

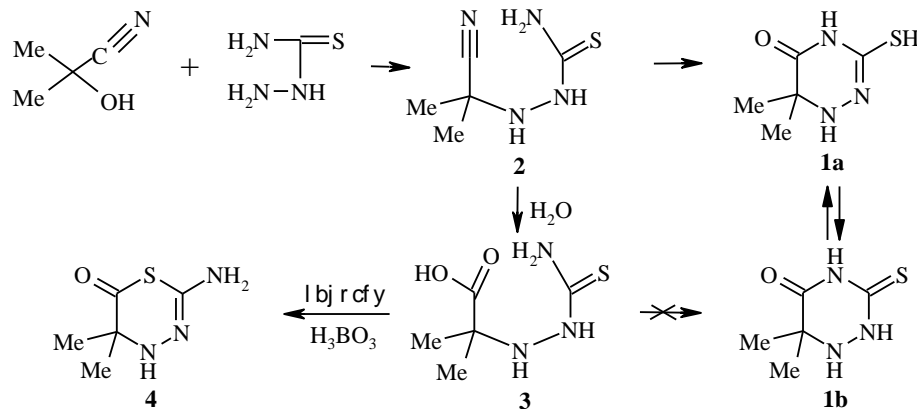
Д. В. Крыльский, Х. С. Шихалиев, В. В. Пигарев, А. С. Соловьев

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТОНЦИАНГИДРИНА С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Установлено, что при нагревании ацетонциангидрина с тиосемикарбазидом в водной среде образуются 3-меркапто-6,6-диметил-1,2,4-триазин-5-он и 2-метил-2-тиосемикарбазидопропановая кислота. Циклизация последней в диоксане в присутствии H_3BO_3 приводит к 2-амино-5,5-диметил-1,3,4-тиадиазин-6-ону.

Ключевые слова: ацетонциангидрин, 1,3,4-тиадиазин-6-он, тиосемикарбазид, 1,2,4-триазин-5-он.

Ранее был описан двухстадийный синтез 3-меркапто-6,6-диметил-1,2,4-триазин-5-она (**1**), исходя из ацетонциангидрина и тиосемикарбазид [1]. Авторы этой работы полагали, что на первой стадии реакции (нагревание реагентов в воде при 95–100 °С) образуется промежуточный нитрил 2-метил-2-тиосемикарбазидопропановой кислоты (**2**), который на второй стадии (выдерживание при 95–98 °С в растворе поташа) циклизуется в меркаптотриазинон **1a**. Отфильтровав выпавший из реакционной массы после второй стадии осадок, авторы выделили целевой продукт **1a** с т. пл. 170–172 °С подкислением фильтрата.



Нами была предпринята попытка воспроизвести описанную методику с целью изучения реакционной способности меркаптотриазинона **1a** в реакциях гетероциклизации. При этом было обнаружено (контроль по ТСХ), что уже на первой стадии вместо нитрила **2** образуются два продукта, одним из которых является соединение **1a**. Увеличение температуры нагрева приводит к уменьшению выхода последнего и возрастанию доли второго продукта. Нагревание на второй стадии смеси с поташом в водном растворе не приводит к химическим модификациям, но позволяет разделить продукты: меркаптотриазинон **1a** выпадает из охлажденного щелочного раствора (отбрасывался авторами работы [1] как примесь) и имеет т. пл. 191–192 °С, второй с т. пл. 172–173 °С (совпадающей с указанной в работе [1] для

соединения **1a**) – из сильно подкисленного фильтрата. По данным ЯМР ^1H и масс-спектрологии последнему продукту можно однозначно приписать структуру 2-метил-2-тиосемикарбазидопропановой кислоты (**3**). Таким образом, в работе [1] структура меркаптотриазинона **1a** ошибочно приписана кислоте **3**, а взаимодействие ацетонциангидрина с тиосемикарбазидом в водной среде протекает иначе, чем предполагалось. Хотя образование промежуточного нитрила **2** очевидно, его жизнеспособность в горячей водной среде вызывает сомнение. Скорее всего, в условиях реакции он либо гидролизует с образованием соответствующей кислоты, либо циклизуется в 3-меркапто-5-имино-6,6-диметилтриазин, гидролиз которого и приводит к конечному меркаптотриазинону **1a**. Плохая растворимость последнего в щелочной среде объясняется, очевидно, преобладанием тионной формы **1b**.

Попытки осуществить циклизацию кислоты **3** в водной кислотой, нейтральной или щелочной среде не увенчались успехом. Однако ее нагревание в диоксане с борной кислотой позволяет получить изомерный соединению **1** 2-амино-5,5-диметил-1,3,4-тиадиазинон-6 (**4**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент хлороформ–этилацетат, 3 : 1. Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 относительно ТМС, масс-спектры – на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Взаимодействие ацетонциангидрина с тиосемикарбазидом. Смесь 0.1 моль ацетонциангидрина и 0.1 моль тиосемикарбазида выдерживают 3 ч в 50 мл воды при 95–100 °С. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой, высушивают. Полученные 15 г кристаллов смешивают с 12 г поташа и 40 мл воды, выдерживают 3 ч при 95–98 °С. После охлаждения из щелочного раствора выпадает триазинон **1a**, который отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из спирта. Из подкисленного HCl фильтрата (pH 3–4) выпадает кислота **3**, которую отфильтровывают, промывают водой, кристаллизуют из спирта.

3-Меркапто-6,6-диметил-1,2,4-триазинон-5 (1a). Выход 20%. Т. пл. 191–192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.0 (6H, с, 2CH₃); 7.2 (1H, с, NH); 7.8 (1H, с, NH); 9.7 (1H, с, SH). М 159 (масс-спектрометрически). Найдено, %: С 37.85; Н 5.82; N 26.25; S 20.02. C₅H₉N₃OS. Вычислено, %: С 37.73; Н 5.66; N 26.42; S 20.13.

2-Метил-2-тиосемикарбазидопропановая кислота (3). Выход 55%. Т. пл. 172–173 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.2 (6H, с, 2CH₃); 5.5 (1H, с, NH); 7.4 (1H, с, NH); 7.6 (1H, с, NH₂); 7.9 (1H, с, NH₂); 12.7 (1H, с, COOH). М 177 (масс-спектрометрически). Найдено, %: С 34.15; Н 6.52; N 23.45; S 18.22. C₅H₁₁N₃O₂S. Вычислено, %: С 33.90; Н 6.21; N 23.73; S 18.08.

2-Амино-5,5-диметил-1,3,4-тиадиазинон-6 (4). Смесь 3.5 г кислоты **3** и 1.2 г безводной H₂BO₃ кипятят в 20 мл диоксана 10 ч. После охлаждения борную кислоту отфильтровывают, фильтрат выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из диоксана. Выход 60%. Т. пл. 270–272 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.2 (6H, с, 2 CH₃); 5.8 (1H, с, NH); 10.4 (1H, с, NH₂); 10.7 (1H, с, NH₂). М 159 (масс-спектрометрически). Найдено, %: С 38.15; Н 5.52; N 26.85; S 19.75. C₅H₉N₃OS. Вычислено, %: С 37.73; Н 5.66; N 26.42; S 20.13.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Х. Хамаев, В. А. Данилов, Р. Н. Ханнанов, А. К. Мазитова, *ЖОрХ*, **30**, 777 (1994).

*Воронежский государственный университет,
Воронеж 394693, Россия
e-mail: shikh@online.ru*

*Поступило в редакцию 17.12.99
После переработки 19.09.2000*