

в ЯМР<sup>1</sup>H-спектрах синглетом в характеристичной для каждого изомерного производного области. Кольцевой протон нитротриазолов, замещенных в положении N(1) гетероцикла, регистрируется в области 8,81 ÷ 8,89 м.д. (**1a** и **2a**) [2], сигналы N(2)- и N(4)-замещенных производных по отношению к N(1)-изомеру смещены соответственно в область сильных 8,18 ÷ 8,20 м.д. (триазолы **1b** и **2b**) [3] и область слабых полей 8,93 ÷ 9,10 м.д. (триазолы **1c** и **2c**) [2, 4]. Характерной особенностью N,N-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей в ЯМР<sup>1</sup>H-спектрах является существенное смещение синглета протонов при кольцевом атоме углерода C(5) в область слабых полей по сравнению с N-алкилзамещенными-3-нитро-1,2,4-триазолами [5]. Химический сдвиг протонов солей **3** и **4** находится в интервале 10,17-10,21 м.д., а протонов исходного N(4)-изомерного производного в интервале 8,93-9,10 м.д.

Не вступившие в реакцию 1-алкил-3-нитро- (**1a** и **2a**) и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-

триазолы (**1b** и **2b**) выделены из реакционных масс экстракциями хлористым метилом в неизменном виде с высоким выходом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивашкевич О.А., Матулис Вадим Э., Элькин П.Д., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т. // ХГС. – 2009. – № 1. – С. 83-94.
2. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Лукин А.Ю. // ХГС. – 2005. – №8. – С. 1168 – 1173.
3. Г.Т. Суханов, Г.В. Сакович, А.Г. Суханова // ХГС. – № 11. – 2008. – С. 1680–1687.
4. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ильясова Ю.В. // ХГС. – 2006. – № 9. – С. 1378–1381.
5. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Шейков Ю.В. // ХГС. – 2007. – № 6. – С. 927 – 934.

**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.

**Босов Константин Константинович**, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, kosmos070@gmail.com.

УДК 547.791.1 (083.744)

## РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ КВАТЕРНИЗАЦИЯ N-ВТОРБУТИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ ТРЕТ-БУТАНОЛОМ В СРЕДЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

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

*Показано, что из изомерных N(1)-, N(2)- и N(3)-вторбутилнитротриазолов в реакции кватернизации с трет-бутиловым спиртом принимают участие исключительно N(3)-изомеры как наиболее основные. Процесс протекает селективно по положению N(1) гетероцикла и приводит к образованию наиболее термодинамически выгодного продукта 1,3-дизамещения – 1-трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли.*

*Ключевые слова: кватернизация, основность, N-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолы, изомеры, трет-бутанол, хлорная кислота, региоселективность, 1-трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевая соль.*

Сведения о кватернизации N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов ограничены единичным примером – кватернизацией N(1)-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами (ДАС) [1]. Изомерные N(2)- и N(3)-замещенных алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы в данной реакции до наших работ исследованы не были. Кроме того, в качестве алкилирующих реагентов использовались только ДАС.

Основность N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов является определяющим фактором их реакционной способности в реакциях кватернизации и комплексообразования. По-

