

Н. П. Бельская, Е. Е. Зверева, Л. А. Бабушкина,
В. А. Бакулев

РЕАКЦИИ
2-АРИЛГИДРАЗОНОАЦЕТАМИДОВ С ОРТОЭФИРАМИ.
СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕТРАГИДРО-1,2,4-ТРИАЗИНОВ

Проведено исследование реакции арилгидразоноацетамидов с триэтилортоформиатом и триэтилортоацетатом. Показано, что при взаимодействии ортомуравьиного эфира с указанными амидами, замещенными по карбамоильной функции алкильными группами нормального строения, происходит их циклизация в 2-арил-4-алкил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилы, в то время как реакция N-фенил- и N-циклоалкилацетамидов с ортомуравьиным эфиром приводит к продуктам этилирования этих соединений по гидразонному фрагменту. При взаимодействии арилгидразоноацетамидов с ортоуксусным эфиром реализуется последнее превращение с образованием исключительно 2-(арилэтилгидразоно)ацетамидов.

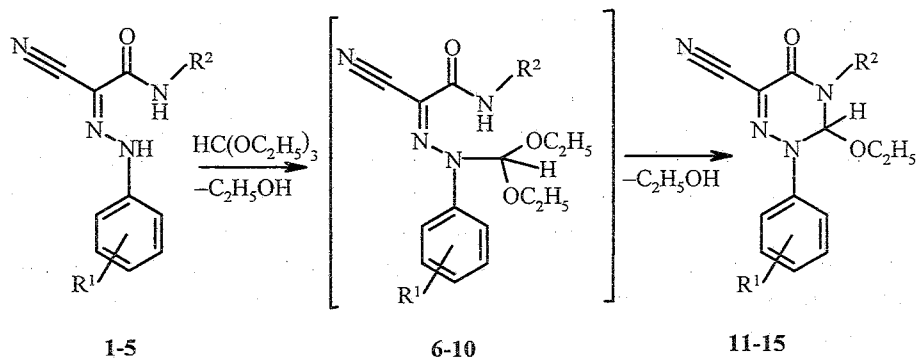
Ключевые слова: арилгидразоны, ортоэфиры, тетрагидротриазиноны.

Арилгидразоны известны более 100 лет и в настоящее время хорошо изучены [1]. Показано, что эти соединения способны вступать в реакции с электрофильными [2], нуклеофильными реагентами [3] и радикалами [4], а также в реакции циклоприсоединения [5]. На их основе были получены самые разнообразные органические вещества, в том числе пяти-, шести- и семичленные гетероциклические соединения [6].

Несмотря на большое число публикаций, посвященных химии гидразонов, взаимодействие арилгидразоноацетамидов с ортоэфирами до нашего предварительного сообщения [7] описано не было. Вместе с тем, по аналогии с реакциями *орто*-аминоамидов [8] и *орто*-аминогидразидов [9] с этилортоацетатом и этилортоформиатом, можно было предположить, что эта реакция может служить методом синтеза 1,2,4-триазинов, относящимся к редко используемому типу комбинаций (5+1) атомных фрагментов [10].

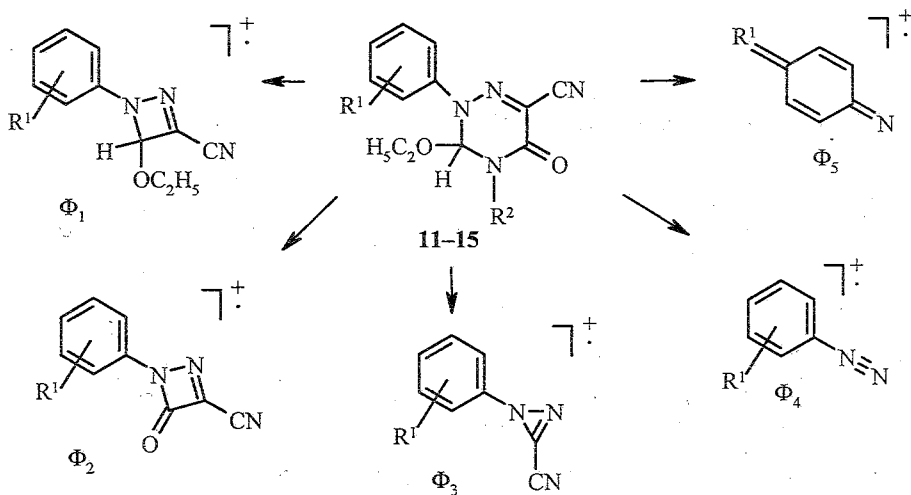
Исходные N-карбамоилзамещенные арилгидразоноацетамиды 1–5 были получены сочетанием ароматических диазопроизводных с соответствующими амидами циануксусной кислоты по известной методике [1].

