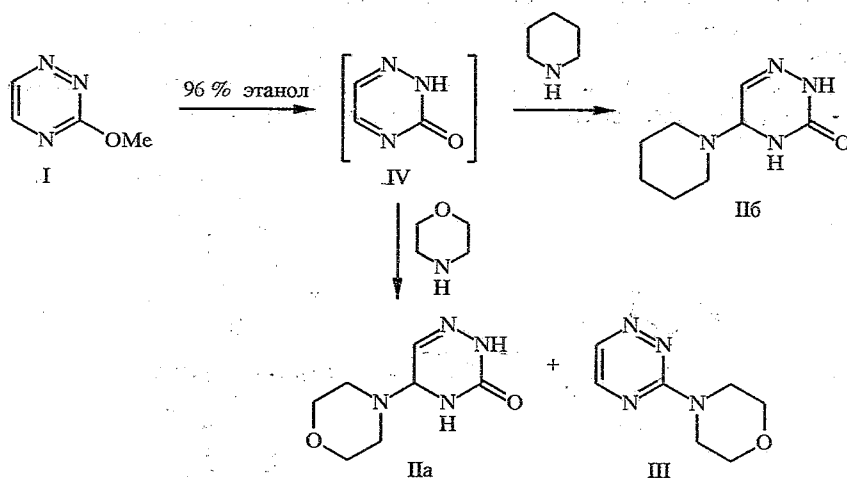


ОБРАЗОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ N-АДДУКТОВ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ

Ранее сообщалось только о регистрации спектральными методами аминоксидов 1,2,4-триазинов по связи $C(5)=N(4)$ и об окислении таких аддуктов, генерированных *in situ*, под действием перманганата калия [1, 2].

При изучении реакций 3-метокси-1,2,4-триазина (I) с циклоалкилами было обнаружено образование устойчивых продуктов ковалентного присоединения морфолина и пиперидина к 1,2,4-триазиновому ядру. Так, при обработке 3-метокси-1,2,4-триазина (I) морфолином в 96% этаноле из реакционной смеси были выделены 5-морфолино-4,5-дигидро(2H)-1,2,4-триазин-3-он (IIa) и 3-морфолино-1,2,4-триазин (III). Кипячение триазина I с пиперидином в этаноле приводит к аналогичному N-аддукту (IIб). Образование соединений IIa,б, вероятно, происходит через промежуточный 2H-1,2,4-триазин-3-он (IV), образующийся в результате гидролиза триазина I под действием присутствующей в этаноле воды.

Строение полученных N-аддуктов IIa,б установлено на основании данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР соединений IIa,б было сделано на основе экспериментов по гомо- и гетероядерному двойному резонансу. Физико-химические характеристики сопутствующего продукта III идентичны литературным данным для 3-морфолино-1,2,4-триазина [3].



5-Морфолино-4,5-дигидро(2H)-1,2,4-триазин-3-он (IIa). Выход 21%. $T_{пл}$ 173...190 °C (разл.). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- D_6): 9,94 (1H, уш. с, $^4J_{6,2}=0,9$ Гц, $N(2)-H$); 7,74 (1H, уш. с, $^4J_{6,4}=0,9$ Гц, $N(4)-H$); 6,69 (1H, м, $^3J_{6,5}=3,3$, $^4J_{6,4}=0,9$ Гц, H-6); 4,60 (1H, м, $^3J_{5,6}=3,3$ Гц, H-5); 3,55 и 2,47 (8H, м, морфолин). Найдено, %: C 45,8; H 6,5; N 30,3. $C_7H_{12}N_4O_2$. Вычислено, %: C 45,9; H 6,6; N 30,6.