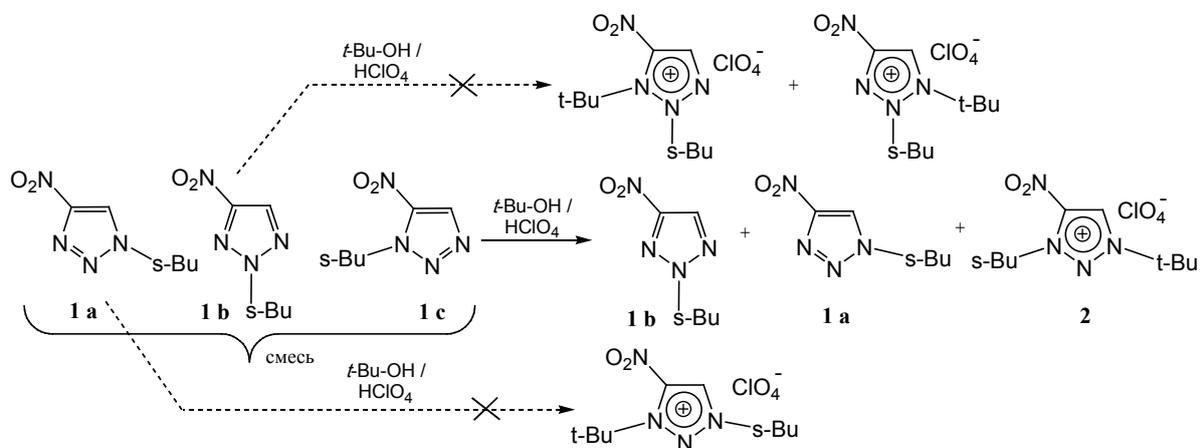
казано, что основность увеличивается в ряду N(2)- <<< N(1)- < N(3)-изомер [2]. Наибольшая основность N(3)-изомера, и как следствие нуклеофильность, подтверждены экспериментальными исследованиями реакции комплексообразования. Обнаружено, что в реакцию комплексообразования с солями переходных металлов среди изомерных N(1)-, N(2)- и N(3)-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов вступают исключительно N(3)-изомеры [3, 4]. На основании этого следует предполагать их повышенную реакционную способность и в реакциях кватернизации.

В настоящей работе изучена кватернизация смеси N-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолов (**1 а-с**) трет-бутанолом в среде концентрированной хлорной кислоты. В качестве объектов исследования выбраны изомерные N(1)-, N(2)- и N(3)-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолы, полученные алкилированием 4-нитро-1,2,3-триазола вторбутиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты [5], в качестве кватернизирующего реагента – система трет-бутанол-хлорная кислота.

Как и ожидалось, учитывая ряд основности наиболее реакционноспособным в реакции кватернизации является N(3)-изомер. При обработке смесей N-вторбутилнитротриазолов

**1 а-с** в среде концентрированной хлорной кислоты трет-бутиловым спиртом в реакцию вступает исключительно N(3)-изомер **1 с**.

Процесс протекает селективно по атому азота N(1) с образованием устойчивой 1-трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли (**2**). Реакцию проводят при комнатной температуре в течении 3 ч. После разбавления реакционной массы водой выпавшую в твердую фазу соль **2** отделяют фильтрованием с выходом 71,8 %. Смесь непрореагировавших 1- и 2-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолов **1 а, б** выделяют из остатка экстракциями хлористым метиленом с высоким выходом в неизменном виде.



Даже при продолжительном выдерживании смесей **1 а-с** с трет-бутиловым спиртом в течение нескольких суток из трех объектов кватернизации процесс проходит исключительно с N(3)-изомером **1 с**. В смеси продуктов реакции зафиксирована целевая 1-трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевая соль **2**. Продукта кватернизации N(1)-изомера **1 а** с трет-бутиловым спиртом до соли 1-вторбутил-3-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолия и N(2)-изомера **1 б** до солей 1-трет-бутил-2-вторбутил-4-нитро- и 1-трет-бутил-2-вторбутил-5-нитро-1,2,3-триазолиев не зафиксировано. Это, вероятно, связано как с низкой основностью и соответственно нуклеофильностью N(1)- и N(2)-изомеров, так и пространственными затруднениями введения объемного трет-бутильного заместителя к положению N(3) гетероцикла. Образование только 1,3-дизамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей подтверждено квантово-химическими расчетами относительной устойчивости изомерных катионов 1,2-, 1,3- и 2,3-дизамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолиев, свидетельствующие о том, что наиболее тер-

модинамически выгодными являются 1,3-дизамещенные 4-нитро-1,2,3-триазолиевые катионы [1, 4] и рентгеноструктурным анализом 1,3-диэтил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли на приборе для определения точки плавления фирмы «Stuart», модель SMP 30. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400,13 МГц для ядер <sup>1</sup>H и 100,61 МГц для ядер <sup>13</sup>C, растворитель – ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ДМСО-d<sub>6</sub>. 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 квадрупольного.