Взаимодействие соединений 1–5 с этилортоформиатом и этилортоацетатом проводили при длительном кипячении в избытке ортоэфира аналогично методу [8, 9]. Было обнаружено, что единственными продуктами реакции гидразонов 1–5 с триэтилортоформиатом, протекающей, по-видимому, через интермедиаты 6–10, которые стабилизируются в результате отщепления молекулы спирта, являются 2-арил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилы 11–15, содержащие в положении 4 триазинового цикла алкильный или бензильный заместители.



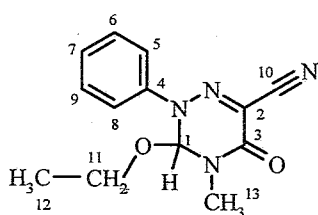
- 1, 6, 11a-j, R² = CH₃, a R¹ = 4-OCH₃, b R¹ = 4-CH₃, c R¹ = H, d R¹ = 4-Cl, e R¹ = 4-F, f R¹ = 3-CF₃, g R¹ = 2,4-дихлор, h R¹ = 4-COOC₂H₅, i R¹ = 4-NO₂, j ArR¹ = β-нафтил;
 2, 7, 12b, d, f R² = C₂H₅, b R¹ = 4-CH₃, d R¹ = 4-Cl, f R¹ = 3-CF₃;
 3, 8, 13a, d, i R² = C₂H₄OCH₃, a R¹ = 4-OCH₃, d R¹ = 4-Cl, i R¹ = 4-NO₂;
 4, 9, 14a, b, d, i R² = C₄H₉, a R¹ = 4-OCH₃, b R¹ = 4-CH₃, d R¹ = 4-Cl, i R¹ = 4-NO₂;
 5, 10, 15a, d, i R² = CH₂C₆H₅, a R¹ = 4-OCH₃, d R¹ = 4-Cl, i R¹ = 4-NO₂

В масс-спектрах соединений 11–15 присутствуют пики молекулярных ионов M⁺ с интенсивностью 10–100%. Характерным также является присутствие в масс-спектрах соединений 11–15 иона [M–OC₂H₅]⁺ (5–100%). Максимальным пиком чаще всего является пик иона алкильного заместителя с m/z = R² (78–100%). Наряду с ним содержатся пики ионов, соответствующих описанной фрагментации триазинонового цикла [10].

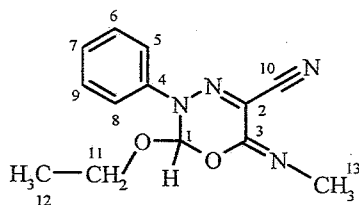


В ИК спектрах триазинов 11–15 имеются характеристические полосы валентных колебаний цианогруппы в области 2210–2230 см⁻¹, карбонильной группы в области 1680 см⁻¹, валентных колебаний C–H связей метильных и метиленовых групп в области 2890, 2930, 2940, 2980 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H триазинов 11–15 по сравнению со спектрами исходных гидразонов 1–5 отсутствуют сигналы протонов групп NH и появляется сигнал протона, связанного с C(3) гетероцикла, при 6.55–7.25 м. д., а также сигналы протонов этоксигруппы при 1.0 и 3.4 м. д. Строение продуктов 11a,c,d,h, 12d, 13d и 14d было также подтверждено данными спектрами ЯМР ¹³C, в которых присутствуют

сигналы атомов углерода этокси группы при 13.12–14.65 и 59.52–61.07, интенсивный сигнал атома углерода C(3) при 90.94–93.26, сигнал углерода триазинового цикла, связанного с цианогруппой, при 113.68–115.50 и углерода группы CN при 113.05–113.70 м. д. Углеродные атомы ароматического ядра дают резонансные сигналы в области 114.74–158.49, а углерод карбонильной группы — при 152.12–152.97 м. д. В этой реакции не исключается возможность циклизации с участием другого нуклеофильного центра — атома кислорода карбоксаимидной группы. Такое направление циклизации должно приводить к образованию оксадиазина **16**.



