

В. Л. Русинов, А. Ю. Петров, Г. Г. Александров,
О. Н. Чупахин

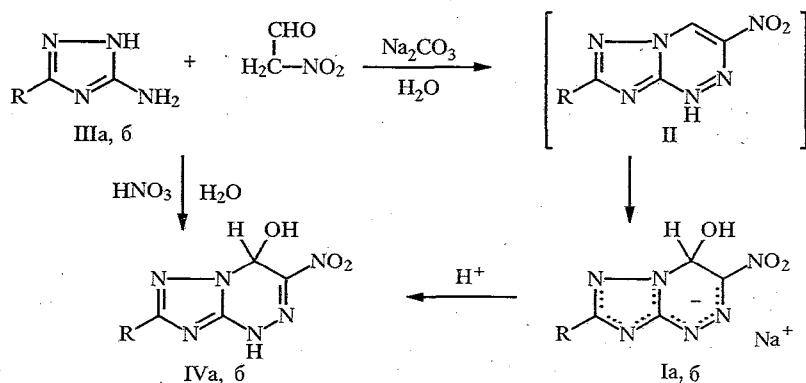
НИТРОАЗИНЫ

24*. УСТОЙЧИВЫЕ АНИОННЫЕ σ -АДДУКТЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ НИТРОТРИАЗИНОВ

Получены устойчивые анионные σ -аддукты азолааннелированных 1,2,4-триазинов с водой и проведен их рентгеноструктурный анализ.

Образование анионных σ -аддуктов часто является ключевой стадией в реакциях нуклеофильного замещения, а также разнообразных трансформаций в ароматических и гетероароматических рядах. Сведения об их стереохимической структуре способствует выявлению механизма этих реакций, пониманию природы переходного состояния. В настоящее время число данных о молекулярной структуре циклогексанидных σ -аддуктов, основанных на рентгеноструктурных измерениях, невелико [2—5]. Что касается анионных σ -аддуктов — производных нитроазароматических систем, — то описаны продукты присоединения O-, C-, N- и P-нуклеофилов к нитропирдину, нитропиримидину и их производным [6]. Большинство таких соединений неустойчивы, поэтому исследовались в растворах. Лишь в некоторых случаях, в основном это касается взаимодействия с C-нуклеофилами, аддукты удавалось выделить в твердом виде. Трудностью выделения анионных σ -аддуктов в кристаллическом состоянии объясняются, по-видимому, малочисленные литературные данные рентгеноструктурных измерений [7—11].

Нами получены, выделены и охарактеризованы анионные σ -аддукты с гидроксигруппой у sp^3 -гибридизованного атома углерода — натриевые соли 6-нитро-7-гидрокси-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-*c*] [1,2,4]триазины Ia, б. Используя разработанный ранее метод получения конденсированных нитротриазинов [12, 13], мы попытались получить 6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-*c*] [1,2,4]триазины II конденсацией диазотриазинов IIIa, б с



I—IV a R = H, б R = CH_3

* Сообщение 23 см. [1].

нитроуксусным альдегидом в присутствии карбоната натрия. Однако вместо ожидаемых соединений II были выделены с выходами 50...60% анионные σ -аддукты Ia,б.

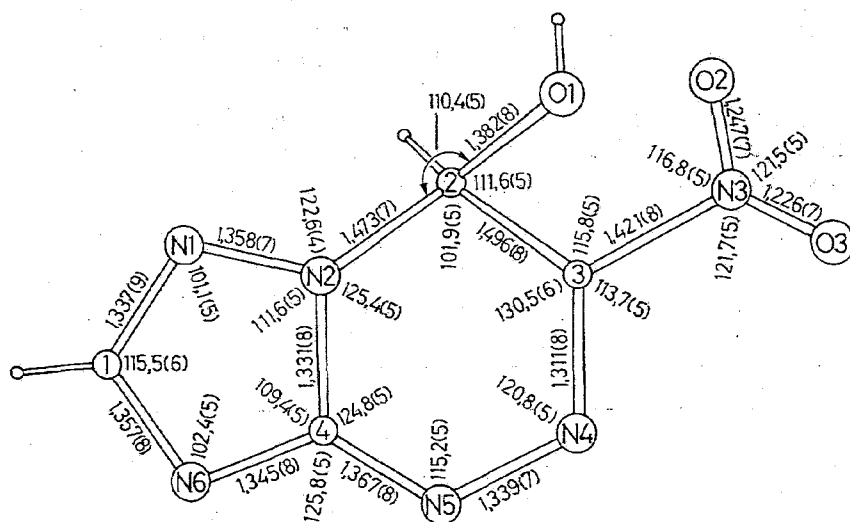
Образование соединений Ia,б происходит, очевидно, в результате присоединения воды к имеющим повышенную π -дефицитность нитро-триазином II.