**1-Трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевая соль хлорной кислоты 2.** Раствор 25 мМоль смеси вторбутилнитротриазолов **1 а-с** и 25 мМоль трет-бутилового спирта в 4 мл концентрированной 72%-ной

хлорной кислоты перемешивают 3 ч, затем разбавляют 5 мл воды. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 1-трет-бутил-3-второбутил-4-нитро-1,2,3-триазиловую соль 2 с выходом 71,8%.

Бесцветные кристаллы; т.пл. 152 °С. <sup>1</sup>H ЯМР δ (м. д.): 10.38 (с, 1H, =CH); 5.53 (м, 1H, s-butyl-CH-); 2.12-1.95 (м, 2H, s-butyl-CH<sub>2</sub>-); 1.75 (с, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.64 (д, 3H, J = 6.5 Гц, s-butyl-CH<sub>3</sub>); 0.94 (тр, 3H, J = 7.3 Гц, s-butyl-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР δ (м. д.): 145.51 (C-NO<sub>2</sub>); 129.24 (C<sub>5</sub>-H); 69.25 (CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65.23 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 28.65 (CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 28.62 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 19.33 (CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 9.94 (CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3135, 3109, 2990, 2946, 2887, 2022, 1582, 1543, 1466, 1409, 1380, 1338, 1304, 1241, 1227, 1187, 1133, 1094, 1033, 963, 871, 843, 802, 746, 706, 624, 566. MS (DUIS-ESI/APCI), m/z: 156 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 197 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>; 212 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>; 228 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; 454 [2((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>; 555 [2((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)+ClO<sub>4</sub>+2H]<sup>+</sup>; 99 [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; 425 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>+2ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивашкевич О.А., Матулис Вад.Э., Ляхов

А.С., Григорьева И.Н., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т. и др. // ХГС – 2009. – № 10. – С. 1519-1529.

2. Ивашкевич О.А., Матулис Вад.Э., П. Н. Гапоник, Г. Т. Суханов, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова // ХГС – 2008. – № 12. – С. 1816-1829.

3. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Filippova Ju.V., Sukhanova A.G., Sukhanov G.T., Ivashkevich O.A. // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50. – P. 2577–2579.

4. Voitekhovich S.V., Filippova Ju.V., Sukhanova A.G., Lyakhov A.S. et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2012. – Vol. 24. – P. 77-80.

5. Сакович Г.В., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г., Босов К.К. // Изв. АН. Сер. химич. – 2013. – № 1. – С. 111.

6. Filippova Yu.V., Sukhanova A.G., Voitekhovich S.V., Matulis Vad.E., Sukhanov G.T. et al. // J. Heterocycl. Chem. – 2012. – Vol. 49. – P. 965-968.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00847\_а

**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.

**Босов Константин Константинович**, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, kosmos070@gmail.com.

УДК 547.791.1 (083.744)

## НЕТИПИЧНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И N-ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ 1-ТРЕТ-БУТИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛА

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

*Кипячение 1-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазола в концентрированной соляной кислоте сопровождается двумя параллельными реакциями – изомеризацией и N-деалкилированием. В результате в продуктах реакции зафиксированы изомерные 1- и 2-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолы с выходом 14,7 % с преобладанием в смеси продукта N(2)-замещения и N-незамещенный 4-нитро-1,2,3-триазол с выходом 78,2%.*

*Ключевые слова:* изомеризация, N-деалкилирование, 1-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазол, 2-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазол.

Сведения о возможных трансформациях N-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов в кислотных средах весьма ограничены. Показано только, что нитротриазиольный гетероцикл устойчив к действию минеральных кислот, а в реакциях с кислотами возможны лишь миграции заместителей в различные положения цикла [1, 2]. Трет-бутильная группа занимает особое место в ряду алкильных

заместителей, используется в классической химии в качестве легкоудаляемой группы и склонна к элиминированию в средах с высокой кислотностью [3].

С учетом этого нами исследован процесс трансформации 1-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазола (1) в условиях кипячения его в среде концентрированной соляной кислоты. Показано, что процесс сопровождается дву-