11c



16c

Однако исследование дальних констант спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ в спектре соединения **11c** показало, что в отличие от структуры **16c**, для которой взаимодействие между атомами C(1)–H(13) и C(13)–H(1)

Таблица I

Данные масс-спектрометрии
триазинов **11a,c,d,f,h**, **12b,f**, **13d,i**, и **14a**, **15d,I**, m/z (%)

Соединение	M^+	$(M-OEt)^+$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	R_2^{++}
11a	288	243	231	201	173	135	121	
	(14.58)	(12.51)	(0.29)	(2.42)	(38.23)	(9.55)	(100)	
11c	258	213	201	171	143	105	91	
	(38.99)	(100)	(1.07)	(1.82)	(25.54)	(42.21)	(46.91)	
11d	292	247	235	—	177	139	125	
	(33.37)	(31.00)	(100)		(33.64)	(39.93)	(56.63)	
11f	326	281	269	239	211	173	159	
	(92.77)	(91.85)	(6.63)	(2.92)	(19.75)	(27.10)	(44.31)	
11h	330	285	273	243	215	177	163	
	(100)	(95.68)	(1.25)	(0.72)	(64.19)	(27.15)	(88.13)	
12b	286	241	215	185	157	119	105	
	(77.14)	(74.01)	(2.27)	(3.18)	(44.43)	(27.52)	(48.10)	
12f	340	295	269	239	211	173	159	
	(56.06)	(43.66)	(2.77)	(1.65)	(13.46)	(20.99)	(27.21)	
13d	336	291	235	205	177	139	125	59
	(100)	(77.83)	(2.60)	(2.33)	(42.68)	(53.85)	(48.71)	(84.22)
13i	347	302	246	216	188	150	136	59
	(49.42)	(59.72)	(2.35)	(1.72)	(15.55)	(46.81)	(14.92)	(100)
14a	330	285	231	201	173	135	121	57
	(23.80)	(22.57)	(2.12)	(5.83)	(40.31)	(14.63)	(35.12)	(100)
15d	368	323	—	—	177	139	125	91
	(24.74)	(4.27)			(1.44)	(6.13)	(6.47)	(100)
15i	379	334	—	—	—	150	136	91
	(47.45)	(7.31)				(4.38)	(1.49)	(100)

Таблица 2

Спектры ЯМР ^{13}C для соединений 11a,c,d,h, 12d, 13d и 14d, ДМСO-d₆, δ , м. д.

Соединение	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	R ²	R ¹	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	>CH- (OEt)	C-CN	C-CN	C _{ар}	C=O
11a*	14.65	31.84	55.64	59.58	93.26	113.37	113.68	114.74 119.92 135.69 158.49 117.92	152.97
11c* ²	14.46	31.47	—	61.02	91.96	113.37	114.02	125.97 129.15 141.63 119.81	152.36
11d	14.65	31.81	—	61.07	91.90	113.69	114.44	129.45 130.55 140.52 117.05	152.39
11h	14.45	32.15	14.48 61.17 170.05	59.52	92.85	113.05	115.50	127.85 130.12 145.00 119.85	152.55
12d	14.55	13.12 40.71	—	60.51	90.97	113.70	114.71	129.41 130.50 140.56 119.81	151.95
13d	14.58	44.20 58.07 69.02	—	61.10	91.17	113.65	114.98	129.53 130.60 140.59 119.78	152.22
14d	14.56	13.50 19.47 29.59 45.17	—	60.86	90.94	113.67	114.98	129.39 130.51 140.59	152.12

* Спектр снят в CDCl₃.*² Спектр снят в смеси ДМСO-d₆: CCl₄ = 1 : 1.

осуществляется через пять связей, в структуре 11c эти атомы разделены только тремя σ -связями и для нее более вероятно проявление их взаимодействия в спектре. С учетом характера наблюдаемых сигналов (дублет квартетов), а также наличия соответствующих констант спин-спинового взаимодействия ($^3J_{\text{C}(13)\text{-H}(1)} = 2.0$ Гц, $^3J_{\text{C}(1)\text{-H}(13)} = 3.3$ Гц) можно однозначно судить об образовании именно триазинового, а не оксадиазинового циклического продукта.

