

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА С ЭТИЛЕНХЛОРИДРИНОМ

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

*Новым в реакции алкилирования натриевой соли 3-нитро-1,2,4-триазола этиленхлоргидрином является образование наряду с 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолом нового вещества – бициклического 2-[2-(3-нитро-[1,2,4]триазол-1-ил)-этил]-2,4-дигидро-[1,2,4]триазол-3-она. Нитрование смеси продуктов алкилирования приводит к соответствующим нитрато- и нитропроизводным – 1-(2-нитроксидэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолу и 5-нитро-2-[2-(3-нитро-[1,2,4]триазол-1-ил)-этил]-2,4-дигидро-[1,2,4]триазол-3-ону.*

*Ключевые слова:* 3-нитро-1,2,4-триазол, алкилирование, этиленхлоргидрин.

### ВВЕДЕНИЕ

Нитро-1,2,4-триазол имеет три гетероатома азота различной химической природы (пиррольный и пиридиновый) и атом углерода С3, содержащий реакционноспособную в процессах  $S_N^{ipso}$ -замещения О- и N-нуклеофилами нитрогруппу, что позволяет проводить целенаправленные модификации гетероцикла по всем указанным направлениям.

Квантово-химическое и экспериментальное исследования нуклеофильного замещения нитрогруппы N-алкил-3-нитро-5R-1,2,4-триазолов О-нуклеофилами показали, что наибольшей подвижностью нитрогруппы обладают N2-замещенные-3-нитро-1,2,4-триазолы [1–3].

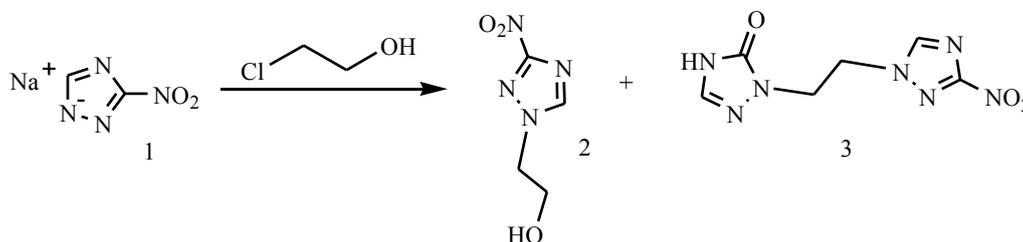
В работе [4] ранее описано получение 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазола (**2**).

Продукт **2** выделяли экстракцией из реакционной массы этилацетатом с промывкой экстракта водно-щелочным раствором.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе проведено исследование продуктов взаимодействия нитротриазолята натрия с этиленхлоргидрином, в том числе в экстрактах органическим растворителем и водно-щелочных экстракциях.

Показано, что при взаимодействии 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия с этиленхлоргидрином наряду с 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолом **2** образуется новое вещество – бициклический 2-[2-(3-нитро-[1,2,4]триазол-1-ил)-этил]-2,4-дигидро-[1,2,4] триазол-3-он (**3**).



Таким образом, избирательность алкилирования нитротриазолята натрия **1** этиленхлоргидрином, по сравнению с литературными данными [5], не подтверждается.

Вероятно, атака электрофильным реагентом проходит по двум атомам азота – N1 и N2. При этом продукта N2-замещения в реакционной смеси не зафиксировано вследствие его повышенной реакционной способности к действию N- и О-нуклеофилов, что подтверждается рядом источников [1–3, 6, 7].

Источником бициклического триазолона **3**  
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 Т.1 2016

выступает N2-замещенный 1-(2-гидроксиэтил)-5-нитро-1,2,4-триазол, который под действием нуклеофильных реагентов трансформируется в соответствующий триазолон **3**.

Следует отметить, что в зависимости от условий реакции (растворитель, температура) состав и соотношение продуктов **2** и **3**, определенных по интегральным интенсивностям протонов эндоциклических атомов углерода С5 в ЯМР  $^1H$ - спектре, существенно не изменяются и составляет  $2 / 3 = 1,0 / 0,11 \div 0,14$ .

С целью повышения доли бициклического триазолона **3** в смеси с **2** и **3**, проведена его экстракция водно-щелочным раствором и последующая реэкстракция этилацетатом из подкисленных растворов. Выход смеси веществ **2**, **3** составил 10 %, соотношение **2** / **3** = 1,0 / 1,25.