Анионные σ -аддукты Ia,б — кристаллические вещества красного цвета, легко растворимые в воде, ДМСО, ДМФА, устойчивы при нагревании до 200 °С.

В спектрах ПМР соединений Ia,б протон в геминальном узле проявляется в виде уширенного синглета за счет спин-спинового взаимодействия с протоном гидроксигруппы и переходит в четкий синглет при добавлении D₂O. В спектрах ИК имеются характерные полосы, соответствующие валентным колебаниям нитро- и гидроксигрупп. Следует отметить, что в отличие от σ -аддуктов нитропиримидина [14] полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний нитрогруппы не претерпевают большого высокочастотного сдвига. Это указывает на меньший вклад нитрогруппы в делокализацию заряда в конденсированной системе триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазина, хотя укорочение длины связи C—NO₂ у соединения Ia (1,421 Å) по сравнению, например, с 2-фенил-6-нитро-7-амино-1,2,4-триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазином (1,440 Å) [13] сопоставимо с укорочением длины связи при образовании σ -комплекса из тринитроанизола (C—NO₂ 1,387 Å в *n*- и 1,439 Å — в *o*-положениях) против 1,462 Å в исходном соединении [7, 8].

При обработке анионных σ -аддуктов Ia,б разбавленной серной кислотой происходит 4-N-протонирование и образование 2-R-6-нитро-7-гидрокси-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазинов IVa,б. Последние с небольшими выходами образуются также при взаимодействии диазотриазолов IIIa,б с нитроацетальдегидом в кислой среде. Спектральные характеристики и температуры плавления аддуктов IVa,б совпадают с данными для соединений, полученных ранее при сочетании диазотриазолов с нитромалоновым диальдегидом [15].

Рентгеноструктурное исследование. Структура соединения Ia, кристаллизующегося в виде гидрата, имеет ионное строение и состоит из



Строение молекулы соединения Ia

Таблица 1

Уравнения плоскостей $Ax + By + Cz = D$ плоских фрагментов молекулы Ia и отклонения от них (Å)

Плоско-сти*	АТОМЫ							
1	N(1) 0,001	N(2) 0,005	N(6) 0,009	C(1) -0,007	C(4) 0,009	C(2)** -0,130	N(5)** 0,019	
2	O(2) 0,004	O(3) 0,004	N(3) -0,012	C(3) 0,003				
3	N(2) 0,001	N(4) 0,005	N(5) 0,009	C(3) -0,007	C(4) -0,009	C(2)** -0,130	O(1)** 0,019	H(2)** 0,554

Плоско-сти*	A	B	C	D
1	-5,459	6,523	2,814	-1,394
2	-7,490	5,993	4,568	-2,237
3	-5,459	6,523	2,814	-1,394

* Плоскости образуют между собой двугранные углы: 1/2 — 10,4°; 1/3 — 1,5°.

** Атомы не включены в расчет уравнения соответствующей плоскости.

органического аниона $C_4H_3N_6O_3^-$, катиона Na^+ и молекул воды, связанных в кристалле водородными связями. Анион (см. рис.) состоит из плоского триазольного цикла и аннелированного к нему по связи N(2)—C(4) триазинового фрагмента. Атом C(2) имеет тетраэдрическую конфигурацию и отклоняется от плоскости остальных пяти атомов на 0,130 Å (табл. 1). Двугранный угол между средней плоскостью триазольного цикла и пятью атомами триазинового цикла (за исключением C(2)) равен всего 1,5°, т. е. система из 10 атомов конденсированных циклов практически плоская. Анализ распределения длин связей в молекуле указывает на значительную делокализацию электронной плоскости в цепочке N(1)C(1)N(6)C(4)N(5)N(4)C(3).

Координация катиона в структуре — искаженная октаэдрическая (табл. 2), включающая атом кислорода молекулы воды, три атома кислорода и два атома азота органического аниона. Расстояния Na—O в интервале 2,335...2,598 Å, Na—N — 2,487 и 2,494 Å, т. е. типичные для октаэдрических катионов натрия [16].

В структуре присутствуют два протона, способных к образованию водородных связей, — атом водорода гидроксильной группы в органическом анионе и атом водорода в молекуле воды, имеющей кристаллографическую

Таблица 2

Координация катиона Na в структуре (приведены расстояния Na...X (Å) и углы при NaX...Na...X (град.)

