



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  $^{13}\text{C}$  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  $\text{CH}_3$  заместителя в положении 4 гетероцикла.

Механизм процесса напоминает обычное взаимодействие аминов с карбонильными соединениями, с той лишь разницей, что присоединение аниона происходит по  $\pi$ -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  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $^{13}\text{C}$  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  $\text{cm}^{-1}$  (гетероцикл). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ): 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  $^{13}\text{C}$  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-триазинил-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,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 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-триазинил-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,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 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