В отличие от реакций гидразонов 1–5, замещенных по атому азота амидной группы алкилами нормального строения, взаимодействие N-фенил- и N-циклогексилкарбоксамидопроизводных 17, 18 с триэтилортоформиатом привело к кристаллическим продуктам, которым на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H спектров была предложена структура 2-(арилэтилгидразоно)-2-цианоацетамидов 19, 20. Образование последних можно объяснить снижением реакционной способности амидной NH группы гидразона 1 при введении арильного или циклоалкильного заместителя, что затрудняет циклизацию промежуточных соединений типа 6–10. Происходит миграция этильной группы на атом N-гидразонового фрагмента и выброс этилформиата. Отметим, что взаимодействие гидразонов 1 с триэтилортоацетатом привело к образованию исключительно продуктов этилирования, гидразонов 19–21.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %				Т. пл., °С	Время*	Выход, %
		С	Н	N	Cl			
11a	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₃	<u>57.95</u>	<u>5.43</u>	<u>19.13</u>	—	125—126	20	56
		58.33	5.56	19.44	—			
11b	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂	<u>61.82</u>	<u>6.03</u>	<u>21.15</u>	—	160—162	16	48
		61.76	5.88	21.59	—			
11c	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂	<u>60.35</u>	<u>5.25</u>	<u>22.11</u>	—	119—121	14	65
		60.47	5.43	21.71	—			
11d	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂	<u>53.44</u>	<u>4.61</u>	<u>19.15</u>	<u>11.86</u>	157—158	10	67
		53.33	4.44	19.29	12.14			
11e	C ₁₃ H ₁₃ FN ₄ O ₂	<u>56.45</u>	<u>4.68</u>	<u>21.05</u>	—	116—118	8—9	56
		56.52	4.71	20.29	—			
11f	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₄ O ₂	<u>51.42</u>	<u>4.05</u>	<u>17.21</u>	—	70—72	6	46
		51.53	3.99	17.18	—			
11g	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂	<u>47.88</u>	<u>3.58</u>	<u>17.50</u>	<u>21.23</u>	125—126	12	66
		47.71	3.67	17.13	21.71			
11h	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₄	<u>58.37</u>	<u>5.61</u>	<u>17.29</u>	—	150—152	10	88
		58.18	5.45	16.97	—			
11i	C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O ₄	<u>51.55</u>	<u>4.35</u>	<u>22.62</u>	—	149—150	30	54
		51.49	4.29	23.10	—			
11j	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	<u>66.53</u>	<u>5.02</u>	<u>18.50</u>	—	150—153	15	62
		66.22	5.23	18.17	—			
12b	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₂	<u>56.42</u>	<u>5.52</u>	<u>20.58</u>	—	105—109	15	47
		56.60	5.66	19.58	—			
12d	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₄ O ₂	<u>54.56</u>	<u>5.02</u>	<u>18.56</u>	<u>11.83</u>	108—112	16	36
		54.81	4.89	18.27	11.58			
12f	C ₁₅ H ₁₃ F ₃ N ₄ O ₂	<u>53.25</u>	<u>4.68</u>	<u>24.89</u>	—	115—118	8	56
		53.00	4.73	24.08	—			
13a	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄	<u>57.75</u>	<u>5.95</u>	<u>17.07</u>	—	98—100	56	49
		57.83	6.02	16.87	—			
13d	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄ O ₃	<u>53.56</u>	<u>5.14</u>	<u>16.99</u>	<u>10.01</u>	103—105	16	51
		53.49	5.05	16.64	10.55			
13i	C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₅	<u>51.93</u>	<u>5.12</u>	<u>19.88</u>	—	144—145	32	59
		51.87	4.90	20.17	—			
14a	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₃	<u>62.06</u>	<u>6.59</u>	<u>17.03</u>	—	110—111	18	50
		61.81	6.67	16.97	—			
14b	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₂	<u>65.11</u>	<u>7.12</u>	<u>18.50</u>	—	109—110	15	54
		64.97	7.01	17.84	—			
14d	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₄ O ₂	<u>57.55</u>	<u>6.45</u>	<u>16.92</u>	<u>11.21</u>	118—122	7	76
		57.40	5.68	16.74	10.61			
14i	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₄	<u>55.39</u>	<u>5.67</u>	<u>19.97</u>	—	158—162	12	49
		55.65	5.51	20.29	—			
15a	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₃	<u>66.21</u>	<u>5.32</u>	<u>15.01</u>	—	88—90	16	55
		65.93	5.49	15.38	—			
15d	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄ O ₂	<u>61.89</u>	<u>4.45</u>	<u>15.01</u>	<u>10.02</u>	99—102	10	52
		61.87	4.61	15.19	9.63			
15i	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₄	<u>59.98</u>	<u>4.62</u>	<u>19.10</u>	—	164—165	56	58
		60.16	4.49	18.46	—			
19d	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄ O	<u>62.59</u>	<u>4.35</u>	<u>16.77</u>	<u>11.22</u>	262—264	20	53
		62.48	4.59	17.15	10.87			
20h	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₃	<u>65.18</u>	<u>6.92</u>	<u>15.10</u>	—	164—165	15	35
		64.85	7.07	15.12	—			
20k	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₂	<u>66.89</u>	<u>7.15</u>	<u>16.12</u>	—	165—168	10	40
		66.64	7.65	16.36	—			
21d	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄ O	<u>54.65</u>	<u>5.16</u>	<u>21.07</u>	<u>13.25</u>	172—174	5	38
		54.44	4.91	21.17	13.42			
21h	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O	<u>66.58</u>	<u>6.78</u>	<u>20.81</u>	—	152—153	8	38
		66.66	6.67	20.74	—			
21i	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₃	<u>52.54</u>	<u>4.63</u>	<u>25.67</u>	—	168—170	7	37
		52.36	4.73	25.45	—			

* Продолжительность кипячения, ч.

