

**3a** и **3c** синглет кольцевого протона при атоме углерода C<sub>5</sub> гетероцикла N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>' изомерно-го производного **3a** регистрируется в области слабых полей при 8,76 м.д., синглет кольцевого протона N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>' изомера **3c** регистрируется в области сильных полей при 8,19 м.д. Смешанный N<sub>1</sub>,N<sub>2</sub>'-замещенный эфир **3b** регистрируется в виде двух синглетов кольцевого протона равной интенсивности, характерных для N<sub>1</sub> и N<sub>2</sub>-изомеров в области 8,67 м.д и 8,21 м.д. соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Олещенко Ю.Ю. // ХГС. – 2011. – №1. – С. 75 – 80.

2. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Олещенко Ю.Ю. // Ползуновский вестник. – № 3. – 2010. – С. 14 – 18.

3. Багал Л.И., Певзнер М.С., Шелудякова Н.И., Керусов В.М. // ХГС. – 1970. – С. 265.

4. Суханов Г. Т., Лукин А. Ю. // ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.

**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)

## АЛКИЛИРОВАНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛА 1-(2-НИТРОКСИЭТИЛ)-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

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

*Особенностью алкилирования 4-нитро-1,2,3-триазола в форме триазолат-аниона 1-(2-нитроксидэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолом является образование смеси только двух изомерных производных, замещенных по атомам азота N(1) и N(2) 4-нитро-1,2,3-триазолиевого цикла – соответственно N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'- и N<sub>1</sub>,N<sub>2</sub>'-битриазолилэтанов в соотношении равном 40 / 60 (масс.%). Полученные неизвестные ранее битриазолилэтаны содержат в своей структуре два различных триазольных фрагмента – 4-нитро-1,2,3- и 3-нитро-1,2,4-триазольных, соединенных линкером с двумя метиленовыми заместителями.*

*Ключевые слова:* 4-нитро-1,2,3-триазол, алкилирование, основные среды, битриазолилэтаны.

Процессы алкилирования 4-нитро-1,2,3-триазола (**1**) по циклическим атомам азота функционализированными электрофилами и, особенно, введение в состав молекулы других гетероциклов, несомненно, представляют интерес для развития теории реакционной способности гетероциклов и перспективны для получения широкого круга новых практически значимых производных 4-нитро-1,2,3-триазола.

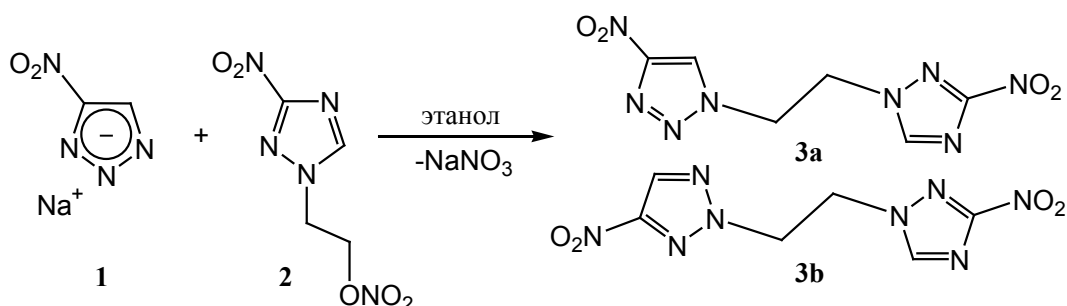
Проявляя свойства N-H кислоты, триазол **1** при взаимодействии с основаниями образует соли и в виде триазолат-аниона в качестве нуклеофила реагирует с различными электрофильными реагентами с образованием продуктов N-замещения. Таким образом, алкилирование в основных средах связано с участием нитротриазольного субстрата в реакции в ионизованной форме. Высокая нуклеофильность атомов азота в триазолат-анионе позволяет проводить процесс при весьма

мягких условиях, что сводит к минимуму такие побочные реакции как образование четвертичных солей субстрата, олефинизация и гидролиз электрофильных реагентов и др.

Недавними исследованиями нами обнаружено, что триазол **1** в форме триазолат-аниона взаимодействует с этилбромидом, образуя все три возможные региоизомеры: N(1)-, N(2)- и N(3)-этил-4-нитро-1,2,3-триазолы с существенной для таких реакций долей в смеси продукта N(3)-замещения (до 7%) [1].

В данной работе для функционализации триазола **1** использован 1-(2-нитроксидэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол (**2**), имеющий способность к замещению нитроксигруппы. Это позволит получить неизвестные ранее N,N-битриазолильные соединения, содержащие в своей структуре два различных триазольных фрагмента: 4-нитро-1,2,3- и 3-нитро-1,2,4-триазольных, соединенных линкером с двумя метиленовыми заместителями.