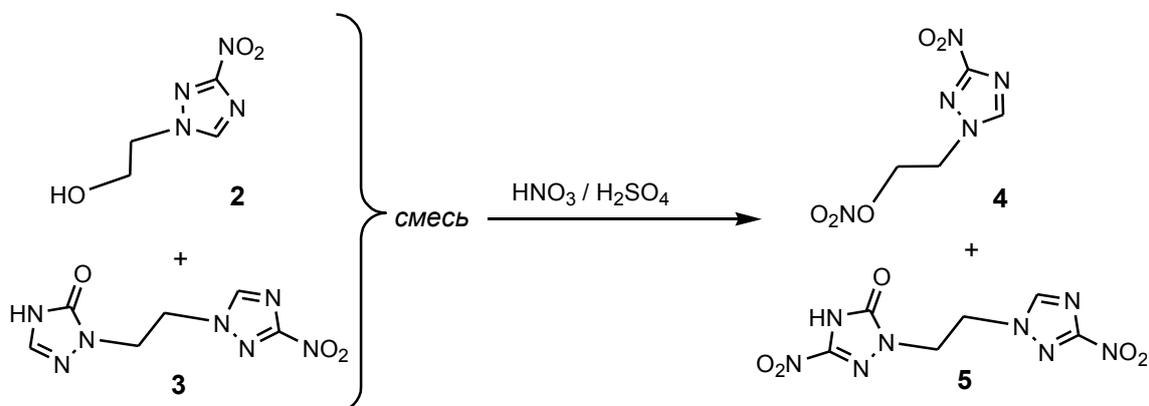
Спектры ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C этилолнитротриазола **2** соответствует данным работ [4, 5].

Для соединения **3** в спектре ЯМР<sup>1</sup>H присутствуют все необходимые сигналы протонов метиленовых групп N-CH<sub>2</sub> при 4,60 м.д. и при 4,11 м.д., характерные для N-замещенных производных 1,2,4-триазол-5-онов и замещенных производных нитротриазолов [4, 8] синглет протона циклического атома углерода C5-H при 7,79 м.д. и уширенный синглет N-H протона при 11,54 м.д., принадлежащие триазолоновому циклу, а также равноинтенсивный им синглетный сигнал протона атома углерода C5-H при 8,78 м.д. нитротриазолового цикла.

В масс-спектре продукта **3** регистрируется пик молекулярного иона [M]<sup>+</sup> с m/z 225.

Для разделения смеси веществ **2** и **3**, которые хорошо растворимы в воде, на проведение нитрование смеси этилолнитротриазола **2** и триазолона **3** (соотношение **2** / **3** = 1,0 / 1,25) серно-азотной смесью. В результате получены: 1-(2-нитроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол **4** и новое соединение – 5-нитро-2-[2-(3-нитро-[1,2,4]триазол-1-ил)-этил]-2,4-дигидро-[1,2,4]триазол-3-он **5**.

Методика выделения продукта **4** заключалась в подщелачивании реакционной массы с последующими экстракциями этилацетатом. В результате выделен нитрат **4**. Дальнейшее подкисление реакционной массы и экстракция этилацетатом привели к выделению смеси продуктов **4** и **5**, содержащей преимущественно триазолон **5** (88 % по данным хромато-масс-спектрологии). Обработкой выделенной смеси веществ горячим ацетоном получен индивидуальный.



На рисунке 1 приведены спектры продуктов нитрования **2**, **5**.

В спектре ЯМР<sup>1</sup>H смеси **4**, **5** присутствуют сигналы протонов нитрата **4**, соответствующие аналогичным сигналам спектра индивидуального соединения **4** [5, 8]. Спектр **4** содержит синглет протона циклического атома углерода C5-H при 8,94 м.д. и триплеты протонов двух метиленовых групп, связанных с атомом азота нитротриазольного цикла и нитроксигруппы, при 4,77 м.д. и 4,94 м.д. соответственно. Сигналы протонов C5-H и метиленовых групп нитрата **4** смещены в область более слабых полей по сравнению с таковыми для исходного спирта **2** на 0,12 м.д. и 0,59–0,99 м.д. соответственно (рисунок 1).

Для нитротриазолона **5** в спектре регистрируются синглет протона циклического атома углерода C5-H при 8,78 м.д. и триплеты протонов метиленовых групп при 4,28 м.д. и 4,66 м.д.

