

А. В. Шастин, Т. И. Годовикова<sup>а</sup>, Б. Л. Корсунский<sup>а</sup>

## ТРИЗАМЕЩЕННЫЕ 1,3,5-ТРИАЗИНЫ

5\*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,4,6-ТРИС[ДИ(*трет*-БУТОКСИКАРБОНИЛ)-НИТРОМЕТИЛ]-1,3,5-ТРИАЗИНА С НУКЛЕОФИЛАМИ

Изучены реакции 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина с аммиаком, аминами и гидразином. Показана возможность замещения одной ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометильной группы в этом соединении под действием аммиака, первичных алифатических аминов, диметил-амина и морфолина. Взаимодействие с гидразином приводит к продуктам как моно-, так и дизамещения. Под действием диэтиламина происходит двойное деалкоксилирование с образованием бис(диэтиламмониевой)соли 2,4-бис-(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил)-6-[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина.

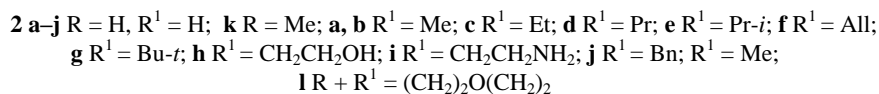
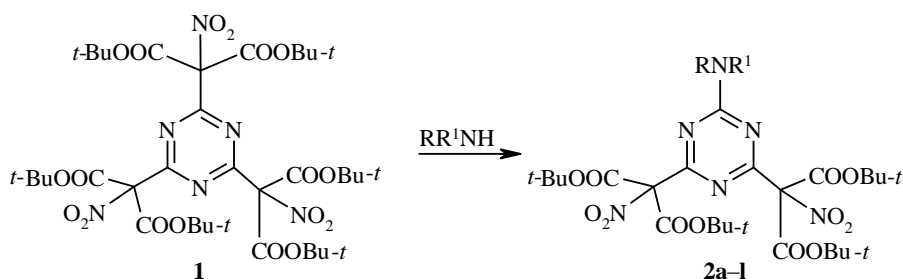
**Ключевые слова:** ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометильная группа, 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазин, нуклеофильное замещение, нуклеофильные реагенты.

Ранее мы сообщали о синтезе 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина (**1**) и его превращении в 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазин – первый представитель новой группы нитрометилзамещенных триазинов [2]. Учитывая потенциальную значимость последних как физиологически активных соединений, пестицидов и гербицидов, представлялось интересным разработать методы их синтеза на базе соединения **1**. Нуклеофильное замещение ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометильной группы предполагалось наиболее удобным методом синтеза предшественников замещенных нитрометил-1,3,5-триазинов. Известно, что для процессов такого замещения в галоген- и алкоксипроизводных 1,3,5-триазина постулируется  $S_NAg$ -механизм присоединения – отщепления с образованием тетраэдрического интермедиата мейзенгеймеровского типа на координате реакции [3, 4]. Если реакциям нуклеофильного замещения галоид-, амонио- и алкоксигрупп в 1,3,5-триазилах посвящено достаточно большое количество как синтетических, так и теоретических работ [3, 4], то сведения о подобном процессе для СН-кислот в ряду 1,3,5-триазина ограничены данными о замещении трихлорметильных [5, 6], перфторалкильных [7] и тринитрометильных групп [8, 9]. Образование малонового эфира в результате замещения дикарбэтоксиметиленового фрагмента 2,4,6-трис(дикарбэтоксиметилен)-1,3,5-гексагидротриазина под действием различных нуклеофильных реагентов сопровождается отщеплением двух карбэтоксигрупп у одного атома углерода с образованием соответствующих метилпроизводных 1,3,5-триазина [10].

