

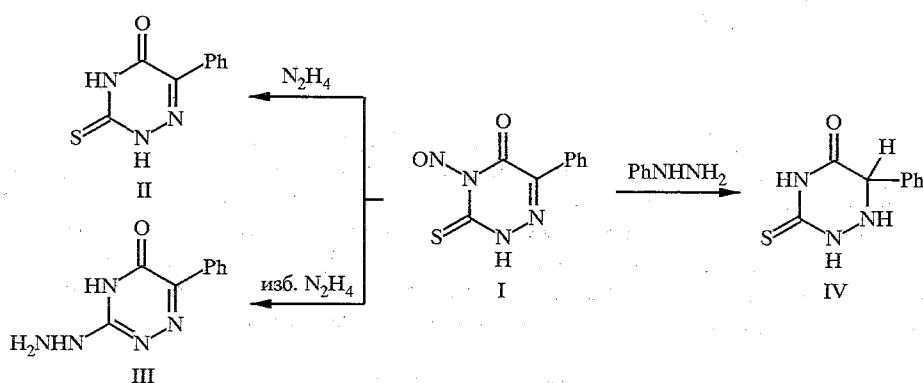
Л. М. Миронович

РЕАКЦИИ 4-НИТРОЗО-1,2,4-ТРИАЗИНА
С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

При действии на 4-нитрозо-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2Н)-тион-5-он гидразина происходит отщепление нитрозогруппы, а фенилгидразина — наряду с отщеплением нитрозогруппы идет восстановление двойной связи в триазиновом кольце. Обсуждены спектральные характеристики соединений и предполагаемый механизм реакции.

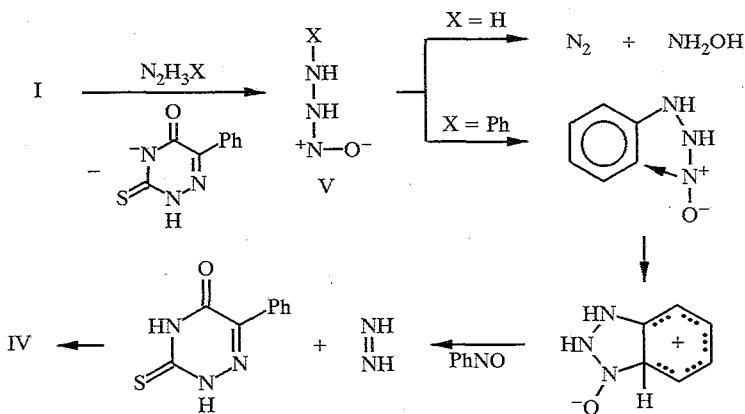
Для производных 1,2,4-триазина 4-замещенных производных особенно характерна пестицидная и фармакологическая активность [1]. Ранее было показано [2], что при кипячении 4-нитрозо-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2Н)-тион-5-она (I) в ледяной уксусной кислоте с первичными ароматическими аминами получаются 4-арилазотриазины. В настоящей работе исследовано взаимодействие соединения I [3] с гидразином и фенилгидразином.

При кипячении соединения I с небольшим избытком 84% гидразингидрата в изопропиловом спирте был выделен 6-фенил-1,2,4-триазин-3(2Н)-тион-5(4Н)-он (II), а с трехкратным избытком гидразингидрата — 3-гидразино-6-фенил-1,2,4-триазин-5(4Н)-он (III). Кипячение в изопропиловом спирте соединения I с избытком фенилгидразина ведет к образованию 1,6-дигидро-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2Н)-тион-5(4Н)-она (IV). Характеристики и свойства соединений II, III соответствовали описанным в [4, 5].



Соединение IV белого цвета, нерастворимо в воде, растворимо в полярных органических растворителях. В ИК спектре соединения IV отсутствует полоса поглощения при 1500 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ соединения I. Валентные колебания карбонильной и тиоксогрупп смешены до 1685 и 1195 см^{-1} по сравнению с соединением I (1620 и 1185 см^{-1} соответственно). В спектрах ПМР соединения IV наблюдаются два дублета при $3,04$ и $6,11 \text{ м. д.}$, относимые к протонам в положении 6 и 1 триазинового кольца соответственно, а синглеты протонов при атомах $\text{N}_{(2)}$ и $\text{N}_{(4)}$ находятся при $12,81$ и $13,43 \text{ м. д.}$ Для масс-спектра соединения IV характерен пик молекулярного иона $207,2 (\text{M}^+, 5,4)$.

