 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$); 1115, 1080, 1040, 885 cm^{-1} (гетероцикл). УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 362,5 (4,57); 293,3 (4,23); 258,3 (2,86); 246,7 (2,64); 252,5 (2,58); 240,8 (2,61); 202,5 нм (0,74). Спектр ПМР: 7,27...7,78 (5H, м, Ph); 10,23 и 10,90 (0,5H и 0,5H, два с, $\text{SH} = \text{NH}$); 3,00 м. д. (6H, с, 2Me). Спектр ^{13}C ЯМР: 128...130,3 ($\text{C}_{(\text{Ph})}$); 146 ($\text{C}_{(3)}$); 132,3 ($\text{C}_{(6)}$); 131,2 ($\text{C}_{(5)}$); 174,4 ($\text{C}=\text{O}$); 153,8 ($\text{C}=\text{N}$); 39,5 м. д. (Me). Найдено, %: C 52,9; H 3,9; N 17,2. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 53,1; H 3,8; N 17,7.

3-[N-(6-трет-бутил-5-оксо-3-тиоксо-1,2,4-триазирил-4)]иминопентадион-2,4 (IV). По описанной выше методике из соединения II получают продукт IV. Выход 84%. $T_{пл}$ 280 °C (возг.). ИК спектр: 3570 (NH); 2970, 2920 (Me); 1680, 1675 (C=O); 1200 (C=S); 1590, 1555, 1485, 1450 (C=C, C=N); 1080, 995, 930, 885 cm^{-1} (гетероцикл). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 293,3(4,23); 258,3(2,86); 252,5(2,58); 246,7(2,64); 240,8(2,61); 202,5 нм (0,74). Спектр ПМР: 1,24 (9H, с, Bu-*t*); 2,8 (6H, с, MeC=O); 11,55 и 12,27 м. д. (0,5H и 0,5H, два с, HS =NH). Найдено, %: C 48,4; H 5,3; N 19,1. $C_{12}H_{16}N_4O_3S$. Вычислено, %: C 48,6; H 5,5; N 18,9.

Этиловый эфир 2-[N-(5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-1,2,4-триазирил-4)]имино-3-оксобутановой кислоты (V). Продукт V получают аналогично синтезу соединений III, IV из соединения I и ацетоуксусного эфира. Выход 64%. $T_{пл}$ 252...255 °C (осмол.). ИК спектр: 3450 (NH); 1690, 1680, 1645 (C=O); 1165 (C=S); 1570, 1530, 1450, 1420, 1330 (C=C, C=N); 1040, 1030, 1000, 990 cm^{-1} (гетероцикл). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 362,5(4,59); 293,3(4,26); 258,3(2,89); 252,5(2,61); 246,7(2,66); 240,8(2,63); 202,5 нм (0,76). Найдено, %: C 52,6; H 2,6; N 16,5. $C_{15}H_{14}N_4O_4S$. Вычислено, %: C 52,8; H 2,7; N 16,4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронович Л. М., Промоненков В. К. // Итоги науки и техники. Сер. Органическая химия. — 1990. — Т. 22. — С. 3.
2. Миронович Л. М. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1421.
3. Миронович Л. М., Промоненков В. К., Крысин В. П. // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 400.
4. Казлицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Химия, 1971. — 264 с.
5. Миронович Л. М., Салистый С. М. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1997. — Т. 64. — С. 112.
6. Rasmussen A., Rise F., Undheim K. // Acta chem. scand. — 1985. — Vol. 39. — P. 235.

Сумский государственный университет,
Сумы 244007, Украина

Поступило в редакцию 11.09.97
После переработки 19.02.98