АТОМЫ	Na...X	O(2)	O(3)	O(w)	N(1)	N(6)
O(1) (1-x, -y, -z)	2,335	169,6	94,7	88,2	93,2	93,7
O(2) (1-x, -y, -z)	2,598		95,7	96,0	77,4	86,0
O(3) (x, y, z)	2,404			72,2	158,9	85,9
O(w) (x, y, z)	2,465				88,5	158,1
N(1) (1/2 + x, 1,2-y, 1/2 + z)	2,487					113,1
N(6) (1/2 + x, 1,2-y, z)	2,494					

Координаты атомов ($\times 10^4$, атомов Н $\times 10^3$)
и параметры анизотропных температурных факторов ($\times 10^3$) в форме $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$

Атомы	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	6043(1)	3568(4)	1613(2)	31(2)	59(2)	28(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
O(1)	3343(2)	-596(6)	-2005(3)	32(3)	9(3)	24(2)	-4(2)	6(2)	2(2)
O(2)	4419(3)	2879(8)	-1419(4)	31(3)	81(4)	38(3)	16(3)	6(2)	-9(3)
O(3)	4992(3)	2334(8)	236(4)	24(3)	98(4)	28(3)	-2(3)	-5(2)	-16(3)
O(w)	5000(0)	2435(11)	2500(0)	33(4)	67(5)	32(4)	0(0)	11(3)	0(0)
N(1)	1718(3)	8(7)	-1635(4)	32(3)	45(3)	23(3)	1(3)	-1(3)	-3(2)
N(2)	2433(3)	331(7)	-984(4)	24(3)	45(3)	19(3)	3(2)	6(2)	-3(2)
N(3)	4423(3)	2170(8)	-516(4)	23(3)	29(4)	31(3)	1(3)	9(2)	-4(3)
N(4)	3716(3)	810(8)	615(4)	26(3)	50(3)	25(3)	-4(2)	6(2)	-4(3)
N(5)	3071(3)	84(8)	877(4)	29(3)	52(3)	23(3)	-1(2)	6(2)	-4(3)
N(6)	1721(3)	-732(8)	114(4)	21(4)	55(5)	27(4)	-2(4)	7(3)	-12(4)
C(1)	1316(4)	-647(11)	-925(5)	28(4)	60(4)	29(4)	-3(3)	4(3)	-7(3)
C(2)	3125(3)	884(10)	-1405(5)	13(3)	42(4)	31(5)	1(3)	5(2)	-1(2)
C(3)	3726(4)	1227(10)	-389(5)	27(4)	54(4)	17(3)	1(3)	2(3)	-6(3)
C(4)	2439(4)	-125(9)	37(5)	21(3)	46(4)	27(3)	1(3)	13(3)	-2(3)
H(1)	80(2)	-118(7)	-119(4)						
H(2)	298(3)	203(5)	-183(3)						
H(O(1))	319(3)	-27(5)	-274(3)						
H(w)	474(4)	150(8)	200(5)						

симметрию C_2 . Оба атома участвуют в образовании водородных связей длиной 2,650 Å ($O_{(1)}-H...N_{(5)}$, ($x, -y, -1/2+z$), $OHN\ 166^\circ$) и 3,17 Å ($O_{(w)}-H...N_{(4)}$, (x, y, z), $OHN\ 148^\circ$). По классификации [17] молекул воды, участвующих в водородных связях, молекула воды относится к классу С. Координаты атомов и их температурные факторы приведены в табл. 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле. УФ спектры водных растворов получены на спектрометре Spereord UV-vis, спектры ПМР — на приборе Bruker WP-80 (80 МГц) в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ТМС.

Натриевая соль 6-нитро-7-гидроксид-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазина (Ia, $C_4H_3N_6O_3Na$). К охлажденному раствору 0,84 г (10 ммоль) 5-амино-1,2,4-триазола в 1,6 мл азотной кислоты ($d = 1,4$) и 10 мл воды при $0^\circ C$ добавляют 1,27 г (10 ммоль) калиевой соли нитроуксусного альдегида и 5 г карбоната натрия в 15 мл воды при $0^\circ C$. Перемешивают 3 ч при $0^\circ C$ и быстро отфильтровывают осадок. $T_{разл} > 200^\circ C$ (из воды). ИК спектр: 3525 (ОН), 1520, 1350 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр, λ_{max} ($lg\epsilon$): 215 (3,10), 420 нм (3,90). Спектр ПМР: 7,30 (1H, уш. с, 7-H); 8,20 м. д. (1H, с, 2-H). Выход 1,2 г (60%).

Натриевая соль 2-метил-6-нитро-7-гидроксид-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с]триазина (Ib, $C_5H_5N_6O_3Na$). Получают аналогично. $T_{разл} > 200^\circ C$ (из воды). ИК спектр: 3520 (ОН), 1520, 1345 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр, λ_{max} ($lg\epsilon$): 215 (3,12), 419 нм (3,92). Спектр ПМР: 2,25 (3H, с, CH_3); 7,28 м. д. (1H, уш. с, 7-H). Выход 1,1 г (50%).

