

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.

Нитротриазолы – π-дефектные гетероароматические соединения, содержащие два гетероатома различной природы – пиридиновый и пирольный. В ИПХЭТ СО РАН показано, что нитротриазолы образуют устойчивые комплексы с солями переходных металлов – би- и тетраядерные медные комплексы CuL_2Cl_2 [1] и $\text{Cu}_4\text{OL}_4\text{Cl}_6$ [2], где L = этил-4-нитро-1,2,3-триазол. Причем в реакцию комплексообразования вступают только N_3 -замещенные-4-нитро-1,2,3-триазолы [1, 2].

Возможность образования, структура, устойчивость донорно-акцепторных комплексов или сольватов, в том числе с полициклическими нитроаминами, непосредственно связана со строением молекулы нитротриазола как донора электронов.

Критерием оценки влияния строения нитротриазолов на свойства, реакционную способность с термодинамических и кинетических позиций, в том числе в реакциях комплексообразования, выступают взаимосвязанные характеристики гетероциклов: кислотно-основные свойства и нуклеофильность.

Среди изомерных N_1 -, N_2 -, N_4 -метилзамещенных производных 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов (где $\text{R}=\text{H}$; CH_3) наименее изучен и малодоступен N_4 -изомер. В то же время N_4 -изомер, в сравнении с N_1 - и N_2 -изомерами обладает экстремальными характеристиками, высоким дипольным моментом [3], наибольшей основностью [4] и, как следствие, повышенной реакционной способностью [5, 6].

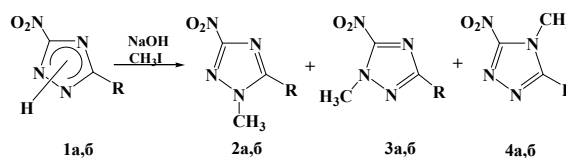
Для селективного получения стабильных продуктов химического превращения – комплексов с солями переходных металлов [5] и 1,4-диалкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазоловых солей [3, 4, 6] целесообразно получение индивидуального N_4 -замещенного производного или его смеси с N_1 - и N_2 -изомерами.

Наиболее распространенным методом модификации нитротриазолов, в том числе синтеза изомерных продуктов 3HR, является алкилирование. Ранее сообщалось [7], что алкилирование 3-нитро-1,2,4-триазолов йодистым метилом (MeI) в присутствии щелочи при температуре 20 – 25 °C приводит к обра-

зованию смеси, состоящей преимущественно из двух изомеров 1- и 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов.

Продолжая изучение алкилирования 3-нитро-1,2,4-триазола **1a** и 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола **1б** йодистым метилом в щелочной среде, найдены условия, обеспечивающие образование в смеси продукта замещения по атому азота N_4 . Повышение доли полярного изомера и стабилизация его в смеси достигается использованием полярного растворителя и высокой температуры [8].

Взаимодействие натриевых солей нитротриазола с MeI проводили в среде воды при мольном соотношении реагентов: нитротриазол **1a** (**1б**) / NaOH = 1 / 1 и трехкратном мольном избытке йодистого метила при температуре 86 ± 2 °C.



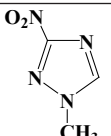
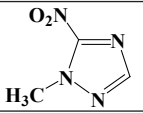
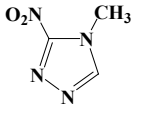
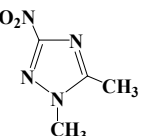
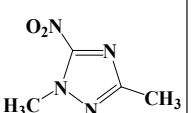
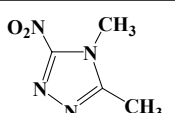
R = H: **1a** – **4a**; R = CH_3 : **1б** – **4б**

Использование высокополярного растворителя и повышенной температуры закономерно привело к увеличению в смеси изомерных продуктов алкилирования доли полярных N_4 -замещенных производных нитротриазола: 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола **4a** и 4-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола **4б**.