5-Пиперидино-4,5-дигидро(2H)-1,2,4-триазин-3-он (IIб). Выход 21%. $T_{пл}$ 170...185 °C (разл.). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- D_6): 9,94 (1H, уш. с, $^4J_{6,2}=0,9$ Гц, $N(2)-H$); 7,67 (1H, уш. с, $^4J_{6,4}=0,9$ Гц, $N(4)-H$); 6,67 (1H, м, $^3J_{6,5}=3,3$, $^4J_{6,2}=^4J_{6,4}=0,9$ Гц, H-6); 4,56 (1H, м, $^3J_{5,6}=3,3$ Гц, H-5); 2,48 и 1,43 м. д. (10H, м, пиперидин). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- D_6): 152,97 ($J_{C(3)NH}$) = 5,2, $^3J_{C(3)N(5)}$ = 5,2 Гц, C(3); 136,01 ($^1J_{C(5)H}$) = 189,1, $^2J_{C(6)N(5)}$ = 10,8, $^3J_{C(6)NH}$ = 6,7 Гц, C(6); 70,23 ($^1J_{C(5)H}$) = 152,4, $^2J_{C(5)N(6)}$ = 12,0 Гц, C(5); 48,18 ($^1J_{C(5)H}$) = 132,9 Гц, α -C-пиперидина); 26,47 ($^1J_{C(5)H}$) = 126,4 Гц, β -C-пиперидина); 24,89 ($^1J_{C(5)H}$) = 126,2 Гц, γ -C-пиперидина). Найдено, %: C 52,5; H 7,7; N 30,4. $C_8H_{14}N_4O$. Вычислено, %: C 52,7; H 7,7; N 30,8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rykowski A., van der Plas H. C., van Veldhuizen A. // *Rec. Trav. Chim.* — 1978. — Vol. 97. — P. 73.
2. Rykowski A., van der Plas H. C. // *Synthesis*. — 1985. — N 9. — P. 884.
3. Алексеев С. Г., Чарушин В. Н., Чупахин О. Н., Шоршнев С. В., Чернышев А. И., Клюев Н. А. // *ХГС*. — 1986. — № 11. — С. 1535.

С. Г. Алексеев, С. В. Шоршнев, Б. В. Рудаков

Екатеринбургское пожарно-техническое училище МВД РФ, Екатеринбург 620066

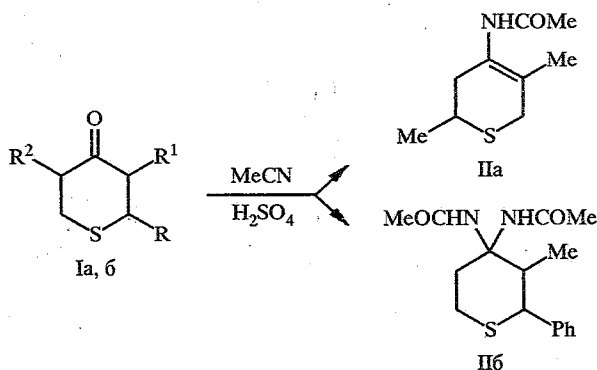
Поступило в редакцию 21.11.96
После переработки 09.01.97

ХГС. — 1997. — № 5. — С. 713.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С АЦЕТОНИТРИЛОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Ранее мы показали [1], что взаимодействие замещенных 4-пиперидонов с ацетонитрилом (соотношение реагентов 1 : 4) в присутствии серной кислоты приводит к образованию соответствующих бисамидов — 4,4-диацетиламинопиперидинов. Представлялось интересным изучить возможность получения бисамидов из других насыщенных гетероциклических кетонов.

Мы предприняли попытку получить бисамиды по аналогии с работой [1] из некоторых тетрагидротиопиран- и тетрагидропиран-4-онов.



I, IIa R = R² = Me, R¹ = H; 6 R = Ph, R¹ = Me, R² = H

Мы установили, что 2,5-диметил- и 3-метил-2-фенилтетрагидротиопиран-4-оны (Ia, 6) реагируют с ацетонитрилом (соотношение реагентов 1 : 4 и 1 : 2, 1 сут при 20 °С). В случае кетона Ia после экстракции горячим гексаном из реакционной смеси был выделен с выходом 30% 4-ацетиламино-3,6-диметил-5,6-дигидро-2H-тиопиран (IIa), *T*_{пл} 107...108 °С (из гексана), ИК спектр: ~1510 (NH деф.), 1630...1670 (C=O, амид и C=C), ~3200 см⁻¹ (NH вал.). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,28 (3H, д, 6-CH₃); 1,7 (3H, с, 3-CH₃); 2,04 (3H, с, COCH₃); 2,15 и 2,63 (5-CH₂); 2,92 и 3,45 (2-CH₂); 3,05 (1H, м, 6-Ha); 6,75 м. д. (1H, уш. с, NH), *J*_{2a2e} = *J*_{5a5e} = 17,1; *J*_{5a6a} = 10,2; *J*_{5e6a} = 3,9; *J*_{6aCH3} = 6,84 Гц. В тех же условиях из кетона Ib получена смесь соединений, в которой по спектру ПМР основным компонентом является диамид IIб. Спектр ПМР (CDCl₃): 0,86 (3H, д, 3-CH₃); 1,99 (3H, с, COCH₃); 2,16 (3H,