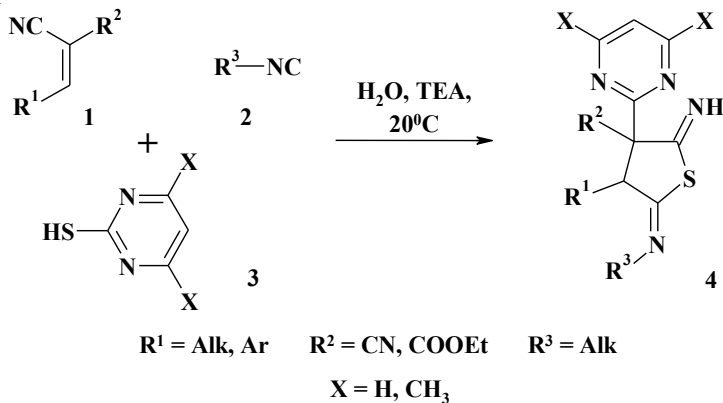


Так нами была проведена реакция алифатических изонитрилов 2 с олефинами 1, активированными одной или двумя цианогруппами, и тиофенолами 3.



В результате проведенных исследований нами были получены различные производные тетрагидротиофена 4, строение которых было доказано с помощью данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии.

1. Mironov M.A., Ivantsova M.N., Mokrushin V.S. Synlett.- 2006.- Vol. 4.- P. 615.

*Работа выполнена при финансовой поддержке совместных грантов Рособразования (грант РНП.2.2.2.3.8017, АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2010") и Американского Фонда поддержки Гражданских Исследований и Развития (Y5-C-05-08).*

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИН-4-ОКСИДА

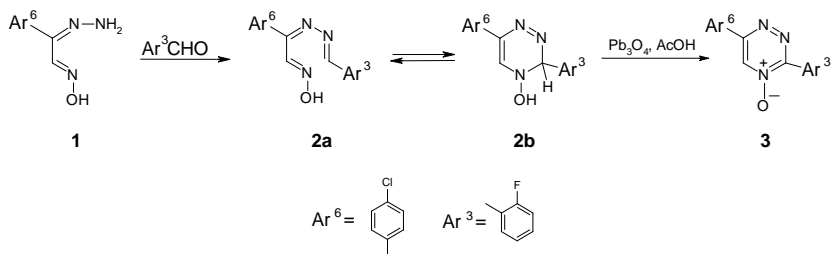
*Фефелов К.П.<sup>(1)</sup>, Катаева Н.Н.<sup>(1)</sup>, Кожевников Д.Н.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup>Нижнетагильская государственная социально-педагогическая академия, 622031, г. Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, д. 57

<sup>(2)</sup>Уральский государственный технический университет – УПИ 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В результате конденсации гидразона изонитрозо-4-хлорацетофенона 1 с альдегидом был получен соответствующий 1-гидрокси-1,4,5-триазагексатриен 2а. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии установлено, что соединение 2а в растворе ДМСО- $d_6$  находится в равновесии с циклической формой 3,4-дигидро-4-гидрокси-1,2,4-

триазина 2b. Такой процесс образования (или разрыва) простой связи между концами сопряжённой системы без переноса функциональной группы относят к электроциклическим реакциям.



Установлено влияние заместителя  $\text{Ar}^3$  на соотношение форм 2a и 2b. Ароматические заместители сдвигают таутомерное равновесие в сторону раскрытых гидразонов, а алифатические в сторону циклических дигидро-1,2,4-триазинов. Стабилизация ароматическим заместителем открыто-цепной формы объясняется, очевидно, сопряжением триазагексаatriеновой системы с ароматическим кольцом заместителя.

Положение таутомерного равновесия зависит также от температуры и растворителя. При повышении температуры происходит уменьшение доли циклической формы, снижение температуры до исходного значения восстанавливает начальное соотношение.

Таутомерная форма 2a по своей структуре соответствует  $\sigma^{\text{H}}$ -аддуктам, образующихся в ходе реакций  $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$  и, как все  $\sigma^{\text{H}}$ -аддукты, может быть ароматизована путем окисления. При этом одним из условий реакции является понижение температуры реакционной смеси для увеличения доли циклической формы.

Действительно обработка 3,4-дигидро-1,2,4-триазина 2b  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  в уксусной кислоте при некотором охлаждении приводит с хорошим выходом к соответствующему 1,2,4-триазин-4-оксиду 3.

Таким образом, рассмотренные превращения демонстрируют явления воздействия окислителя на состояние кольчато-цепного равновесия сдвигающее его в сторону относительно нестабильной циклической формы, которая благодаря окислению выходит из равновесия, превращаясь во вполне устойчивый продукт.

Данный подход позволяет получать разнообразные производные 1,2,4-триазин-4-оксида.