В спектре ЯМР<sup>1</sup>H наблюдается слабый сдвиг сигналов метиленовых групп нитрата N1-изомера **4** относительно нитротриазолона **5** на 0,29–0,49 м.д. (рисунок 1).

В спектре ЯМР<sup>13</sup>C продуктов нитрования **4**, **5** зафиксированы сигналы всех атомов углерода нитрата **4**, соответствующие сигналам спектра индивидуального соединения **6**, и все имеющиеся в молекуле атомы углерода нитротриазолона **5**.

Спектр ЯМР<sup>13</sup>C соединения **4** содержит резонансы эндоциклических атомов углерода C5-H и C3-NO<sub>2</sub> при 147,9 м.д. и 162,7 м.д. соответственно. Сигналы атомов углерода метиленовых групп нитроксиэтильного заместителя -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub> регистрируются при 48,5 м.д. и 71,0 м.д., последний из которых в области более слабых полей принадлежит сигналу атомов углерода, связанного с нитроксигруппой.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА  
С ЭТИЛЕНХЛОРИДИНОМ

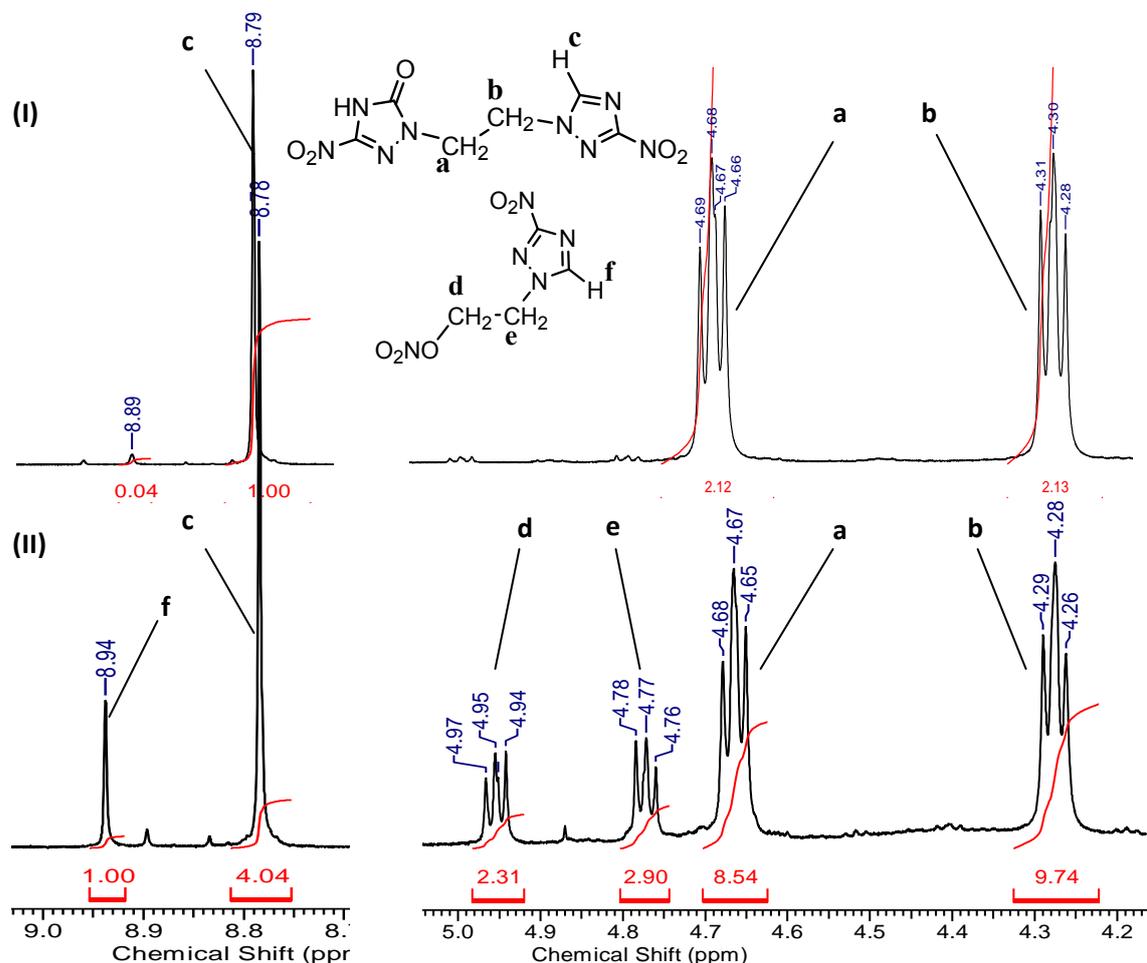


Рисунок – Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н индивидуального соединения **5** (I) и смеси продуктов нитрования **4**, **5** (II)

