

Л. М. Миронович

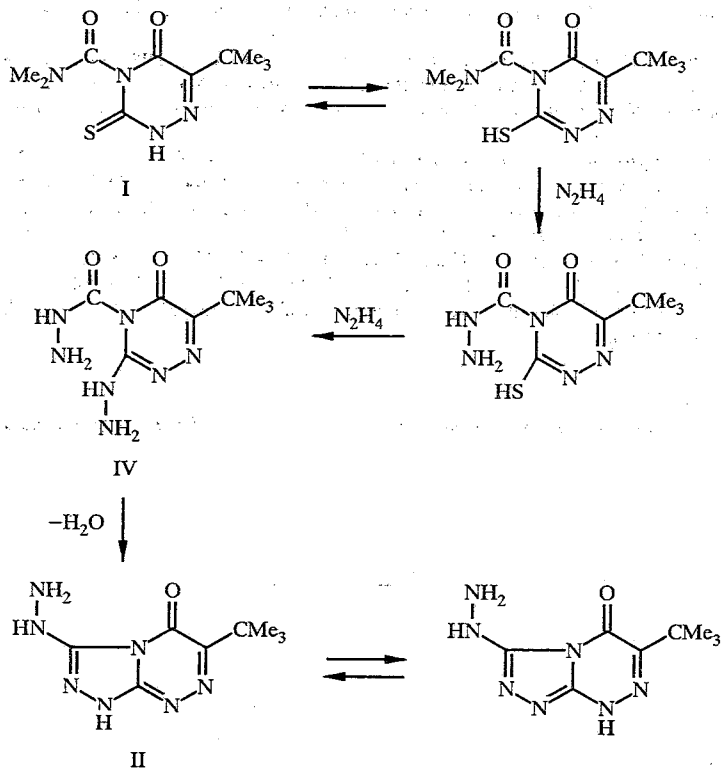
**СИНТЕЗ 3-ГИДРАЗИНО-6-*трет*-БУТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО-
[3,4-*c*]-1,2,4-ТРИАЗИН-5-ОНА**

Взаимодействием замещенного 4-(*N,N*-диметилкарбамоил)-3-тиоксо-1,2,4-триазина с гидразином синтезирован 3-гидразино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин-5-он. Обсуждены спектральные характеристики и предполагаемый механизм реакции.

Для производных 1,2,4-триазина характерны различные виды биологической активности [1]. Особый интерес с точки зрения расширения спектра биологически активных веществ представляют конденсированные бициклические системы на основе 1,2,4-триазинов. Нами предложен новый метод синтеза бициклических триазинов, образующихся при взаимодействии гидразина с 4-замещенными 1,2,4-триазинами. Реакции подобного типа для 1,2,4-триазинов и образующиеся при этом соединения в литературе не описаны.

Объектом исследования служил 4,5-дигидро-4-(*N,N*-диметилкарбамоил)-3-тиоксо-5-оксо-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазин (I), синтез и свойства которого соответствовали описанным в [2].

При кипячении соединения I с гидразином в изопропиловом спирте с добавками каталитических количеств соляной кислоты в течение 3,5...4 ч выделен с хорошим выходом 3-гидразино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин-5-он (II).



Соединение II представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, растворимое в большинстве кислородсодержащих органических растворителей. При плавлении меняет цвет на желтый, который при охлаждении не восстанавливается.

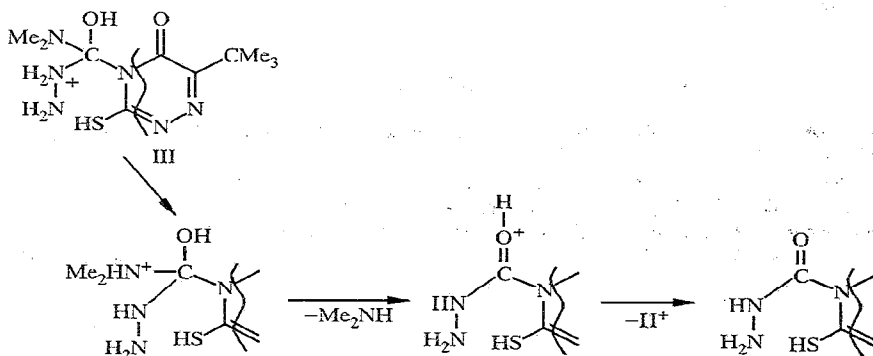
Строение соединения II установлено на основе данных элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрологии.

В ИК спектре соединения II исчезают полосы поглощения при 1165 (ν_{C-S}) и 1710 см^{-1} ($\nu_{C=O}$, карбонильная группа), имеющиеся в спектре соединения I. Появляются полосы поглощения при 3365, 3240 (ν_{NHNH_2}) и сохраняются полосы поглощения при 3460 (ν_{NH}) и 1660 см^{-1} ($\nu_{C=O}$, тр. кольцо), которые претерпевают некоторый сдвиг по сравнению со спектром соединения I.

В спектре ПМР исчезает синглет при 3,41 м. д., отнесенный к протонам групп N,N-диметилкарбамоильного фрагмента соединения I. В слабом поле при 12,04 м. д. наблюдается слабый уширенный синглет протонов группы NH кольца, а при 8,42, 6,70 и 4,50 м. д. — группа слабых уширенных сигналов, которые относят к протонам гидразиновой группы [3]. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона 223,2 (M^+ 52,2%).