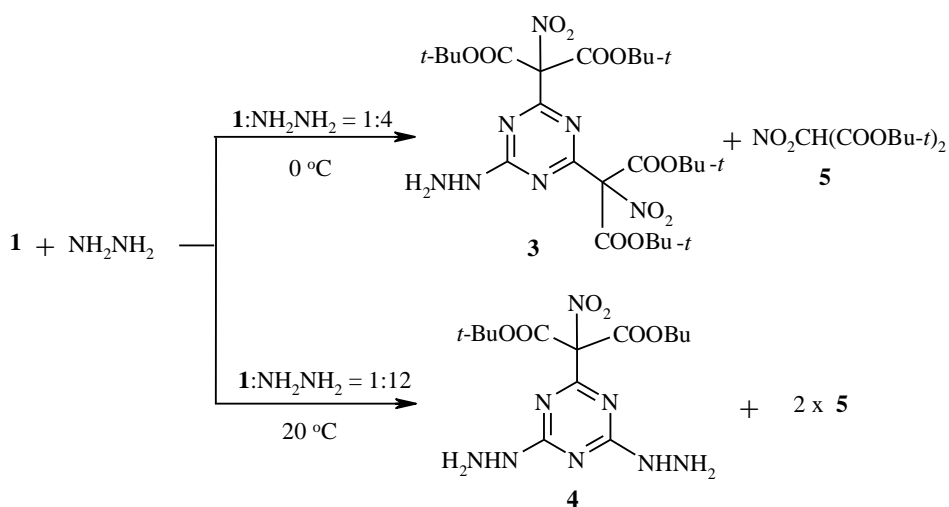
\* Сообщение 4 см. [1].

Учитывая, что в соединении **1** помимо триазинового цикла имеются по меньшей мере еще два реакционных центра (карбалкокси- и нитрогруппа) и достаточно большой объем замещаемого фрагмента, можно было ожидать образования смеси продуктов нуклеофильного замещения ди(*tert*-бутоксикарбонил)нитрометильной группы, аналогичного замещения или восстановления нитрогруппы [11], трансформации 1,3,5-триазинового цикла в 1,2,4-триазиновое или в 1,2,4-триазольное производное, как это описано для реакций 1,3,5-триазинов, содержащих сложноэфирные группы с некоторыми замещенными гидразинами [12–14].

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что реакции соединения **1** с аммиаком, первичными алифатическими аминами, диметиламином и морфолином приводят к замещению только одной ди(*tert*-бутоксикарбонил)нитрометильной группы с образованием соответствующих замещенных аминотриазинов **2a–l**.

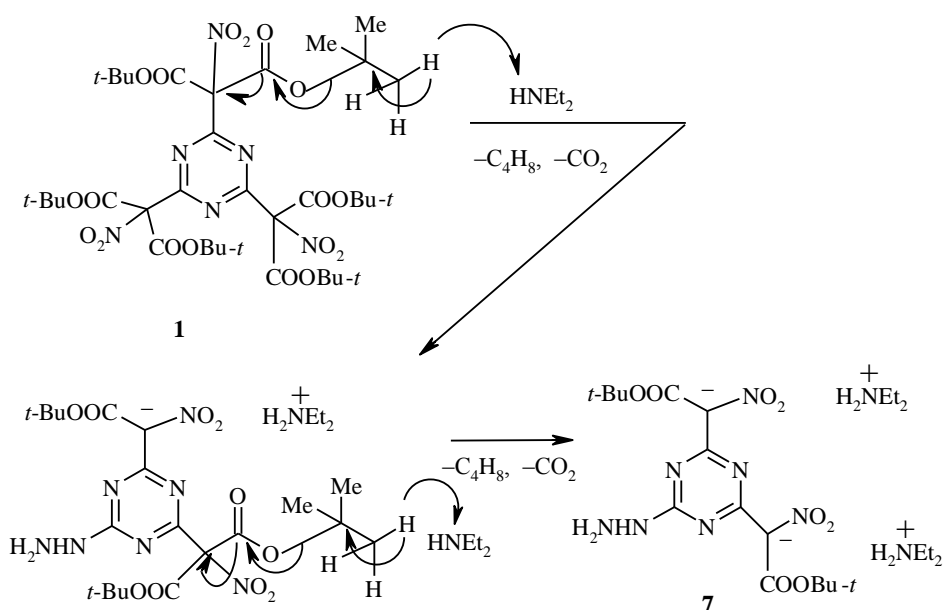


При взаимодействии исходного триазина **1** с гидразингидратом имеет место как моно-, так и диваминирование с образованием, в зависимости от количества гидразина и температуры реакции, соответствующих моно- и дигидразидов **3** и **4**.