Спектральные характеристики 4-метилтриазинов 11a—j

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м. д., КССВ (J), Гц					
	CH, C \equiv N, C=O	CH ₃ CH ₂	NCH ₃	CH ₃ CH ₂	R ¹	CH _{триаз}	CH _{аром}
11a	2980, 2945, 2910, 2230, 1670	1.05 (3H, т, $J=8.0$)	3.09 (3H, с)	3.41 (2H, ABX ₃ , $J=8.0$)	3.80 (3H, с)	6.95 (1H, с)	7.06 и 7.52 (4H, AA'XX', $J=9.5$)
11b	2985, 2935, 2905, 2230, 1670	1.05 (3H, т, $J=7.0$)	3.10 (3H, с)	3.41 (2H, ABX ₃ , $J=7.0$)	2.33 (3H, с)	7.02 (1H, с)	7.25 и 7.56 (4H, AA'BB', $J=8.4$)
11c	2980, 2940, 2910, 2230, 1670	1.06 (3H, т, $J=7.0$)	3.12 (3H, с)	3.44 (2H, ABX ₃ , $J=7.0$)	—	7.06 (1H, с)	7.45—7.60 (4H, м)
11d	2980, 2940, 2905, 2230, 1670	1.07 (3H, т, $J=7.1$)	3.09 (3H, с)	3.39 (2H, ABX ₃ , $J=7.1$)	—	7.06 (1H, с)	7.60 и 7.55 (4H, AA'BB', $J=9.6$)
11e	2990, 2945, 2910, 2230, 1670	1.06 (3H, т, $J=7.1$)	3.11 (3H, с)	3.42 (2H, ABX ₃ , $J=7.1$)	—	7.01 (1H, с)	7.30—7.39 (2H, м), 7.50—7.62 (2H, м)
11f	2980, 2240, 1685	1.06 (3H, т, $J=7.1$)	3.10 (3H, с)	3.41 (2H, ABX ₃ , $J=7.1$)	—	7.19 (1H, с)	7.06—7.95 (4H, м)
11g	2980, 2930, 2230, 1670	1.05 (3H, т, $J=7.0$)	3.09 (3H, с)	3.50 (2H, ABX ₃ , $J=7.0$)	—	6.55 (1H, с)	7.62, 7.74, 7.89 (3H, ABX, $^3J=8.7$, $^4J=2.0$)
11h	2980, 2935, 2230, 1715, 1675	1.06 (3H, т, $J=7.0$)	3.13 (3H, с)	3.45 (2H, ABX ₃ , $J=7.0$)	1.34 (3H, т, $J=7.5$), 4.33 (2H, к, $J=7.5$)	7.15 (1H, с)	7.65 и 8.05 (4H, AA'XX', $J=9.3$)
11i	2990, 2950, 2910, 2240, 1690	1.07 (3H, т, $J=7.0$)	3.14 (3H, с)	3.50 (2H, ABX ₃ , $J=7.0$)	—	7.21 (1H, с)	7.78 и 8.36 (4H, AA'XX', $J=9.5$)
11j	2975, 2930, 2230, 1675	1.06 (3H, т, $J=7.1$)	3.16 (3H, с)	3.50 (2H, ABX ₃ , $J=7.1$)	—	7.25 (1H, с)	7.80 (1H, д, $^3J=9.5$, $^4J=2.5$), 7.46—7.61 (2H, м), 7.95—8.02 (4H, м)

