

Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: ipcet@mail.ru.

Лобанова Антонина Алексеевна, д.х.н., профессор, начальник 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

Золотухина Ирина Ивановна, заведующая лабораторией 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный

ный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

Роговская Наталья Валерьевна, инженер 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

Дударева Алина Юрьевна, техник 1 категории 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

УДК 547.791.1 (083.744)

ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУППЫ 1-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ЭТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЕВОЙ СОЛИ ХЛОРИД-ИОНОМ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова

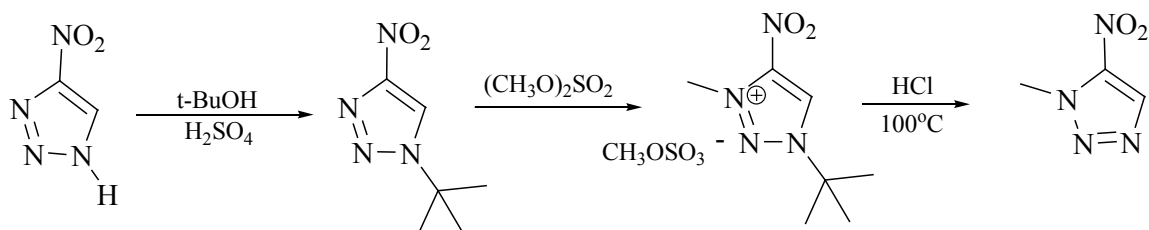
При кипячении 1-трет-бутил-4-этил-3-нитро-1,2,4-триазиолой соли хлорной кислоты в концентрированной соляной кислоте происходит хлордениитрование с образованием 1-трет-бутил-4-этил-3-хлор-1,2,4-триазиолой соли хлорной кислоты.

Ключевые слова: нуклеофильное замещение нитрогруппы, хлордениитрование, нитротриазиоловая соль.

В солях тетразолия и нитротриазолия гетероцикл, как правило, устойчив к действию кислот. В реакциях с кислотами подвергаются модификации лишь заместители, при этом может происходить их элиминирование и миграция в другое положение цикла [1, 2]. Например, перхлораты 1-R-3-трет-бутилтетразолия в хлорной кислоте медленно переходят в перхлораты 1-R-4-трет-бутилтетразолия [1, 3 - 5]. Соли 1-трет-бутил-3-R-тетразолия не изомеризуются в хлорной кислоте, а лишь частично теряют трет-бутильную группу [3]. Переход солей 1-R-3-трет-бутилтетразолия в соответствующие 1,4-изомеры, также сопровождается частичной потерей трет-бутильной группы [3, 5]. В отличие от солей 1,3-дизамещенного тетразолия, 1,3,5-тризамещенные производные, в аналогичных условиях не изомеризуются,

а подвергаются дезалкилированию [3]. Это свойство солей 1,3,5-тризамещенного тетразолия использовано для синтеза моно- и биядерных 1,5-дизамещенных тетразолов, когда алкильные заместители вводят в положение N(1) тетразольного цикла 2,5-дизамещенных тетразолов, а затем элиминируют трет-бутильный заместитель кипячением в соляной кислоте [6, 7].

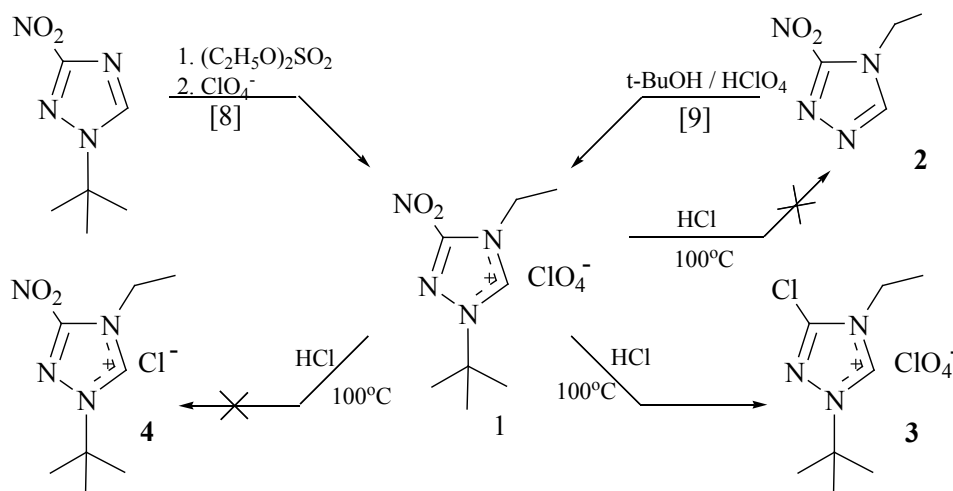
В работе [2] представлен селективный синтез 1-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазола и новая методология получения 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов исчерпывающим алкилированием с последующим де-трет-бутилированием промежуточного соединения – 1-трет-бутил-3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазиолой соли кипячением в соляной кислоте с образованием 1-метил-5-нитро-1,2,3-триазола:



