

Л. М. Миронович, М. А. Иванов

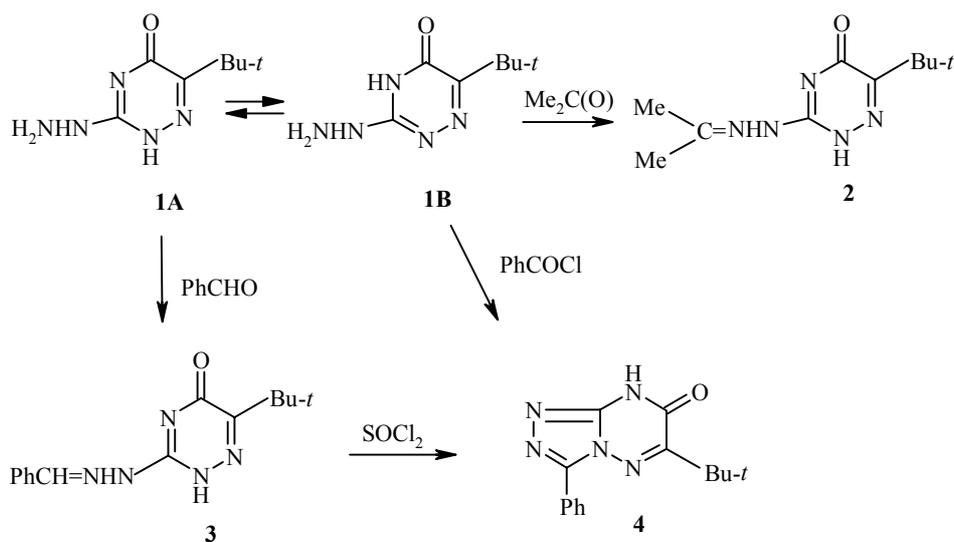
РЕАКЦИИ
6-(*tert*-БУТИЛ)-3-ГИДРАЗИНО-1,2,4-ТРИАЗИН-5(2H)-ОНА
С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Взаимодействием 6-(*tert*-бутил)-3-гидразино-1,2,4-триазин-5(2H)-она с ацетоном и бензальдегидом получены соответствующие гидразоны. Гидразон бензальдегида под действием хлористого тионила трансформируется в 3-(*tert*-бутил)-6-фенил-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазин-2(1H)-он, который образуется также при ацилировании хлористым бензоилом исходного гидразинотриазинона.

Ключевые слова: гидразоны 6-(*tert*-бутил)-3-гидразино-1,2,4-триазин-5(2H)-она, 3-(*tert*-бутил)-6-фенил-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазин-2(1H)-он.

Ранее исследованы реакции карбонильных соединений (кислот, ангидридов и галогенангидридов кислот) с замещенными 5- и 6-гидразино-1,2,4-триазидами и установлено, что в обычных условиях ацилирования образуются моноацилгидразида-1,2,4-триазины, а возможная при этом гетероциклизация по атомам азота триазинового кольца с образованием бициклических систем не происходит [1, 2].

В настоящей работе изучено взаимодействие ацетона, бензальдегида и бензоилхлорида с 6-(*tert*-бутил)-3-гидразино-1,2,4-триазин-5(2H)-оном (**1**), синтезированным из гидразингидрата и 6-(*tert*-бутил)-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5(4H)-она по известной методике [3].



При кратковременном кипячении гидразина **1** с избытком ацетона или кипячении в течение 5 ч с бензальдегидом в спирте получены [2Н-6-(*трет*-бутил)-5-оксо-1,2,4-триазин-3-ил]гидразоны **2** и **3** соответственно.

Кипячение соединения **3** с избытком хлористого тионила привело к 3-(*трет*-бутил)-6-фенил-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазин-2(1Н)-ону (**4**). Последний оказался идентичным продукту взаимодействия соединения **1** с хлористым бензоилом (ИК спектр, данные ЯМР ¹Н, отсутствие депрессии температуры плавления смешанной пробы).

Состав и строение синтезированных соединений **2–4** подтверждают результаты элементного анализа, данные ИК и масс-спектров, а также ЯМР ¹Н (см. экспериментальную часть). Структура соединения **4**, как продукта циклизации гидразона **3** по атому N₍₂₎, подтверждается также тем, что его характеристики (т. пл., данные ИК спектра и ЯМР ¹Н) не совпадают с характеристиками известного 1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазина [4], который должен образоваться при циклизации по атому N₍₄₎. Известно [5], что 3-гидразино-1,2,4-триазин может находиться в разных таутомерных формах, в том числе в форме 3-гидразино-1,2,4-триазин-5(2Н)-она (**1А**) и 3-гидразино-1,2,4-триазин-5(4Н)-она (**1В**), у которых распределение электронной плотности на атомах азота кольца существенно различается. У таутомера **1В** электронная плотность выше на атоме N₍₄₎, а у таутомера **1А** она существенно больше на N₍₂₎. По-видимому, при проведении реакции исходный триазин находится преимущественно в форме **1А** и замыкание цикла происходит по атому N₍₂₎ с образованием замещенного 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазина, а не 1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord M-80 в таблетках КВг, спектры ЯМР ¹Н записаны на спектрометре WP-100-SY (80 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектр снят на масс-спектрометре MS-1302, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ–ацетон–бензол, 1 : 3 : 1.