Спектральные характеристики соединений 12—15

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1} (CH, C≡N, C=O)	Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м. д., КССВ $^{\text{I}}$ (J), Гц					
		CH_2CH_2	R^2	CH_2CH_2	R^1	$\text{CH}_{\text{триз}}$	$\text{CH}_{\text{аром}}$
12b	2980, 2930, 2230, 1650	1.04 (3H, т, J = 7.0)	1.22 (3H, т, J = 7.0); 3.58 (2H, к, J = 7.0)	3.35 (2H, ABX $_3$, J = 7.0)	2.33 (3H, с)	7.06 (1H, с)	7.30 и 7.49 (4H, AA'BB', J = 8.6)
12d	2985, 2935, 2230, 1660	1.05 (3H, т, J = 7.0)	1.22 (3H, т, J = 7.0); 3.54 (2H, к, J = 7.0)	3.38 (2H, ABX $_3$, J = 7.0)	—	7.11 (1H, с)	7.56 и 7.63 (4H, AA'XX', J = 9.3)
12f	2985, 2940, 2225, 1650	1.05 (3H, т, J = 7.0)	1.24 (3H, т, J = 7.0); 3.61 (2H, к, J = 7.0)	3.39 (2H, ABX $_3$, J = 7.0)	—	7.23 (1H, с)	7.70 (2H, м), 7.91 (2H, уш. с)
13a*	2980, 2890, 2830, 2230, 1670	1.10 (3H, т, J = 7.0)	3.30 (3H, с); 3.48—3.64 (3H, м); 3.83—3.94 (1H, м)	3.40 (2H, ABX $_3$, J = 7.0)	3.81 (3H, с)	6.86 (1H, с)	6.97 и 7.45 (4H, AA'XX', J = 9.2)
13d	2980, 2930, 2890, 2230, 1660	1.05 (3H, т, J = 6.7)	3.26 (3H, с); 3.50—3.70 (3H, м); 3.80—3.92 (1H, м)	3.40 (2H, ABX $_3$, J = 6.7)	—	7.04 (1H, с)	7.60 и 7.57 (4H, AA'BB', J = 9.3)
13i	2980, 2885, 2825, 2230, 1680	1.07 (3H, т, J = 6.7)	3.27 (3H, с); 3.58—3.78 (3H, м); 3.80—3.95 (1H, м)	3.43 (2H, ABX $_3$, J = 6.7)	—	7.20 (1H, с)	7.81 и 8.36 (4H, AA'XX', J = 9.2)
14a* ²	2960, 2925, 2850, 2220, 1660	1.18 (3H, т, J = 6.7)	0.95 (3H, т, J = 7.3); 1.32 (2H, м); 1.63 (2H, м); 3.20—3.35 (1H, м); 3.65 (1H, м)	3.43 (2H, ABX $_3$, J = 6.7)	3.84 (3H, с)	6.34 (1H, с)	6.94 и 7.42 (4H, AA'XX', J = 9.3)

14b	2960, 2935, 2900, 2850, 2220, 1665	1.04 (3H, т, $J = 7.0$)	0.90 (3H, т, $J = 7.0$); 1.30 (2H, м); 1.61 (2H, м); 3.20—3.35 (1H, м); 3.61 (1H, м)	3.40 (2H, ABX ₃ , $J = 7.0$)	2.33 (3H, с)	7.02 (1H, с)	7.30 и 7.48 (4H, AA'BB', $J = 8.9$)
14d	2980, 2960, 2930, 2860, 2230, 1680	1.05 (3H, т, $J = 7.0$)	0.90 (3H, т, $J = 7.0$); 1.30 (2H, м); 1.60 (2H, м); 3.20—3.35 (1H, м); 3.60 (1H, м)	3.38 (2H, ABX ₃ , $J = 7.0$)	—	7.08 (1H, с)	7.56 и 7.62 (4H, AA'BB', $J = 8.9$)
14i	2955, 2930, 2860, 2225, 1670	1.06 (3H, т, $J = 7.0$)	0.91 (3H, т, $J = 7.0$); 1.32 (2H, м); 1.67 (2H, м); 3.20—3.35 (1H, м); 3.62 (1H, м)	3.45 (2H, ABX ₃ , $J = 7.0$)	—	7.24 (1H, с)	7.83 и 8.35 (4H, AA'XX', $J = 9.0$)
15a	2980, 2920, 2230, 1670	0.85 (3H, т, $J = 7.0$)	4.72 и 4.83 (2H, AB, $J = 15.5$); 7.25—7.37 (5H, м)	3.24 (2H, ABX ₃ , $J = 7.0$)	3.83 (3H, с)	—	6.97—7.25 (5H, м) ^{*3}
15d	2990, 2920, 2230, 1660	0.82 (3H, т, $J = 6.7$)	4.72 и 4.84 (2H, AB, $J = 15.0$); 7.25—7.42 (5H, м)	3.26 (2H, ABX ₃ , $J = 6.7$)	—	7.15 (1H, с)	7.57 и 7.62 (4H, AA'BB', $J = 9.5$)
15i	2990, 2930, 2230, 1680	0.83 (3H, т, $J = 7.0$)	4.73 и 4.90 (2H, AB, $J = 15.3$); 7.22—7.43 (6H, м) ^{*3}	3.25 (2H, ABX ₃ , $J = 7.0$)	—	—	7.80 и 8.38 (4H, AA'XX', $J = 9.2$)

* Спектр ЯМР ¹H снят в смеси ДМСО-d₆ — ССl₄, 1 : 1.