Представляет определенный интерес анализ причин различного хода реакции 4-нитрозотриазина с гидразином и фенилгидразином. Если механизм взаимодействия включает образование «триазиназосоединения» с последующим расщеплением основанием, то отличие от реакции Кижнера—Вольфа заключается в образовании в смеси продуктов реакции кроме азота еще и производного гидроксиламина (или нитрена). Возможно, что по такому механизму протекает реакция соединения I с гидразином. Сходство строения реагентов — гидразина и фенилгидразина — позволяет предполагать наличие хотя бы одного общего интермедиата, а восстановление триазинового кольца не вписывается в механизм по Кижнеру—Вольфу. Известно, что в 1,2,4-триазинах наиболее электронодефицитно и чувствительно к атаке восстановителей положение 5 кольца [1]. В данном случае оно не затрагивается, что позволяет косвенно заключить о некоторой избирательности восстанавливающего агента. Таким агентом, селективно восстанавливающим двойные связи в кольце и не затрагивающим карбонильной группы, в принятых экспериментальных условиях мог бы быть диимид ($\text{NH}=\text{NH}$) [6]. Должна существовать также причина повышенного образования диимida в случае применения фенилгидразина. По нашему мнению, всем этим требованиям может удовлетворять приведенная ниже схема:



Судьба интермедиата V, по-видимому, зависит от природы заместителя: в случае фенильного заместителя происходит перегруппировка с выбросом диимida и образованием в конечном итоге нитрозобензола; если заместитель не имеет стабилизирующего влияния (H, Alk), то распад интермедиата V идет с выделением азота. Взаимодействие образовавшегося диимida с двойной связью в триазиновом кольце протекает аналогично описанному [6], через неполярное переходное состояние с выделением азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в таблетках КВг, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-4878 с рабочей частотой 80 МГц в $\text{CDCl}_3-\text{CD}_3\text{OD}$, внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектр снят на масс-спектрометре МС-1302, энергия ионизующих электронов 70 эВ. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол—хлороформ—ацетон, 8 : 4 : 1.

1,6-Дигидро-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5(4H)-он (IV). Кипятят 0,04 моль 4-нитрозо-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5-она с 0,041 моль фенилгидразина в 50 мл изопропилового спирта 4...4,5 ч. Оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Очистку производят перекристаллизацией из изопропилового спирта. Выход 48%, $T_{\text{пл}}$ 262...263 °C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1195 ($\text{C}=\text{S}$), 1100, 1030, 995 (триазин-кольцо). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,50...7,87 (5H, м), 3,04 (1H, д), 6,11 (1H, д), 12,81 (1H, с), 13,43

(1Н, с). Масс-спектр, m/z : М⁺ 207,2 (5,4), 205,0 (95,8), 119,1 (26,6), 118,1 (100,0), 104,2 (19,7), 103,1 (15,3), 91,1 (30,4), 89,1 (23,4), 77,1 (21,7), 76,1 (11,9), 59,0 (12,3), 28,1 (1,8). Найдено, %: С 52,2, Н 4,4, N 20,2. С₉H₉N₃OS. Вычислено, %: С 52,2, Н 4,4, N 20,3.

3-R-6-Фенил-1,2,4-триазин-5(4Н)-оны (II и III). Кипятят 0,04 моль соединения I с 0,045 моль 84% гидразингидрата или 0,12 моль гидразингидрата в 50 мл изопропилового спирта 3,5...4 ч. Оставляют на ночь, осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Очистку производят перекристаллизацией из изопропилового спирта.

Соединение II. Выход 68%, $T_{пл}$ 258...259 °C. Характеристики и свойства соответствуют соединению, полученному по методике [4].

Соединение III. Выход 64%, $T_{пл}$ 222...223 °C. Характеристики и свойства соответствуют соединению, полученному по методике [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронович Л. М., Промоненков В. К. // Итоги науки и техники. Органич. химия. — 1990. — Т. 22. — С. 3.
2. Миронович Л. М., Промоненков В. К., Богушевич С. Е. // ХГС. — 1987. — № 6. — С. 833.
3. Миронович Л. М., Промоненков В. К., Крысин В. П. // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 400.
4. Dawnis J., Grunde G., Jacquier R. // Bull. soc. chim. France. — 1972. — N 4. — P. 1511.
5. Sasaki T., Minemoto K. // Chem. Pharm. Bull. — 1965. — Vol. 13. — P. 1168.
6. Кери Ф., Саннберг Р. Углубленный курс органической химии. — М.: Химия, 1981. — Т. 2. — 456 с.

Сумський національний університет,
Суми 244007

Поступило в редакцию 20.05.96