Ранее описаны реакции ряда карбоксизамещенных триазинов с производными гидразина [13, 14]: первоначальное взаимодействие гидразина с триазином в дальнейшем завершается раскрытием триазинового цикла с последующей рециклизацией либо в производные 1,2,4-триазина, либо в замещенные 1,2,4-триазолы. В нашем случае карбоксильные группы не затрагиваются и новые гетероциклы не образуются. Ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометильная группа выступает в качестве псевдогалогена и уходит под действием нуклеофилов в виде ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометана (**5**), для подтверждения строения которого нами была выделена и полностью охарактеризована его метиламмониевая соль **6**.

При действии диэтиламина на триазин **1** с почти количественным выходом была получена 2,4-бис(диэтиламмониевая) соль 2,4-бис(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил-6-[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина (**7**).



Мы предполагаем, что под действием диэтиламина, как наиболее сильного и наиболее объемистого амина, вместо нуклеофильного замещения происходит последовательное или одновременное депротонирование двух *трет*-бутильных групп в триазине **1** с последующим выбросом молекул изобутилена и диоксида углерода и образованием стабильной в условиях реакции соли **7**. Хотя известно, что *трет*-бутоксикарбонильные группы обычно стабильны в условиях щелочного гидролиза [15], наличие двух акцепторных групп (нитро- и триазиновой), стерическая недоступность реакционных центров триазина и выгодность образования стабилизированных сопряжением анионов нитротриазилилуксусных кислот делает депротонирование с дальнейшим элиминированием основным направлением реакции. Декарбоксилирование под действием аминов в случае производных гексагидротриазина описано в литературе, однако оно протекает в гораздо более жестких условиях и приводит к метилзамещенным триазинам [10].

Строение полученных соединений было доказано совокупностью физико-химических методов и данными элементного анализа. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  монозамещенных аминотриазинов, благодаря затрудненному вращению вокруг связи C–N, наблюдалось увеличение числа сигналов (увеличение числа сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  замещенных амино-1,3,5-триазинов, связанное с наличием барьера внутреннего вращения, описано в литературе [8, 15]), значения  $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.01\text{--}0.80$  м. д., причем не наблюдалось какой-либо четкой зависимости от природы заместителя при экзоциклическом атоме азота (см. табл. 2). Влияние объема заместителя явным образом проявляется в случае соединений **2g** ( $\text{R}^1 = \text{Bu-}t$ ), **2i** ( $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ) и **2j** ( $\text{R}^1 = \text{Bn}$ ), для которых наблюдается неэквивалентность *трет*-бутильных групп ( $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.02\text{--}0.03$  м. д.), в отличие от остальных соединений с менее объемистыми заместителями, для которых  $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0$ . Увеличение вдвое числа сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **7** обусловлено различием химических сдвигов групп, связанных с отрицательно заряженными фрагментами молекулы, и групп, с этими фрагментами не связанных, затрудненное вращение в данном случае не играет роли, так как молекула **7** имеет ось симметрии, как и в случае соединений **2k, l** и **4**, имеющих либо одинаковые заместители при экзоциклическом атоме азота (**2k, l**), либо два эквивалентных заместителя, для которых затрудненное вращение возможно (**4**). Интересно отметить, что соединение **4**, симметричное в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , имеет сложный протонный спектр, в котором присутствуют два сигнала двух неэквивалентных групп  $\text{NH}_2$  и четыре сигнала двух групп  $\text{NH}$  (см. табл. 1).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord UR-20 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  получены на приборе Bruker AM-300 (300, 75, 21 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на нагревательном столике типа Voetius со скоростью нагрева  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$  в точке плавления. Синтез 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина (**1**) описан в работе [1]. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

**Замещенные 2-амино-4,6-бис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазины (2a–f, h–l)** (общая методика). К перемешиваемому раствору 1.716 г (2 ммоль) нитроэфира **1** в 20 мл этанола при комнатной температуре прибавляют 15 ммоль соответствующего амина или его водного раствора, перемешивание продолжают в течение указанного в табл. 1 времени, далее разбавляют водой до объема 40–50 мл, выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают водой, высушивают на воздухе.

**2-трет-Бутиламино-4,6-бис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазин (2g)**. К раствору 1.716 г (2 ммоль) соединения **1** в 20 мл эфира прибавляют 5 мл (45 ммоль) *трет*-бутиламина и выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Далее растворитель отгоняют, из остатка колоночной хроматографией (силикагель L 40/100, элюент гексан–хлороформ, 4 : 1) выделяют продукт **2g**.

**2-Гидразино-4,6-бис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазин (3)**. К раствору 1.716 г (2 ммоль) нитроэфира **1** в 20 мл этанола при охлаждении (баня со льдом) и перемешивании прибавляют 0.4 мл ( $\approx 8$  ммоль) 100% гидразингидрата, смесь перемешивают при той же температуре 1.5 ч, разбавляют водой до объема 40–50 мл, выпавший осадок продукта отфильтровывают, высушивают на воздухе.

**2,4-Дигидразино-6-[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазин (4)**. К раствору 1.716 г (2 ммоль) нитроэфира **1** в 20 мл этанола при комнатной температуре и перемешивании прибавляют 1.5 мл ( $\approx 24$  ммоль) 100% гидразингидрата, смесь перемешивают

Таблица 1

## Характеристики соединений 2a–l, 3, 4, 6, 7

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H* δ, м. д. (J, Гц)	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
		C	H	N					
<b>2a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	49.00 48.85	6.29 6.23	14.00 13.76	172–173	3450, 3350, 3230, 2970, 1830, 1710, 1630, 1570, 1530, 1400, 1370, 1335, 1285, 1255, 1150, 1070, 1030, 980, 840, 830	1.45 (36H, c, 12CH <sub>3</sub> ); 8.45 (2H, c, NH <sub>2</sub> )	2.00	93.3
<b>2b</b>	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	49.81 49.52	6.39 6.39	13.27 13.32	145–146	3400, 2990, 2930, 1765, 1615, 1580, 1535, 1435, 1400, 1370, 1330, 1285, 1255, 1150, 1100, 985, 835, 810	1.49 (18H, c, 6CH <sub>3</sub> ); 1.51 (18H, c, 6CH <sub>3</sub> ); 3.00 (3H, д, <sup>3</sup> J = 5.0, NCH <sub>3</sub> ); 5.94 (1H, уш. д, NH); [8.94, уш. c]	0.25	93.3
<b>2c</b>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	50.44 50.30	6.50 6.57	13.10 13.03	118–119	3370, 2980, 2930, 1755, 1620, 1570, 1550, 1400, 1370, 1340, 1330, 1285, 1250, 1150, 1100, 985, 840	1.21 (3H, т, <sup>3</sup> J = 7.23, CH <sub>3</sub> в Еб); 1.51 (36H, c, 12CH <sub>3</sub> ); 3.47 (2H, м, <sup>3</sup> J = 7.23, <sup>3</sup> J = 5.91, NCH <sub>3</sub> ); 5.92 (1H, т, <sup>3</sup> J = 5.91, NH); [9.04, уш. c]	1.00	86.8
<b>2d</b>	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	51.53 51.06	6.71 6.73	12.36 12.76	101–102	3375, 2975, 2930, 1750, 1600, 1570, 1450, 1400, 1375, 1280, 1250, 1150, 1100, 1060, 835	0.95 (3H, т, <sup>3</sup> J = 7.03, CH <sub>3</sub> в Pr); 1.52 (36H, c, 12CH <sub>3</sub> ); 1.61 (2H, м, <sup>3</sup> J = 7.03, <sup>3</sup> J = 7.28, CH <sub>2</sub> ); 3.51 (2H, м, <sup>3</sup> J = 7.28, <sup>3</sup> J = 6.32, NCH <sub>3</sub> ); 5.87 (1H, т, <sup>3</sup> J = 6.32, NH); [9.05, уш. c]	2.00	94.8
<b>2e</b>	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	51.25 51.06	6.85 6.73	12.50 12.76	156–157	3350, 2975, 2930, 1760, 1595, 1575, 1565, 1530, 1460, 1420, 1370, 1340, 1280, 1250, 1150, 1140, 1110, 980, 835	1.25 (6H, д, <sup>3</sup> J = 6.65, 2CH <sub>3</sub> в i-Pr); 1.51 (36H, c, 12CH <sub>3</sub> ); 4.14 (1H, м, <sup>3</sup> J = 8.35, <sup>3</sup> J = 6.65, NCH <sub>3</sub> ); 5.63 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.35, NH); [8.80, уш. д]	0.50	94.7
<b>2f</b>	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	–	–	–	109–110	3370, 2980, 2930, 1715, 1680, 1600, 1575, 1530, 1450, 1400, 1370, 1330, 1280, 1250, 1145, 1100, 1070, 980, 810, 800	1.52 (36H, c, 12CH <sub>3</sub> ); 4.07 (2H, т, <sup>3</sup> J = 6.03, CH <sub>2</sub> ); 5.21 (2H, м, CH <sub>2</sub> =); 5.85 (1H, м, CH=); 5.96 (1H, т, <sup>3</sup> J = 6.03, NH); [9.22, уш. c]	1.30	94.8
<b>2g</b>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	52.19 51.93	6.81 6.91	12.50 12.52	142–143	3400, 2970, 2925, 1760, 1590, 1570, 1560, 1475, 1455, 1395, 1365, 1345, 1275, 1250, 1145, 1100, 1050, 835	1.44 (9H, c, 3CH <sub>3</sub> ); 1.51 (18H, c, 6CH <sub>3</sub> ); 1.53 (18H, c, 6CH <sub>3</sub> ); 5.77 (1H, c, NH); [7.85, уш. c]	24.00	61.0