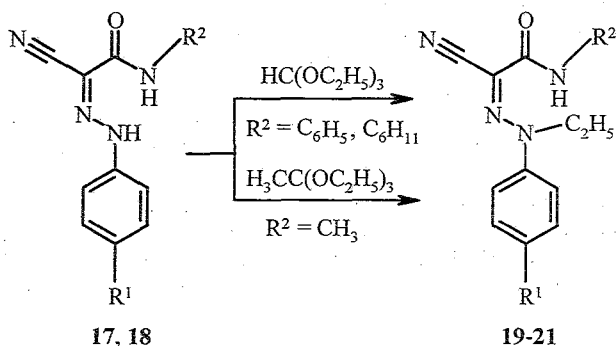
^{*2} Спектр ЯМР ¹H снят в CDCl₃.

^{*3} Сигналы СН-триазина перекрываются ароматическими.

Спектральные характеристики соединений 19–21

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1} NH, C \equiv N, C=O	Спектр ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м. д., КССВ (J), Гц					
		CH ₃ CH ₂ N	R ¹	CH ₃ CH ₂ N	R ²	NH	CH _{аром}
19d	3410, 2210, 1675	1.36 (3H, т, $J=7.8$)	—	4.39 (2H, к, $J=7.0$)	7.10 (1H, м); 7.35 (2H, м); 7.67 (2H, д, $J=7.4$)	9.67 (1H, с)	7.52 и 7.60 (4H, AA'BB', $J=9.2$)
20h	3410, 2210, 1710, 1675	1.36 (3H, т, $J=7.0$)	1.33 (3H, т, $J=6.7$), 4.49 (2H, к, $J=6.7$)	4.32 (2H, к, $J=7.0$)	1.00–1.85 (10H, м); 3.65 (1H, м)	7.57 (1H, д, $J=8.5$)	7.65 и 8.00 (4H, AA'BB', $J=8.8$)
20k	3410, 2210, 1675	1.33 (3H, уш. с.)	1.35 (3H, уш. с.), 4.48 (2H, к, $J=5.8$)	4.31 (2H, к, $J=7.0$)	1.00–1.95 (10H, м); 3.65 (1H, м)	7.57 (1H, д, $J=8.3$)	7.65 и 8.00 (4H, AA'XX', $J=8.4$)
21d	3410, 2210, 1675	1.30 (3H, т, $J=7.0$)	—	4.36 (2H, к, $J=7.0$)	2.74 (3H, д, $J=4.9$)	7.85 (1H, к, $J=4.9$)	7.47 и 7.58 (4H, AA'BB', $J=8.2$)
21h	3420, 2210, 1710, 1680	1.30–1.40 (6H, м)	4.50 (2H, к, $J=7.3$)*	4.35 (2H, к, $J=7.1$)	2.76 (3H, д, $J=4.7$)	7.90 (1H, к, $J=4.7$)	7.70 и 8.24 (4H, AA'XX', $J=8.9$)
21i	3420, 2210, 1680	1.36 (3H, т, $J=7.2$)	—	4.55 (2H, к, $J=7.2$)	2.78 (3H, д, $J=4.8$)	8.03 (1H, к, $J=4.8$)	7.84 и 8. (4H, AA'XX', $J=9.5$)

* Резонансные сигналы метильной группы OCH₂CH₃ перекрываются с сигналами протонов NCH₂CH₃.



17, 19, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, d $\text{R}^1 = 4\text{-Cl}$; 18, 20h, k $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, h $\text{R}^1 = 4\text{-COOC}_2\text{H}_5$,
 k $\text{R}^1 = 4\text{-OC}_2\text{H}_5$; 1, 21d, h, i, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = 4\text{-Cl}$, h $\text{R}^1 = 4\text{-COOC}_2\text{H}_5$, i $\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2$

Тетрагидротриазиноны 11–15 являются кристаллическими веществами, достаточно устойчивыми к действию кислот и оснований при комнатной температуре, однако при кипячении в спирте в присутствии эквимольных количеств серной кислоты происходит их распад с образованием исходных гидразонов.