[6-(трет-Бутил)-5-оксо-2Н-1,2,4-триазин-3-ил]гидразон ацетона (2). Смесь 5 мл ацетона и 0.46 г (25 ммоль) гидразина **1** кипятят 15 мин. Реакционную массу охлаждают, осадок продукта **2** отфильтровывают, сушат на воздухе и очищают перекристаллизацией из 2-пропанола. Получают 0.52 г (93%) белого кристаллического соединения **2** с т. пл. 201–202 °С (осмол.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600 (C=O); 1092, 1060, 1011 (гетероцикл.). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 1.28 (9Н, с, *t*-Bu); 1.89 и 1.96 (6Н, два с, 2-CH₃). Найдено, %: С 53.70; Н 7.70; N 31.20. C₁₀H₁₇N₃O. Вычислено, %: С 53.81; Н 7.67; N 31.36.

[6-(трет-Бутил)-5-оксо-2Н-1,2,4-триазин-3-ил]гидразон бензальдегида (3). Кипятят 5 ч смесь 0.92 г (5 ммоль) соединения **1** и 0.53 г (5 ммоль) свежеперегнанного бензальдегида в 30 мл 2-пропанола. Реакционную массу охлаждают, осадок продукта **3** отфильтровывают, сушат на воздухе и очищают перекристаллизацией из 2-пропанола. Получают 1.2 г (88%) белого кристаллического соединения **3** с т. пл. 231–232 °С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 7.59–7.92 (5Н, м, Ph); 9.10 (1Н, с, =CH); 1.38 (9Н, с, *t*-Bu). Найдено, %: С 61.20; Н 6.30; N 25.90. C₁₄H₁₇N₃O. Вычислено, %: С 61.97; Н 6.34; N 25.90.

3-(трет-Бутил)-6-фенил-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазин-2(1Н)-он (4). А. Смесь 0.37 г (2 ммоль) соединения **1** с 10 мл свежеперегнанного хлористого бензоила кипятят 4 ч 30 мин – 5 ч, далее выдерживают 16 ч при комнатной температуре. Осадок продукта **4** отфильтровывают, сушат на воздухе, очищают перекристаллизацией из 2-пропанола.

Получают 0.4 г (74%) белого кристаллического соединения **4** с т. пл. 248–249 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1714 (C=O); 1626, 1537, 1365 (C=N, C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.34 (9H, с, *t*-Bu); 7.33–7.77 (5H, м, Ph). Масс-спектр, m/z : 269 $[\text{M}]^+$, 254, 240, 226, 214, 199, 187, 173, 160, 146, 138, 129, 113, 104, 96, 77, 68, 57, 41. Найдено, %: С 62.30; Н 5.70; N 26.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 62.44; Н 5.62; N 26.00.

Б. Смесь 0.67 г (2.5 ммоль) соединения **3** и 5 мл перегнанного хлористого тионила выдерживают на водяной бане 3 ч – 3 ч 30 мин при перемешивании. Избыток хлористого тионила отгоняют под вакуумом. К реакционной массе добавляют дистиллированную воду (1 : 3), экстрагируют петролейным эфиром (60–80 °С). Фильтрат упаривают, осадок очищают перекристаллизацией из 2-пропанола и получают 0.39 г (59%) белого кристаллического вещества с т. пл. 248–249 °С, не дающего депрессии т. пл. с образцом соединения **4**, полученным по методике А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. М. Миронович, Е. Д. Иващенко, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **42**, 97 (1999).
2. Л. М. Миронович, *Укр. хим. журн.*, **66**, 122 (2000).
3. L. Heinisch, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 667 (1974).
4. Л. М. Миронович, *XTC*, 1258 (1994).
5. Л. М. Миронович, В. К. Промоненков, *1,2,4-Триазины. Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Орган. химия*, **22**, 3 (1990).

Сумский государственный университет,
Сумы 40007, Украина
e-mail: kanc@ssu.sumy.ua

Поступило в редакцию 20.04.2001
После доработки 05.10.2001