Доля наименее полярных N_2 -изомеров **3a** и **3б**, в сравнении с синтезом при комнатной температуре [7], снизилась на 3 ÷ 5 %, при этом в полученной смеси изомеров зафиксировано образование продукта замещения по атому азота N_4 - нитротриазолового гетероцикла в количестве до 3,4 %. Соотношение изомерных производных N-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов **2a** / **3a** / **4a** составляет 79,1 / 17,5 / 3,4, соотношение N-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазолов **2б** / **3б** / **4б** – 77,1 / 20,0 / 2,9.

Массовая доля 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола **2a** и 1-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола **2б** практически не изменилась.

Таблица 1 – Массовая доля, данные ЯМР ^1H -спектроскопии и выход смеси изомеров при алкилировании 3-нитро-1,2,4-триазола и 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола йодистым метилом в воде

Соединение	Формула	Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д. (J, Гц)	Массовая доля изомеров в смеси, %	Выход 2 – 4(a,б) , %
2a		4.02 (3H, c, N-CH_3); 8.73 (1H, c, $=\text{CH}$) 4.03 (3H, c, N-CH_3); 8.75 (1H, c, $=\text{CH}$) ^[7]	79,1	93
3a		4.17 (3H, c, N-CH_3); 8.14 (1H, c, $=\text{CH}$) 4.18 (3H, c, N-CH_3); 8.15 (1H, c, $=\text{CH}$) ^[7]	17,5	
4a		3.93 (3H, c, N-CH_3); 8.81 (1H, c, $=\text{CH}$) 3.93 (3H, c, N-CH_3); 8.82 (1H, c, $=\text{CH}$) ^[9]	3,4	
2б		2.57 (3H, c, C-CH_3); 3.96 (1H, c, N-CH_3)* 2.50 (3H, c, C-CH_3); 3.91 (1H, c, N-CH_3) ^[7]	77,1	96
3б		2.43 (3H, c, C-CH_3); 4.23 (1H, c, N-CH_3)* 2.32 (3H, c, C-CH_3); 3.91 (1H, c, N-CH_3) ^[7]	20,0	
4б		2.58 (3H, c, C-CH_3); 3.94 (1H, c, N-CH_3)* 2.89 (3H, c, C-CH_3); 4.05 (1H, c, N-CH_3) ^[9]	2,9	

* - ($\text{HCCl}_3\text{-d}_6$)

Соотношение изомерных производных N-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов **2a–4a** и N-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазолов **2б–4б**, в том числе долю N4-изомеров **4a** и **4б** определяли методом ЯМР ^1H -спектроскопии по интегральным интенсивностям синглетов протонов при циклических атомах углерода C(5) и азота N-CH_3 нитротриазолового гетероцикла, соответственно. Протон C(5)-H N₄-изомера **4a** регистрируется в ЯМР ^1H -спектре при 8,81 м. д. и находится в более слабом поле по отношению к N₁-изомеру **2a** (8,73 м. д.) и относительно к сигналу протона N₂-изомера **3a** (8,14 м. д.).

Протоны N-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазолов **2б–4б** в DMSO d_6 (2.49 ÷ 2.50 м.д.) налагаются на сигналы протонов C-CH_3 группы N₁-изомера.

Использование в качестве растворителя дейтерохлороформа ($\text{HCCl}_3\text{-d}_6$) позволило разделить сигналы C-CH_3 группы в спектре ЯМР ^1H нитротриазолов **2б–4б**. Протоны метильной группы при атоме азота нитротриазолового цикла регистрируются в виде синглет-

тов в характерных для каждого изомерного производного областях. Сигнал протонов N₄-замещенного производного **4б** регистрируется при 3,94 м.д. и находится в более сильном поле по отношению к N₁-замещенному производному **2б** (3,96 м.д.). Синглет метильной группы N₂-замещенного производного **3б** смещен в область слабых полей и регистрируется при 4,23 м.д. (таблица 1).