Возможность синтеза соединения II объясняется наличием в молекуле исходного триазина I двух реакционных центров: карбонильной группы карбамоильного остатка и тиоксогруппы в положении 3 кольца. Характер взаимодействия гидразина с этими функциональными группами существенно различен. Реакция гидразинолиза серусодержащих триазинов представляет собой нуклеофильное замещение типа ароматического и в значительной мере облегчается электронодефицитным характером триазинового кольца [1]. Известно [4], что аналогичные реакции замещения метилмеркаптогруппы на гидразиногруппу происходят намного быстрее и с лучшими выходами по сравнению с тиоксогруппой. Это дает возможность предположить, что с гидразином предпочтительно реагирует тиольная форма 1,2,4-триазина. Ввиду высокой энергии активации таутомерного перехода тион \rightleftharpoons тиол в триазиновом ряду в наших экспериментальных условиях принцип Кертена—Гаммета, по-видимому, неприменим.

Сложнее характер взаимодействия гидразина с карбонильной группой N,N-диметилкарбамоильного остатка, имеющей амидный или даже мочевиный характер. Согласно общепринятым представлениям [5], определяющей стадией реакции является внутримолекулярный перенос протона в тетраэдрическом интермедиате III, образующемся при действии гидразина на соединение I.



Приведенный путь реакции обусловлен относительно большей основностью диметиламиногруппы по сравнению с карбонильным кислородом или N(4) кольца, а также тем, что диметиламин — «хорошая» уходящая группа. Побочные реакции: образование амидразона (при переносе протона на кислород) и размыкание триазинового цикла (при миграции протона на азот

кольца), судя по высокому выходу продукта II, не вносят существенного вклада в ход процесса. Электронодефицитный характер триазинового кольца, в сочетании со своеобразием строения 4,5-дигидро-5-оксо-1,2,4-триазина, не дает возможности для рассредоточения положительного заряда интермедиата III в триазиновом кольце.

Исходя из структуры синтезированного триазолотриазина II можно предположить параллельное протекание гидразинолиза по двум реакционным центрам: карбонильной и серусодержащей группам. По-видимому, на первом этапе это приводит к образованию дигидразинилтриазина IV. Замыкание цикла происходит путем взаимодействия гидразиногруппы в положении 3 кольца с карбонильной группой остатка карбгидразида в положении 4 кольца. Процесс протекает через интермедиат подобный V, но с отщеплением воды. Лучшей уходящей группы уже нет, а замыкание цикла термодинамически выгодно. Иные варианты протекания процесса (последовательная атака карбамоильного остатка двумя молекулами гидразина; взаимодействие карбгидразидного остатка с тиольной группой в положении 3 кольца) противоречат структуре синтезированного соединения II.

Синтезированное соединение может найти применение в качестве полупродукта для синтеза фармакологических препаратов и пестицидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr, спектры ПМР получены в ДМСО- D_6 на спектрометре Tesla BS-487 В с частотой 80 МГц, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр снят на масс-спектрометре МС-1302 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Чистоту продукта контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол—хлороформ—ацетон, 4 : 2 : 1.

3-Гидразино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин-5-он (II, $C_8H_{13}N_7O$). К суспензии 0,02 моль 4,5-дигидро-4-(*N,N*-диметилкарбамоил)-3-тиоксо-5-оксо-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазина (I) в 50 мл изопропилового спирта добавляют 20 мл 64% гидразингидрата и 2 мл соляной кислоты. Реакционную смесь кипятят 3,5...4 ч, фильтруют горячей. Избыток изопропилового спирта удаляют упариванием до 1/3 объема. Охлаждают до 20...25°C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе. Очищают пересаживаем из смеси ацетон—вода, 1 : 3, и получают соединение II. $T_{пл}$ 233...234°C, выход 78%. ИК спектр: 3460 (ν_{NH} , кольца), 3365, 3240 (ν_{NHNH_2}), 1660 ($\nu_{C=O}$), 1550 (δ_{NH}), 1110, 1045, 975 cm^{-1} (тр. кольца). Спектр ПМР: 1,25 [с, C(CH₃)₃], 8,42, 6,70, 4,50 (с, NHNH₂, сл. ушир.), 12,04 м. д. (с, NH кольца, сл. ушир.). Масс-спектр, m/z (%): 223,2 (M^+ 52,2), 208,2(74,7), 125,1(100), 99,1(42,0), 98,1(31,1), 84,2(19,1), 83,2(11,0), 57,1(24,4), 42,1(23,7), 44,1(26,9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронович Л. М., Промоненков В. К. // Итоги науки и техники. Сер. Орган. химия. — 1990. — Т. 22. — С. 3.
2. Миронович Л. М., Промоненков В. К. // ХГС. — 1989. — № 7. — С. 969.
3. Paudler W. W., Chen T. K. // J. Heterocycl. Chem. — 1970. — Vol. 7. — P. 767.
4. Mansour A. K., Ibrahim Y. A. // J. Prakt. Chem. — 1973. — Bd 315. — S. 221.
5. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. — М.: Химия, 1981. — Т. 1. — 520 с.