Сигналы эндоциклических атомов углерода нитротриазолонового и нитротриазолового циклов соединения **5** в спектре регистрируются четырьмя сигналами в слабопольной области спектра. Углероды нитротриазолонового фрагмента находятся в спектре при 146,8 м.д. ( $\text{C}5\text{-H}$ ) и 162,63 м.д. ( $\text{C}3\text{-NO}_2$ ), нитротриазолонового – при 147,9 м.д. ( $\text{C}5=\text{O}$ ) и 153,0 м.д. ( $\text{C}3\text{-NO}_2$ ). В спектре присутствуют также сигналы углеродов метиленовых групп при 45,0 м.д. и 49,6 м.д.

В пользу бициклической структуры соединений **3** и **5** свидетельствуют данные ЯМР<sup>1</sup>Н и хромато-масс-спектрологии. В спектре ЯМР<sup>1</sup>Н продуктов алкилирования 3-нитро-1,2,4-триазолата натрия этиленхлоридом (**2**, **3**) регистрируются равноинтенсивные сигналы протонов циклических атомов углеродов двух гетероциклов – триазолонового (при 7,79 м.д.) и нитротриазолонового (при 8,78 м.д.), в спектре продуктов их нитро-

вания (**4**, **5**) синглетный протон нитротриазолового цикла при 8,78 м.д. сохраняется.

Наличие в масс-спектре бициклического нитротриазолона **5** молекулярного иона  $[\text{M}]^+$  с  $m/z$  270 и наиболее интенсивного пика  $[\text{M}-1]^+$  с  $m/z$  269 подтверждает его структуру.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матулис, Вадим Э. Квантово-химическое и экспериментальное исследование нуклеофильного замещения в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов / Вадим Э. Матулис, Ю. В. Григорьев, А. Г. Суханова, Ю. В. Филиппова, И. А. Крупнова, О. А. Ивашкевич // Доклады НАН Беларуси. – 2014. – № 6. – С. 47–52.
2. Суханов, Г. Т. Влияние структуры первичных спиртов на нуклеофильное замещение нитрогруппы 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола алкоксид-анионами / Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Филиппова, К. К. Босов, И. А. Мерзликina // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 70–73.

3. Мерзликина, И. А. Влияние  $S_3$ -заместителей на процесс  $S_N^{ipso}$ -замещения нитрогруппы 1-изопропил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов метиловым спиртом / И. А. Мерзликина, А. Г. Суханова, Ю. В. Филиппова // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 13–16.

4. Degtyarik, M. M. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-nitro-1,2,4-triazole and its complexes with copper (II) chloride and copper (II) perchlorate / M. M. Degtyarik, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, S. V. Voitekhovich, G. T. Sukhanov, Yu. V. Grigoriev // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie (ZAAC). – 2012. – P. 950–956.

5. Al-Awadi Regioselective synthesis of 1,2,4-triazol-3(2H)-ones and their 3(2H)-thiones: Kinetic studies and selective pyrolytic deprotection / Al-Awadi, A. Nouria // Heteroatom Chemistry. – 2003. – Vol. 14, № 1. – P. 50–55.

6. Истошина, В. А. Новое в реакции алкилирования 3-нитро-1,2,4-триазолат натрия изопропилбромидом / В. А. Истошина, Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 20–23.

7. Истошина, В. А. Тандемные реакции в синтезе полиэтиленгликоля-600 с концевыми нитротриазолсодержащими группами / В. А. Истошина, К. К. Босов // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 142–145.

8. Кофман, Т. П. 1-Винил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолы / Т. П. Кофман, Г. Ю. Карцева // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, вып. 5. – С. 744–754.

**Истошина Вера Анатольевна**, аспирант, м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

**Крупнова Ирина Александровна**, м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

**Суханов Геннадий Тимофеевич**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

**Филиппова Юлия Владимовна**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

**Суханова Анна Геннадьевна**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

**Босов Константин Константинович**, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.