Принимая во внимание возможность введения защитной трет-бутильной группы, путем селективной кватернизации N(1)-трет-бутил-3-нитро-5R-1,2,4-триазолов с диалкилсульфатами [8] или N(4)-алкил-3-нитро-5R-1,2,4-триазолов в системе трет-бутанол / хлорная кислота [9] и синтез заданного N-алкилзамещенного азолового изомерного производного де-трет-бутированием полученных азоловых солей [1, 2, 7, 10, 11], нами исследована возможность селективного подхода к 4-алкил-3-нитро-1,2,4-триазиолам по-

лучением 1-трет-бутил-4-этил-3-нитро-1,2,4-триазиолевой соли хлорной кислоты (**1**) [8, 9] с последующим снятием трет-бутильной группы.

Показано, что кипячение в соляной кислоте 3-нитро-1,2,4-триазиолевой соли **1**, в отличие от структурных аналогов солей 4-нитро-1,2,3-триазиолия и тетразолия, термически индуцированное элиминирование трет-бутильной группы с образованием ожидаемого 4-этил-3-нитро-1,2,4-триазола **2** не происходит:



Взаимодействие соли **1** с соляной кислотой протекает по механизму нуклеофильного замещения нитрогруппы галогенид-ионами. Хлорденитрование соли **1** приводит к образованию 1-трет-бутил-4-этил-3-хлор-1,2,4-триазиолевой соли хлорной кислоты (**3**). В ЯМР 1H спектре триазиолевой соли **3** сохраняются сигналы алкильных заместителей: синглет трет-бутильной группы при 1,60 м.д., а также этильной группы у атома азота N(4) в виде квадруплета и триплета в области 4,19 м.д. и 1,48 м.д., соответственно. В характеристичной для нитротриазиолевых солей области слабых полей [8, 12] регистрируется синглет кольцевого протона при атоме азота C(5) гетероцикла при 10,22 м.д.

Образования хлорида 1-трет-бутил-4-этил-3-нитро-1,2,4-триазиолия (**4**) обменной реакцией аниона хлорной кислоты на хлорид-анион не зафиксировано.

В ИК-спектре полученной соли **3** сохраняется интенсивная полоса аниона ClO_4^- при 1101 см^{-1} и исчезают полосы поглощения нитрогруппы исходной соли **1** в области синфазных 1373 см^{-1} и симметричных валентных антифазных колебаний 1554 см^{-1} , наиболее характерные по частоте для нитротриа-

зиолевых солей [8, 12].

Масс-спектр полученной соли **3** содержит интенсивные пики 1-трет-бутил-4-этил-3-хлор-1,2,4-триазиолевого катиона (m/z 188) и перхлорат-аниона (m/z 99). Наряду с пиками основных катиона и аниона наблюдаются довольно интенсивные пики дефрагментации катиона нитротриазиолия, связанной с элиминированием алкильных заместителей (m/z 132 $[C_8H_{15}ClN_3 - CH(CH_3)_2 - CH_3]^+$, m/z 145 $[C_8H_{15}ClN_3 - CH(CH_3)_2]^+$ и m/z 174 $[C_8H_{15}ClN_3 - CH_3]^+$). Кроме того, к максимальным по массовому числу относятся пики (m/z 475 $[2C_8H_{15}ClN_3 + ClO_4]^+$) и (m/z 388 $[C_8H_{15}ClN_3 + 2ClO_4]^-$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли на приборе для определения точки плавления фирмы «Stuart», модель SMP 30. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой $400,13\text{ МГц}$ для ядер 1H и $100,61\text{ МГц}$ для ядер ^{13}C , растворитель – $DMCO-d_6$, внутренний стандарт – $DMCO-d_6$. ИК спектры соединений записывали на приборе Фурье-спектрометр ФТ-801 в таблетках KBr. Определение молекулярной массы проводили на масс-спектрометре LCMS-

8030 «Shimadzu» с анализатором масс на базе тройного квадруполя.