Взаимодействие триазола **1** с нитроксиэтилнитротриазолом **2** проводили в среде этилового спирта при кипении растворителя. Особенностью алкилирования триазола **1** нитроксиэтилнитротриазолом **2** в основных средах является то, что в составе продуктов алкилирования продукта N(3)-замещения обнаружено не было, а зафиксировано образование смеси только двух региоизомерных 4-нитро-[N'-(3-нитро-1,2,4-триазол-N<sub>1</sub>-ил)-этил]-1,2,3-триазолов (**3a**, **3b**), замещенных по атомам азота N(1) и N(2) 4-нитро-1,2,3-триазольного цикла –N<sub>1</sub>,N<sub>1'</sub>-(**3a**) и N<sub>1</sub>,N<sub>2'</sub>-(**3b**)-изомеров битриазолилэтанов, соответственно. Это подтверждено данными ЯМР<sup>1</sup>H-спектров.



На основании этого полученные в данной работе битриазолилэтаны **3a**, **3b** отнесены к продуктам замещения по атомам азота N(1) и N(2) гетероцикла. N(3)-Замещенного 4-нитро-1,2,3-триазольного производного в составе продуктов алкилирования не обнаружено – наиболее характеристичный для N(3)-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов сигнал N-CH<sub>2</sub>-групп в области 5,20 м.д в спектре ЯМР<sup>1</sup>H отсутствует.

В спектре ЯМР<sup>1</sup>H полученных битриазолилэтанов **3a**, **3b** регистрируются синглеты кольцевых =CH протонов N<sub>1</sub>,N<sub>1'</sub>-изомера **3a** равной интенсивности при 9,19 м.д. и 8,68 м.д. и протонов N<sub>1</sub>,N<sub>2'</sub>-изомера **3b** при 8,70 м.д. и 8,61 м.д., относящихся к =CH протонам нитро-1,2,3- и нитро-1,2,4-триазольных циклов, соответственно. Сигнал =CH протона нитро-1,2,3-триазольного цикла N<sub>1</sub>,N<sub>2'</sub>-изомера **3b** (8,61 м.д.) находятся в области существенно более сильных полей относительно =CH протона N<sub>1</sub>,N<sub>1'</sub>-изомера **3a** (9,19 м.д.). Химсдвиги протонов нитро-1,2,4-триазольного цикла N<sub>1</sub>,N<sub>1'</sub>- **3a** и N<sub>1</sub>,N<sub>2'</sub>- **3b** изомеров имеют близкие значения – 8,68 м.д. и 8,70 м.д., соответственно.

Соотношение битриазолилэтанов **3a** / **3b**, определенное на основании синглетных сигналов протонов =CH, составляет 40 / 60 (масс.%), суммарный выход смеси продуктов

Как известно, характерной особенностью спектров ЯМР<sup>1</sup>H N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов является смещение сигнала кольцевого протона эндоциклического атома углерода =CH N(3)-изомера в более слабopольную область относительно сигнала протона N(2)-изомера и в более сильнопольную область по сравнению с сигналом протона N(1)-изомера. При этом сигналы =CH протонов изомерных N(2)- и N(3)-производных имеют близкие значения. Вместе с тем значения сигналов протонов N-CH<sub>2</sub>-групп для N(2)- и N(3)-изомеров, напротив, существенно отличаются на 0,20-0,48 м.д. [1-3].

**3a**, **3b** достигает 67,7%.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400,13 МГц, растворитель – ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ДМСО-d<sub>6</sub>.

Подготовка компонентов и реагентов. Триазол **1** перекристаллизовывают из этилацетата, т. пл.=164°C. Триазол **2** получают по методике, приведенной в работе [4].

Получение битриазолилэтанов **3a**, **3b**. К суспензии 10 ммоль (1,14 гр) триазола **1** в 6 мл этанола добавляют эквимолярное количество гидроокиси натрия, 9 ммоль (1,83 г) триазола **2** и перемешивают при температуре 76-78 °C в течение 25 ч. По окончании реакции перемешивание прекращают, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток обрабатывают 10 мл горячей воды и отфильтровывают, промывая на фильтре горячей водой (2 ´ 5 мл). Получают 1,55 г (67,7 % от теоретического выхода) смеси битриазолилэтанов **3a**, **3b**.

**4-нитро-[1-(3-нитро-1,2,4-триазол-N<sub>1</sub>-ил)-этил]-1,2,3-триазол **3a**.** Спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д.: 9,19 (1H, с, C<sub>5</sub>-H), 8,68 (1H, с, C<sub>5'</sub>-H), 5,09-5,12 (2H, м, N<sub>1'</sub>-CH<sub>2</sub>), 4,92-4,96 (2H, м, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>).

**4-нитро-[2-(3-нитро-1,2,4-триазол-N<sub>1</sub>-ил)-этил]-1,2,3-триазол 3 а.** Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,70 (1H, с, C<sub>5</sub>-H), 8,61 (1H, с, C<sub>5</sub><sup>1</sup>-H), 5,00-5,04 (2H, м, N<sub>2</sub><sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 4,92-4,96 (2H, м, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

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

4. Кофман Т.П., Карцева Г.Ю. // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, вып. 5. – С. 744-754.

**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.