Структура полученных соединений подтверждена методом ЯМР ^1H спектроскопии (таблица 1). Распределение сигналов протонов C(5)-H в спектре ЯМР ^1H согласуется с литературными данными для N-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов и N-метил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазолов [7, 9 - 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре AM-400 фирмы «Bruker» (400 МГц), в DMSO-d_6 , внутренний стандарт DMSO-d_6 .

Получение N-метил-3-нитро-5R-1,2,4-триазолов (2a,б – 4a,б)

К суспензии 0,03 моля нитротриазола **1a** (**16**) в 18 мл воды последовательно дозируют 0,03 моля гидроокиси натрия при 40 °С, нагревают до (86±2) °С и дозируют 0,09 моля йодистого метила в течение 2,5 часов. По окончании дозировки реакционную массу выдерживают 1,5 часа при температуре (86±2) °С, затем охлаждают до 25 °С, проводят экстракции хлористым метилом. Экстракт промывают водным раствором Na₂CO₃ и водой до нейтрального pH, высушивают над безводным MgSO₄, растворитель отгоняют при нагревании и пониженном давлении. Выход смеси продуктов **2a**, **3a**, **4a** и **26**, **36**, **46** составил 93 и 96 % соответственно. В смеси продуктов методом ЯМР ¹H-спектроскопии идентифицируют **2a** / **3a** / **4a** и **26** / **36** / **46** в соотношениях, указанных в таблице 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г. и др. // ХГС. - № 1. - 2011. - С. 75 - 80.
2. Voitechovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Filippova J.V. et al. // Tetrahedron Lett. - 2009. - V. 50. - P. 2577-2579.
3. Ivashkevich O.A., Matulis Vadim E., Elkind P.D., Gaponik P.N., Sukhanov G.T., Sukhanova A.G. // Chem. Heterocycl. Compd. - 2008. - Vol. 45, № 1. - P. 70-79.

4. Багал Л.И., Певзнер М.С. // ХГС. - № 4. - 1970. - С. 558 - 562.
5. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ю. В. Филиппова, Ю.В. Григорьев. Комплексо-образование N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) // Ползуновский вестник. - № . - 2013. - С. ?- ?.
6. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ю.В. Филиппова. Региоселективное N-трет-бутирование 1-п-пропил- и 1-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислой среде // Ползуновский вестник. - № . - 2013. - С. ? - ?.
7. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. // ХГС. - № 7. - 2005. - С. 1020 - 1025.
8. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. // Ползуновский вестник. - 2010. - № 3. - С. 12 - 14.
9. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г., Лукин А.Ю. // ХГС. - № 8. - 2005. - С. 1168 - 1173.
10. Middleton R. W., Monney H., Parrick J. // Synthesis. - 1984. - P. 740.
11. Holzer W. // Tetrahedron. - 1991. - V. 47. - P.547.

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.
Истошина Вера Анатольевна, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, Vera-istoshina@yandex.ru.

УДК 547.791.1 (083.744)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-АЛКИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ С ДИГИДРАТОМ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

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

В реакцию комплексообразования N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) вступают только наиболее основные N(1)- и N(4)- замещенные производные 3-нитро-1,2,4-триазола с образованием комплексов, стехиометрического состава CuL₂Cl₂, где L = N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол.

Ключевые слова: комплексные соединения, N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы, дигидрат хлорида меди (II), основность.

В последнее время в химии азолов интенсивно развивается новое направление, которое возникло на стыке органической и неорганической химии и связано с синтезом, исследованием структуры и свойств металлопроизводных азолов. Значимость этих соединений обусловлена необычными физико-химическими свойствами и их многообразием, зависящих как от природы атома металла, так и от функциональных групп, связанных с азоловым гетероциклом [1].

Комплексные соединения металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами, в том числе производными 1,2,4-триазола и тетразолами, перспективны как вещества, обладающие интересными магнитными свойствами [2, 3]. Известно, что координационные соединения 1,2,4-триазолов и тетразола можно использовать в качестве магнитных и оптических материалов [4 - 8]. Комплексные соединения металлов с производными 1,2,4-триазола находят практическое