1-Трет-бутил-4-этил-3-хлор-1,2,4-триазиолиевая соль хлорной кислоты (3). Раствор 10 мМоль 1-трет-бутил-4-этил-3-нитро-1,2,4-триазиолиевой соли хлорной кислоты в 50 мл концентрированной 36%-ной соляной кислоты перемешивают 9 ч при кипении. По окончании реакции перемешивание прекращают и реакционную массу охлаждают до комнатной температуры. Продукт выделяют экстракциями хлористым метилом (3 x 50 мл). Хроматиленовые экстракты объединяют, промывают последовательно 3 %-ным водным раствором углекислого натрия, водой и сушат над безводным сернокислым магнием. Растворитель отгоняют в вакууме. Получают 1-трет-бутил-4-этил-3-хлор-1,2,4-триазиолиевую соль хлорной кислоты с выходом 19,8%.

Бесцветные кристаллы; т.пл. 233-235 °С. ^1H ЯМР δ (м. д.): 10.22 (с, 1H, =CH); 4.19 (кв, 2H, $J=7.3$ Гц, NCH_2CH_3); 1.60 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.48 (тр, 3H, $J=7.3$ Гц, NCH_2CH_3). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3144, 3085, 3052, 2990, 2947, 2195, 2033, 1765, 1563, 1503, 1472, 1450, 1393, 1376, 1349, 1282, 1212, 1171, 1101, 996, 934, 886, 821, 802, 705, 693, 662, 624. МС (DUIS-ESI/APCI), m/z : 132 [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3$] $^+$; 145 [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] $^+$; 174 [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_3 - \text{CH}_3$] $^+$; 188 [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_3$] $^+$; 475 [$2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_3 + \text{ClO}_4$] $^+$; 99 [ClO_4] $^-$; 388 [$2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_3 + 2\text{ClO}_4$] $^-$. Найдено, %: С 33,26; Н 5,33; N 14,60; Cl 24,20. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 33,35; Н 5,25; N 14,58; Cl 24,61.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войтехович С.В., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. – 2002. – Т.71, №9. – С. 819

– 839.

2. Filippova Yu. V., Sukhanova A. G., Voitekhovich S.V., Matulis V.E., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. and Ivashkevich O.A. // J. Heterocycl. chem. – 2012. – V. 49. – P. 965.

3. Gaponik P.N., Voitekhovich, S.V., Maruda I.I., Kulak A.A., Ivashkevich O.A. // Pol. J. Chem. – 1998. – V. 72. – P. 2247.

4. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Ivashkevich O.A. // Pol. J. Chem. – 2001. – V. 75. – P. 253.

5. Гапоник П.Н., Войтехович С.В. // Журн. Орган. химии. – 1998. – Т. 34. – С.788.

6 Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ляхов А.С. – ХГС. – 2000. – № 3. – С.387-395

7. Koren A.O., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kovalyova T.B. // Mend Comm. – 1995. – №1. – P.10-11.

8. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Шейков Ю.В. // ХГС. – 2007. – № 6. – С. 927 – 934.

9. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К. Региоселективное N-трет-бутилирование 4-п-пропил- и 4-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислотной среде. – Ползуновский Вестник. – 2013. – № ... – С.

10. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Pytleva D.S., Lyakhov A.S., Ivashkevich O.A. // Pol. J Chem. – 2002. – V. 76. – P. 1371.

11. Ivashkevich D.O., Lyakhov A.S., Pytleva D.S., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N. // Acta Cryst. – 2003. – С.59. – m. 221.

12. Суханова А.Г., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 24 – 32.

Суханов Геннадий Тимофеевич, ИПХЭТ СО РАН, д.х.н., доцент, (3854)301845, admin@ipcet.ru.

Суханова Анна Геннадьевна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, nika7_anna@mail.ru.

Филиппова Юлия Вадимовна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, filippova-yulia@mail.ru.

УДК 547.792.1

АЛКИЛИРОВАНИЕ 3-НИТРО-5-R-ТРИАЗОЛЯТА НАТРИЯ ЙОДИСТЫМ МЕТИЛОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, В.А. Истошина

Алкилирование 3-нитро-1,2,4-триазола и 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола йодистым метилом в присутствии щелочи при повышенной температуре приводит к образованию наряду с известными ранее N_1 - и N_2 -замещенными нитротриазолами, дополнительно продукта замещения по атому азота N_4 нитротриазолового гетероцикла.

Ключевые слова: 3-нитро-1,2,4-триазол, 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазол, йодистый метил, алкилирование, 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазолы, 4-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазолы.