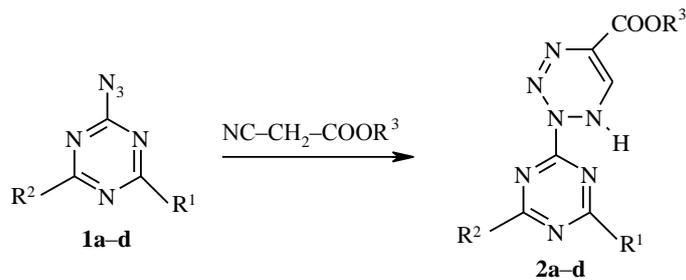


НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ЭФИРОВ ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С МОНОАЗИДАМИ *сим*-ТРИАЗИНА

Ключевые слова: *сим*-триазин, 2-[1,3,5]триазин-2-ил[1,2,3,4]тетразин.

В продолжение наших исследований по синтезу производных *сим*-триазинового ряда на основе 2-азидо-4,6-дизамещенных 1,3,5-триазинов [1–3] реакциями соединений **1a–d** с метилцианоацетатом и этилцианоацетатом получены производные новой сочлененной гетероциклической системы – эфиры 2-[1,3,5]триазин-2-ил-1,2-дигидро[1,2,3,4]тетразин-5-карбоновых кислот **2a–d**.



a $R^1 = NH_2$, $R^2 = NEt_2$; **b** $R^1 = R^2 = NMe_2$; **c** $R^1 = PhNMe$, $R^2 = NMe_2$; **d** $R^1 = NH_2$, $R^2 =$ пиперидино; **a, b** $R^3 = Me$, **c, d** $R^3 = Et$

ИК спектры записывали для суспензий образцов в вазелиновом масле на спектрометре Spесrord IR-75. Спектры ЯМР 1H регистрировали на радиоспектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц) в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры – на приборе Finnigan MAT INCOS50 (энергия ионизирующего излучения – 70 эВ). ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-250 в системе ацетон–гексан, 1 : 1.

2-Метилловый эфир (4-амино-6-диэтиламино[1,3,5]триазин-2-ил)-1,2-дигидро[1,2,3,4]-тетразин-5-карбоновой кислоты (2a). В раствор, содержащий 1 г (4.8 ммоль) 2-амино-4-(диэтиламино)-6-азидо-1,3,5-триазина и 0.48 г (4.8 ммоль) метилцианоацетата в 10 мл абсолютного метанола, небольшими порциями вносят при перемешивании и комнатной температуре раствор 0.16 г (7.2 ммоль) Na в 5 мл метанола. Затем реакционную массу перемешивают еще 30 мин при той же температуре и далее кипятят в течение 1 ч, охлаждают, растворитель упаривают на 2/3 объема и разбавляют 50 мл ледяной воды. Далее подкисляют 50% уксусной кислотой до pH 7, выпавший осадок отделяют, промывают до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе. Продукт перекристаллизовывают из спирта. Выход 1.25 г (85%), т. пл. 223–224 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1110, 1150 (C–O–C), 1600, 1640 (C=C, C=N), 1705 (C=O), 3300–3400 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.05–1.15 (6H, т, $J = 7.2$, CH_3); 3.50–3.60 (4H, кв, $J = 7.2$, CH_2CH_3); 3.85 (3H, с, OCH_3); 6.75–7.03 (2H, уш. с, NH_2); 8.50 (1H, с, CH); 15.10 (1H, с, NH). Масс-спектр (ЭУ) ($I_{отн.}$, %): 307 $[M]^+$ (47), 279 $[M - CO]^+$ (39), 250 $[279 - C_2H_5]^+$ (58), 208 $[250 - NC_2H_4]^+$ (18), 192 $[208 - NH_2]^+$ (35), 166 $[192 - CN]^+$ (20), 166 $[M - \Phi]^+$ (15). Найдено, %: C 42.85; H 5.50; N 41.12. $C_{11}H_{17}N_9O_2$. Вычислено, %: C 42.99; H 5.58; N 41.02.

Соединение 2b получают аналогично. Окончание реакции в каждом конкретном случае контролируют по ТСХ (элюент ацетон–гексан, 1 : 1).

2-Метилловый эфир [4,6-бис(диметиламино)[1,3,5]триазин-2-ил)-1,2-дигидро[1,2,3,4]-тетразин-5-карбоновой кислоты (2b). Выход (88%), т. пл. >185 °С (возг.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100, 1190 (C–O–C), 1620, 1670 (C=C, C=N), 1700 (C=O), 3280–3350 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.10 (12H, с, $N(CH_3)_2$); 3.90 (3H, с, OCH_3); 8.50–8.75 (1H, уш. с, CH); 15.10 (1H, с, NH). Масс-спектр (ЭУ), ($I_{отн.}$, %): 307 $[M]^+$ (100), 279 $[M - CO]^+$ (90), 236 $[279 - CH_3NCH_2]^+$ (20), 193 $[236 - CH_3NCH_2]^+$ (50), 166 $[M - \Phi]^+$ (25). Найдено, %: C 42.91; H 5.49; N 41.08. $C_{11}H_{17}N_9O_2$. Вычислено, %: C 42.99; H 5.58; N 41.02.

* Здесь и далее Φ – 5-метокси(этокси)карбонил-1,2-дигидро-1,2,3,4-тетразин-2-ил.

2-Этиловый эфир (4-диметиламино-6-метилфениламино[1,3,5]триазин-2-ил)-1,2-дигидро[1,2,3,4]тетразин-5-карбоновой кислоты (2c). В раствор, содержащий 1 г

(3.7 ммоль) 2-(диметиламино)-4-(метилфениламино)-6-азидо-1,3,5-триазина и 0.42 г (3.7 ммоль) этилцианоацетата в 10 мл абсолютного этанола, небольшими порциями вносят при перемешивании и комнатной температуре раствор 0.13 г (5.5 ммоль) Na в 5 мл метанола. Затем реакционную массу перемешивают еще 40 мин при той же температуре и далее кипятят в течение 1.5–2 ч, охлаждают, растворитель упаривают на 2/3 объема и разбавляют 50 мл ледяной воды. Далее обрабатывают, как при синтезе соединения **2a**. Выход 1.13 г (80%), т. пл. 176–177 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1180, 1200 (C–O–C), 1630, 1650 (C=C, C=N), 1710 (C=O), 3350–3420 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.15–1.31 (3H, т, $J = 8.0$, CH_3); 3.05 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.45 (3H, с, NCH_3); 4.15–4.30 (2H, кв, $J = 8.0$, CH_2CH_3); 7.20–7.45 (5H, м, C_6H_5); 8.70–8.90 (1H, уш. с, CH); 14.05–15.10 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр (ЭУ), ($I_{\text{отн}}$, %): 383 $[\text{M}]^+$ (40), 355 $[\text{M} - \text{CO}]^+$ (35), 326 $[355 - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (10), 283 $[326 - \text{OCNH}]^+$ (50), 268 $[283 - \text{CH}_3]^+$ (30), 228 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (20), 158 $[228 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CN}]^+$ (80). Найдено, %: C 53.13; H 5.44; N 33.04. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_2$. Вычислено, %: C 53.25; H 5.52; N 32.88.

Соединение **2d** получают аналогично.

2-Этиловый эфир (4-амино-6-пиперидино[1,3,5]триазин-2-ил)-1,2-дигидро[1,2,3,4]-тетразин-5-карбоновой кислоты (2d). Выход (83%), т. пл. >195 °С (возг.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1080, 1150 (C–O–C), 1610, 1650 (C=C, C=N), 1710 (C=O), 3340–3400 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20–1.35 (3H, т, $J = 7.7$, CH_3); 1.49–1.65 (6H, м, CH_2 -пиперидил); 3.60–3.80 (4H, м, NCH_2 -пиперидино); 4.25–4.40 (2H, кв, $J = 7.7$, CH_2CH_3); 6.75–7.05 (2H, уш. с, NH_2); 8.55 (1H, с, CH); 15.05 (1H, с, NH). Масс-спектр (ЭУ), ($I_{\text{отн}}$, %): 333 $[\text{M}]^+$ (60), 305 $[\text{M} - \text{CO}]^+$ (55), 276 $[305 - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (20), 233 $[276 - \text{HNCO}]^+$ (100), 178 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (25), 150 $[1788 - \text{CNH}_2]^+$ (45), 84 $[\text{пиперидино}]^+$ (23). Найдено, %: C 46.75; H 5.66; N 37.98. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_9\text{O}_2$. Вычислено, %: C 46.84; H 5.74; N 37.82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Н. Михайличенко, А. А. Чеснюк, Л. Д. Конюшкин, С. И. Фирганг, В. Н. Заплишный, *ХГС*, 1343 (2004).
2. С. Н. Михайличенко, А. А. Чеснюк, Л. Д. Конюшкин, В. Н. Заплишный, *ХГС*, 1351 (2004).
3. С. Н. Михайличенко, А. А. Чеснюк, В. И. Суслов, А. И. Шкребец, М. М. Юхоменко, В. Н. Заплишный, *Изв. вузов, Сер. хим.*, **45**, № 4, 136 (2002).

А. А. Чеснюк, С. Н. Михайличенко^а, В. Н. Заплишный^а,
Л. Д. Конюшкин^б, С. И. Фирганг^б

Кубанский государственный аграрный университет,
Краснодар 350044, Россия
e-mail: alex_ch2003@list.ru

^аУниверситет Торонто, Канада,
M2M 4B1, 205 Hilda Ave, 304
e-mail: vlad_zplv@mail.ru

^бИнститут органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: LeonidK@chemical-block.com

ХГС. – 2006. – № 7. – С. 1112

Поступило
07.11.2005