

Л. М. Миронович, М. А. Иванов, Е. П. Ковальчук

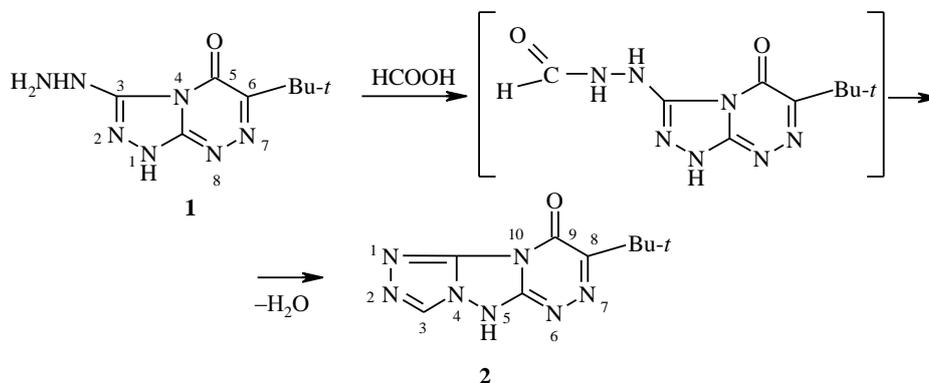
СИНТЕЗ
8-*трет*-БУТИЛ-9-ОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,5-*b*]-1,2,4-
ТРИАЗОЛ[3,4-*c*]-1,2,4-ТРИАЗИНА

Взаимодействием 3-гидразино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин-5-она с муравьиной кислотой синтезирован 8-*трет*-бутил-9-оксо-1,2,4-триазоло[4,5-*b*]-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин. Обсуждены условия протекания реакции. Приведены спектральные характеристики.

Ключевые слова: 1,2,4-триазоло[4,5-*b*]-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин, 1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин.

Конденсированные системы на основе 1,2,4-триазинов представляют интерес с точки зрения расширения спектра биологически активных соединений. В ходе синтеза триазолотриазина [1] конденсацией гидразингидрата с 4,5-дигидро-4-(*N,N*-диметилкарбамоил)-6-*трет*-бутил-5-оксо-3-тиоксо-1,2,4-триазина получено соединение, содержащего в боковой цепи гидразиновую группу, на основе которого стало возможным получение целого ряда новых производных 1,2,4-триазина.

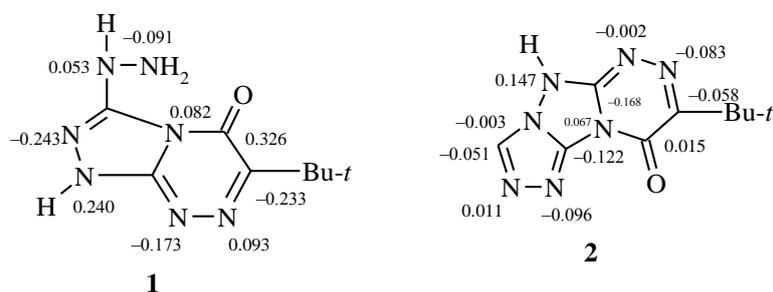
При кипячении 3-гидразино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин-5-она (**1**) с избытком муравьиной кислоты в отсутствие растворителя был выделен 8-*трет*-бутил-9-оксо-1,2,4-триазоло[4,5-*b*]-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин (**2**), который представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Его состав и строение подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.



Ранее [2] нами было проведено ацилирование триазологидразина **1**

уксусным ангидридом и уксусной кислотой, в результате чего были выделены триацетил- и диацетилгидразинопроводные триазинового ряда. Его формилирование муравьиной кислотой привело к образованию новой конденсированной системы. Общий механизм ацилирования кислотами [3] хорошо изучен и заключается в нуклеофильном присоединении производного гидразина по карбонильной группе ацилирующего агента с последующим отщеплением уходящей группы от тетраэдрического интермедиата. Специфической особенностью ацилирования гидразинотриазинов является возможность таутомерных превращений и рассредоточения заряда интермедиата в триазиновом ядре, что повышает устойчивость интермедиата и оказывает влияние на ход реакции, способствуя замыканию нового цикла по атомам азота гетероцикла с образованием конденсированных систем [4].