Таким образом, в результате проведенного исследования нами разработан новый удобный метод синтеза 4-алкил-2-арил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилов, открывающий путь к получению ранее недоступных функционально замещенных тетрагидротриазинонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений проводился методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в системах: хлороформ–этанол, 6 : 1, 10 : 1, 15 : 1; гексан–этилацетат, 2 : 1. ИК спектры измерены на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr; спектры ЯМР ^1H — на спектрофотометрах Bruker (80 МГц), Bruker WM-250 (250 МГц) и Bruker (400 МГц) с внутренним стандартом TMS; масс-спектры — на спектрометре Varian MAT 311A при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник. Физико-химические и спектральные характеристики всех синтезированных соединений приведены в таблицах 1–6.

2-Арил-4-метил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилы (11a–j). Кипятят 0.002 моль гидразона 1a–j в 5 мл триэтилортоформиата. Конец реакции определяют с помощью ТСХ по исчезновению исходного соединения (табл. 3). Реакционную массу упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 5 мл пропанола-2 и оставляют на холоду на 18–20 ч. Выделившийся осадок фильтруют и кристаллизуют из этилового спирта.

4-Метил-5-оксо-2-фенил-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрил 11c. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСO- d_6 +CCl $_4$, δ , м. д., КССВ (J), Гц): 14.46 (к. т., $^1J = 126.3$, $^2J = 3.0$, C(12)), 31.47 (к. д., $^1J = 141.0$, $^3J = 2.0$, C(13)), 61.02 (т. к. д., $^1J = 143.0$, $^2J = 4.7$, C(11)), 91.96 (д. т. к., $^1J = 181.9$, $^3J = 3.3$, C(1)), 113.37 (с, C(10)), 114.02 (с, C(2)), 117.92 (д. д. т., $^1J = 161.0$, $^2J = 5.5$, C(6), C(9)), 125.97 (д. т., $^1J = 164.2$, $^2J = 7.4$, C(7)), 129.15 (д. д., $^1J = 163.6$, $^2J = 8.0$, C(5), C(8)), 141.63 (т. д., $^2J = 9.5$, $^3J = 1.5$, C(4)), 152.36 (д. к., $^3J = 3.2$, C(3)).

2-Арил-5-оксо-4-этил-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилы (12b,d,f), 2-арил-4-метоксиэтил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилы (13a,d,i), 2-арил-4-бутил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-

6-карбонитрилы (14a,b,d,i) и 4-бензил-2-(4-нитрофенил)-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрил 15i. Получают по методике для триазинонов 11a-i.

2-Арил-4-бензил-5-оксо-3-этокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилы (15a,d). Кипятят 0.002 моль гидразона 5a,d в 5 мл триэтилортоформиата. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 5 мл водного этанола и экстрагируют гексаном (3×10 мл). Экстракт упаривают под вакуумом, обрабатывают 5 мл пропанола-2 и оставляют на холоду на 18–20 ч до выпадения осадка. Продукт фильтруют и кристаллизуют из пропанола-2.

2-[(4-Хлорфенил)этилгидразоно]-N-фенил-2-цианоацетамид (19d), 2-(арилэтилгидразоно)-N-циклогексил-2-цианоацетамиды (20h,k) и 2-(арилэтилгидразоно)-N-метил-2-цианоацетамиды (21d,h,i). Кипятят 0.002 моль гидразона 17d, 18h,k или 1d,h в 5 мл триэтилортоформиата. Реакционную массу охлаждают, осадок фильтруют и кристаллизуют из этанола.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Санкт-Петербург, грант 97-0-9.4235).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, 415.
2. G. W. Kabalka, J. T. Maddox, E. Bogas, S. W. Kelley, *J. Org. Chem.*, **62**, 3688 (1997).
3. Yu-T. Hsieh, G.-H. Lee, Yu. Wang, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **63**, 1484 (1998).
4. W. R. Bowman, P. T. Stephenson, N. K. Terrett, A. R. Yang, *Tetrahedron*, **51**, 7959 (1995).
5. Y. Tanabe, M. Nagaosa, Y. Nishii, *Heterocycles*, **41**, 2033 (1995).
6. О. Г. Кузуева, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин, *Успехи химии*, **47**, 673 (1998).
7. Е. Е. Зверева, Н. П. Бельская, В. А. Бакулев, *ХТС*, 1698 (1998).
8. Е. В. Тарасов, Ю. Ю. Моржерин, Н. Н. Волкова, В. А. Бакулев, *ХТС*, 1124 (1996).
9. J. Reiter, J. Barkóczy, *J. Heterocycl. Chem.*, **34**, 1575 (1997).
10. H. Neunhoeffer, *1,2,4-Triazines and their Benzo Derivatives. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, **6**, 507 (1996).

Уральский государственный технический
университет, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: belska@hrf.ustu.ru

Поступило в редакцию 31.01.2000