6-Нитро-7-гидроксид-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазин (IVa, $C_4H_4N_6O_3$). А. Смешивают 2,06 г (10 ммоль) соединения Ia с 15 мл 30% H_2SO_4 . После 30 мин выдержки отфильтровывают и кристаллизуют из воды. $T_{пл} > 300^\circ C$. ИК спектр: 3150...3500 (NH, ОН), 1540, 1350 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр, λ_{max} ($lg\epsilon$): 202 (3,35), 340 нм (3,84). Спектр ПМР: 7,00 (1H, д, $J = 8$ Гц, 7-H), 8,04 (1H, с, 2-H), 8,15 (1H, д, $J = 8$ Гц, ОН), 12,62 м. д. (1H, с, NH). Выход 1,66 г (90%).

Б. К охлажденному раствору 0,84 г (10 ммоль) 5-амино-1,2,4-триазола в 1,6 мл азотной кислоты ($d = 1,4$) и 10 мл воды при $0^\circ C$ добавляют 1,27 г (10 ммоль) калиевой соли нитроуксусного альдегида в 15 мл воды. После 3-часового перемешивания при $0^\circ C$ отфильтровывают 0,2 г (11%) IVa.

2-Метил-6-нитро-7-гидроксид-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазин (IVb, $C_5H_6N_6O_3$). Получают аналогично IVa. $T_{пл} 280...282^\circ C$. ИК спектр: 3050...3400 (NH, ОН), 1543, 1350 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр, λ_{max} ($lg\epsilon$): 203 (3,35), 341 нм (3,90). Спектр ПМР: 2,30 (3H, с, CH_3), 7,10 (1H, д, $J = 8$ Гц, 7-H), 8,20 (1H, д, $J = 8$ Гц, ОН), 12,60 м. д. (1H, с, NH). Выход 90% (метод А), 7% (метод Б).

Рентгеноструктурные исследования аддукта Ia. Кристаллы Ia моноклинные, $a = 19,445(7)$, $b = 6,965(3)$, $c = 12,686(5)$ Å, $\beta = 102,39(3)^\circ$. $V = 1505$ Å³, $Z = 8$, пространственная группа $C2/c$. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Синтекс Р1, графитовый монохроматор, λ_{CuK} , $\theta/2\theta$ -сканирование, $2 < 2\theta < 120^\circ$, 817 отражений с $R^2 > 3\sigma$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении до $R = 0,076$ ($R_w = 0,082$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушинир М. Н., Рушинов В. Л., Уломский Е. Н., Ключев Н. А., Шоринев С. В., Александров Г. Г., Чупахин О. Н. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29, № 3. — С. 629.
2. Terrie F. // Chem. Rev. — 1982. — Vol. 82. — P. 78.
3. Artankina G. A., Egorov M. P., Beletskaja I. P. // Chem. Rev. — 1982. — Vol. 82. — P. 427.
4. Bancit F., Crompton M. R., Straus M. J., Terrie F. // Electron-Deficient Aromatic- and Heteroaromatic-Base Interactions. — Amsterdam: Elsevier, 1984.
5. Terrie F. // Nucleophilic aromatic displacement: The influence of the nitro group. — New York: VCH Publishers. Inc., 1991.
6. Рушинов В. Л., Чупахин О. Н. Нитроазины. — Новосибирск: Наука, 1991.

7. Ueda H., Sakabe N., Tanara J., Furusaki A. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1968. — Vol. 41. — P. 2866.
8. Destro R., Grammacioli C., Simonetta M. // Acta Cryst. — 1968. — Vol. B24. — P. 1369.
9. Messmer G., Palenik G. // Acta Cryst. — 1971. — Vol. B27. — P. 316.
10. Destro R., Pilati T., Simonetta M. // Acta Cryst. — 1979. — Vol. B35. — P. 733.
11. Гитис С. С., Каминская Э. Г., Иванова А. И., Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Каминский А. Я. // ЖСХ. — 1976. — Т. 17. — С. 669.
12. Русинов В. Л., Петров А. Ю., Постовский И. Я. // ХГС. — 1980. — № 5. — С. 1283.
13. Русинов В. Л., Петров А. Ю., Чупахин О. Н., Клюев Н. А., Александров Г. Г. // ХГС. — 1985. — № 5. — С. 682.
14. Черкасов В. М., Ременников Г. Я., Романенко Е. А. // ХГС. — 1978. — № 10. — С. 1398.
15. Русинов В. Л., Пиличева Т. Л., Чупахин О. Н., Клюев Н. А., Аллахвердиева Д. А. // ХГС. — 1986. — № 5. — С. 662.
16. Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Белокопье Ю. Н. // ЖСХ. — 1975. — Т. 16. — С. 875.
17. Chidamdaram R., Seguera A., Sikka S. K. // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 41. — P. 3616.

Уральский государственный технический
университет, Екатеринбург 620002

Поступило в редакцию 20.12.93