Анализ результатов квантово-химических расчетов, выполненных полуэмпирическим вариантом PM-3 по программе HYPER 5.01 показывает, что молекула соединения **1** полярна и ее дипольный момент равен 2.188 Д. Замыкание новой конденсированной системы еще более поляризует молекулу соединения **2**, дипольный момент которой составляет 4.018 Д. Распределение зарядов на атомах соединений **1** и **2** представлено на молекулярных диаграммах. Из расчетов полная энергия молекулы соединения **1** равна 2577.3 эВ, молекулы соединения **2** – 2456.3 эВ; энтальпия – 69.35 (**1**) и 204.208 ккал (**2**).



Вероятно, вначале муравьиная кислота формилирует гидразиновую группу соединения **1** с образованием 6-*tert*-бутил-3-формилгидразино-1,2,4-триазоло[3,4-*c*]-1,2,4-триазин-5-она, который из реакционной массы не выделяли в связи с его высокой реакционной способностью. Дальнейшее нагревание формилпроизводного приводит к отщеплению воды и замыканию цикла по атому азота в положении 2 триазольного кольца.

Распределение электронной плотности в молекуле исходного триазоло-триазина **1** показывает, что, действительно, N₍₂₎ триазольного кольца имеет повышенную электронную плотность и замыкание нового цикла вполне возможно. В спектре ЯМР ¹H соединения **2** появляется синглет протона при 1.90 м. д., отнесенный к группе =C–H триазольного цикла, и исчезает группа слабых уширенных сигналов при 8.42, 6.70 и 4.50 м. д., относимых к протонам гидразиновой группы соединения **1**. В связи с

повышенной электронной плотностью на N₍₂₎ триазольного кольца соединения **1** формилирование может проходить и по нему, однако из-за меньшей основности его по сравнению с основностью атома азота аминогруппы гидразинового остатка это маловероятно. Формилирование по N₍₁₎ триазольного цикла не происходит из-за локализации на нем значительного положительного заряда, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР. В спектре ЯМР ¹H соединения **2** присутствует синглет протона N₍₅₎H триазольного кольца при 9.01 м. д., который в исходном соединении расположен при 12.04 м. д. В ИК спектре соединения **2** присутствует характеристическая полоса поглощения карбонильной группы триазинового кольца при 1590 см⁻¹, которая сдвинута в область более длинных длин волн по сравнению с соединением **1** (1660 см⁻¹).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр снят на приборе Spеcord M-80 в таблетке KBr, спектр ЯМР ¹H записан на спектрометре WP-100-SY (80 МГц) в ДМСO-d₆, внутренний стандарт ГМДС. Чистоту продукта контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254, хлороформ-ацетон, 3:1).

Исходное соединение **1** получают как описано в работе [1].

8-трет-Бутил-9-оксо-1,2,4-триазоло[4,5-*b*]-1,2,4-триазол[3,4-*c*]-1,2,4-триазин (2). Кипятят 2.23 г (10 ммоль) соединения **1** в 10 мл муравьиной кислоты в течение 5 ч. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем фильтруют. К фильтрату добавляют дистиллированную воду в соотношении 2:1. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Выделяют кристаллы белого цвета массой 2 г. Выход 86%. Т. пл. 212–213 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1590 (C=O), 1125, 1085, 1060, 1005 (гетероцикл). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.01 (1H, с, NH); 1.90 (2H, с, CH); 1.35 (9H, с, *t*-Bu). Найдено, %: С 46.1; Н 4.6; N 42.2. С₉Н₁₁N₇O. Вычислено, %: С 46.36; Н 4.75; N 42.04.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. М. Миронович, ХТС, 1258 (1994).
2. Л. М. Миронович, М. А. Иванов, ЖОХ, 1579 (1999).
3. Ф. Кери, Р. Сандберг, Углубленный курс органической химии, Химия, Москва, 1981, 520.
4. Л. М. Миронович, В. К. Промоненков, 1,2,4-Триазины, Итоги науки и техники. Сер. Орган. химия, 1990, **22**, 3-263.

Сумский государственный университет,
Сумы 244007, Украина

Поступило в редакцию 20.10.99