<b>2h</b>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	49.21 49.24	6.37 6.42	12.71 12.75	137–138	3100, 2970, 2920, 1755, 1600, 1575, 1450, 1395, 1370, 1345, 1330, 1285, 1250, 1150, 1100, 980, 835	1.50 (36H, с, 12CH <sub>3</sub> ); 2.92 (1H, уш. с, OH); 3.59 (2H, м, <sup>3</sup> J = 5.63, <sup>3</sup> J = 4.88, NCH <sub>2</sub> ); 3.79 (2H, т, <sup>3</sup> J = 4.88, OCH <sub>2</sub> ); 6.97 (1H, т, <sup>3</sup> J = 5.63, NH); [8.83, уш. м]	0.60	94.2
<b>2i</b>	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	49.35 49.30	6.42 6.59	–	145–146	3400, 3200, 2970, 2930, 1760, 1700, 1670, 1570, 1550, 1450, 1390, 1360, 1320, 1270, 1250, 1150, 1080, 980, 830	1.507 (18H, с, 6CH <sub>3</sub> ); 1.514 (18H, с, 6CH <sub>3</sub> ); 2.91 (2H, т, <sup>3</sup> J = 5.63, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ); 3.46 (2H, т, <sup>3</sup> J = 5.63, CH <sub>2</sub> NH); [3.09, уш. с, NH <sub>2</sub> ] и [8.60, уш. с, NH]	0.60	96.9
<b>2j</b>	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	54.13 54.54	6.27 6.29	11.91 11.92	146–147	3375, 2980, 2925, 1760, 1710, 1600, 1570, 1530, 1450, 1400, 1370, 1330, 1280, 1250, 1140, 1100, 1060, 830	1.50 (18H, с, 6CH <sub>3</sub> ); 1.52 (18H, с, 6CH <sub>3</sub> ); 4.64 (2H, д, <sup>3</sup> J = 6.00, CH <sub>2</sub> Ph); 6.13 (1H, т, <sup>3</sup> J = 6.00, NH); 7.33 (5H, м, Ph); [9.50, уш. с]	0.50	88.1
<b>2k</b>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	50.48 50.30	6.69 6.57	13.02 13.03	159–160	2970, 2930, 1760, 1750, 1600, 1560, 1530, 1500, 1410, 1390, 1385, 1320, 1275, 1240, 1140, 1085, 845, 800	1.52 (36H, с, 12CH <sub>3</sub> ); 3.21 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )	0.16	93.5
<b>2l</b>	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	–	–	12.02 12.27	149–150	2980, 2930, 1760, 1600, 1570, 1510, 1450, 1370, 1280, 1250, 1150, 840	1.51 (36H, с, 12CH <sub>3</sub> ); 3.75 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> ); 3.85 (4H, м, 2OCH <sub>2</sub> )	24.00	33.3
<b>3</b>	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	47.05 47.69	6.46 6.24	16.19 15.57	78–79	3330, 3270, 2975, 2925, 1750, 1730, 1565, 1550, 1530, 1470, 1450, 1390, 1370, 1330, 1275, 1250, 1150, 1140, 1115, 1090, 985, 835	1.53 (36H, с, 12CH <sub>3</sub> ); 4.07 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7.34 (1H, уш. с, NH); 4.54 (уш. с, NH <sub>2</sub> ); 10.12 (уш. с, NH)	1.50	91.1
<b>4</b>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	–	–	27.84 27.98	109–110	3400–3100 шир. полоса, 2975, 2925, 1760, 1585, 1570, 1540, 1510, 1435, 1400, 1360, 1230, 1210, 1150, 1090, 1040, 970	1.52 (18H, с, 6CH <sub>3</sub> ); 4.05 и 4.20 (4H, два уш. с, 2NH <sub>2</sub> ); 7.40; 7.54; 8.08; 8.54 (2H, четыре уш. с, NH); 4.15 (уш. с, NH <sub>2</sub> ); 8.90 (уш. с, NH)	1.50	75.0
<b>6</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	49.05 49.30	8.60 8.27	9.98 9.58	129–130 (разл.)	–	1.42 (18H, с, 6CH <sub>3</sub> ); 2.42 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.67 (3H, уш. с, 3H, CH <sub>3</sub> NH <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	–	83.0
<b>7</b>	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	51.66 50.73	7.79 7.51	14.37 13.92	160 (разл.)	3400, 2920, 2925, 1760, 1590, 1570, 1560, 1530, 1475, 1455, 1395, 1365, 1345, 1275, 1250, 1145, 1100, 940, 835, 825	1.16 (12H, т, <sup>3</sup> J = 7.3, 4CH <sub>3</sub> ); 1.45 (36H, с, 12CH <sub>3</sub> ); 2.99 (8H, к, <sup>3</sup> J = 7.2, 4CH <sub>2</sub> ); 9.20 (4H, узк. м, 2NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	42.00	98.0

\* Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a** и **6** снимали в ДМСО-d<sub>6</sub>, соединений **2b–l**, **3**, **4** и **7** – в CDCl<sub>3</sub>.

\*\* В квадратных скобках приведены химические сдвиги групп NH и NH<sub>2</sub> в ДМСО-d<sub>6</sub>.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированных соединений

Соединение	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д. ( $\Delta\delta$ )						
	$\text{C}_{(2)}$	$\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(6)}$	COO	C-NO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	Остальные группы
<b>2a*</b>	166.30	169.02	158.19	100.50	86.27	27.50	
<b>2b</b>	165.59	168.80 168.00 (0.80)	158.30	101.20 100.77 (0.43)	86.08 85.97 (0.11)	27.50	28.00 (CH <sub>3</sub> N)
<b>2c</b>	164.94	168.76 168.10 (0.66)	158.29	101.41 100.69 (0.72)	86.01 85.88 (0.13)	27.48	36.27 (CH <sub>2</sub> N) 14.13 (CH <sub>3</sub> )
<b>2d</b>	165.21	168.79 168.13 (0.66)	158.33	101.18 100.75 (0.43)	86.03 85.91 (0.12)	27.52	43.03 (CH <sub>2</sub> N) 22.23 (CH <sub>2</sub> ) 11.12 (CH <sub>3</sub> )
<b>2e</b>	164.27	168.75 168.14 (0.61)	158.33	101.15 100.72 (0.43)	86.03 85.90 (0.13)	27.52	43.59 (CH) 22.13 (CH <sub>3</sub> )
<b>2f</b>	165.07	168.82 168.29 (0.53)	158.236	101.0 100.7 (0.30)	86.07 85.95 (0.12)	27.48	132.26 (CH=) 117.80 (CH <sub>2</sub> =) 43.56 (CH <sub>2</sub> N)
<b>2g</b>	164.28	168.03 167.85 (0.18)	158.33	101.03 100.64 (0.39)	86.00 85.96 (0.04)	27.49 27.47 (0.02)	46.33 (С четв.) 28.22 (CH <sub>3</sub> )
<b>2h</b>	165.13	168.63 167.79 (0.84)	158.45 158.30 (0.15)	101.12 100.66 (0.46)	86.35 86.10 (0.25)	27.47	60.53 (CH <sub>2</sub> O) 43.13 (CH <sub>2</sub> N)
<b>2i</b>	165.18	168.58 167.95 (0.63)	158.31	101.2** 100.6 (0.6)	85.98 85.61 (0.12)	27.49 27.47 (0.02)	43.38 (CH <sub>2</sub> NH) 40.37 (CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )
<b>2j</b>	165.14	168.94 168.40 (0.54)	158.27 158.26 (0.01)	101.10 100.72 (0.38)	86.12 86.03 (0.08)	27.50 27.47 (0.03)	136.45. 128.86. 128.02. 127.82. (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 45.20 (CH <sub>2</sub> N)
<b>2k</b>	163.99	167.86	158.41	101.36	85.76	27.49	36.52 (CH <sub>3</sub> N)
<b>2l</b>	163.43	168.28	158.31	101.19	85.94	27.53	66.16 (CH <sub>2</sub> O) 43.89 (CH <sub>2</sub> N)
<b>3</b>	166.76	169.07 168.14 (0.93)	158.16	100.98 100.64 (0.34)	86.25	27.50	
<b>4</b>	167.41 (2) и (4)	166.93	158.97	101.09	85.629	27.634	
<b>7***</b>	168.99 [170.41]		158.70 [163.13]	100.98 [112.77]	85.05 [80.06]	27.39 [28.12]	42.30 (CH <sub>2</sub> N) 11.29 (CH <sub>3</sub> )

\* Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  – 15.25 м. д.

\*\* Точность невелика из-за малой интенсивности сигналов.

\*\*\* В квадратных скобках приведены химические сдвиги соответствующих атомов углерода, относящихся к отрицательно заряженным фрагментам молекулы.

1.5 ч, разбавляют водой до объема 60–70 мл, выдерживают до образования осадка продукта, который отфильтровывают и высушивают на воздухе.

**Метиламмониевая соль ди-трет-бутилового эфира нитромалоновой кислоты (6).** К раствору 1.716 г (2 ммоль) соединения **1** в 20 мл эфира при комнатной температуре и перемешивании прибавляют 2 мл 25% водного раствора метиламина (или пропускают газообразный метиламин) до образования осадка продукта **6**. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, высушивают на воздухе. Эфирный слой фильтра высушивают, упаривают, получают соединение **2b** с выходом 93%.

**2,4-Бис(диэтиламмониевая) соль 2,4-бис(трет-бутоксикарбонилнитрометил)-6-[ди(трет-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина (7).** К раствору 1.716 г (2 ммоль) соединения **1** в 20 мл эфира прибавляют 5 мл диэтиламина и смесь выдерживают при комнатной температуре 42 ч. Выпавший осадок продукта **7** отфильтровывают, промывают эфиром, высушивают на воздухе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 79 (1999).
2. А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 1254 (1997).
3. А. В. Скрыпка, Н. А. Таран, В. А. Савелова, В. А. Михайлов, Л. П. Дрижд, *Укр. хим. журн.*, **62**, № 8, 116 (1996).
4. А. Н. М. Renfrew, J. A. Taylor, J. M. J. Whitmore, A. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2383 (1994).
5. В. И. Келарев, Аммар Диби, А. Ф. Лунин, *ХГС*, 1557 (1985).
6. E. M. Smolin, L. Rapoport, in *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Ed. A. Weisberger, Wiley-Interscience, New York, London; 1959, **13**, 186.
7. М. И. Богницкий, Г. Б. Федорова, И. М. Долгопольский, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **24**, 101 (1979).
8. А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 674 (1995).
9. А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, М. В. Поворин, Д. Е. Дмитриев, М. О. Декаприлевич, Ю. А. Стреленко, Ю. Т. Стручков, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 679 (1995).
10. Г. М. Вахатова, О. С. Анисимова, Л. Н. Яхонтов, *ХГС*, 684 (1981).
11. F. C. Escribano, M. P. D. Alcántara, A. Gómez-Sánchez, *Tetrahedron Lett.*, 6001 (1988).
12. Н. В. Алексеева, К. Ф. Турчин, О. С. Анисимова, Ю. Н. Шейнкер, Л. Н. Яхонтов, *ХГС*, 1655 (1990).
13. Н. В. Алексеева, Л. Н. Яхонтов, *ХГС*, 700 (1985).
14. Н. В. Алексеева, К. Ф. Турчин, О. С. Анисимова, Ю. Н. Шейнкер, Л. Н. Яхонтов, *ХГС*, 1529 (1989).
15. *Защитные группы в органической химии*, под ред. Дж. МакОми, Мир, Москва, 1976, 194.
16. А. В. Попов, А. В. Шастин, Е. Л. Лузина, А. Н. Пушин, Т. Н. Гавришова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1568 (1999).

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 142432, Россия  
e-mail: shastin@icp.ac.ru

Поступило в редакцию 19.04.2000  
После переработки 02.10.2000

<sup>a</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского, Москва 117913,  
Россия