

УДК 547(045)

 S_N^{ipso} -ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУППЫ 1-МЕТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ

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

Впервые показано, что 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол вступает в реакцию S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы с метиловым спиртом с образованием 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола с выходом 85 %.

Ключевые слова: S_N^{ipso} -замещение нитрогруппы, 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол, метиловый спирт, 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазол.

Нуклеофильное ароматическое замещение до сих пор остается наиболее интенсивно развивающейся областью органической химии, это обусловлено как многообразием механизмов этих реакций, так и их большим синтетическим потенциалом. Реакции нуклеофильного замещения, включая замещение водорода (S_N^H), ипсо-замещение (S_N^{ipso}) и родственные им процессы, являются преобладающими способами модификации структуры р-дефицитных ароматических систем.

В литературе описаны единичные примеры нуклеофильного замещения нитрогруппы N-замещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов.

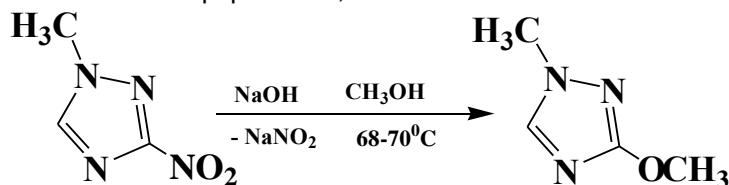
Певзнером М.С. с сотрудниками изучена кинетика замещения нитрогруппы гидроксидом в 1-метил-3-нитро-, 1-метил-5-нитро- и 3-нитро-4-метил-1,2,4-триазоле [1]. В работе не указаны структура и свойства образующихся соединений.

В работе [2] описаны случаи нуклеофильного замещения на примере N1- и N2-замещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов, где в качестве нуклеофильных реагентов использовались SH-соединения, алкохоляты натрия (метилат, n-гептаноат) и др. Процесс проводят при использовании ряда специфических условий – в атмосфере азота,

в темноте, с введением фосфатных буферов. В результате показано, что в реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппы из всех трех изомерных производных вступают исключительно N2-замещенные 3-нитро-1,2,4-триазолы, N1-замещенные – не вступают.

Данное сообщение посвящено исследованию сравнительной подвижности нитрогруппы 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола в реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы метиловым спиртом. Процесс проводят в среде нуклеофильного реагента, в качестве которого выбран метиловый спирт, при температуре кипения растворителя с порционной дозировкой эквимолярного количества гидроксида натрия. Контроль процесса осуществляют по расходованию щелочи (рН реакционной массы), методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), ЯМР 1H -спектроскопии и по количеству образовавшегося в ходе реакции нитрита натрия.

Взаимодействие 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с метиловым спиртом в присутствии гидроксида натрия при температуре $68 \div 70^\circ C$ протекает за 106 ч с образованием 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола с выходом 85 %:



Контроль процесса нуклеофильного замещения нитрогруппы методом газохроматографического анализа проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором,

колонкой 5 % SE-54 (длина 2 м, диаметр 2 мм), с насадкой хромосорб W HP-80/100, при следующих режимах прибора: скорость газоносителя (азота) – 30 мл/мин., температура испарителя – $230^\circ C$, температура детектора $240^\circ C$.

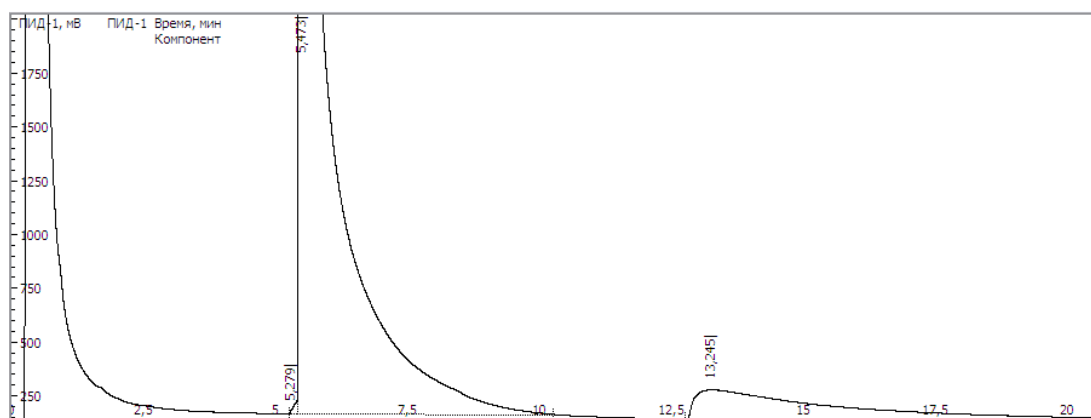


Рисунок 1 – Типовая хроматограмма реакционной смеси

На рисунке приведена типовая хроматограмма пробы реакционной смеси, содержащей исходный 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол и продукт реакции – 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазол. 1-Метил-3-метокси-1,2,4-триазол, как наиболее летучий, имеет наименьшее время удержания 5,47 мин по сравнению с исходным нитропроизводным (13,24 мин). Процесс нуклеофильного замещения нитрогруппы проводили до полного исчезновения в реакционной массе исходного 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола. На рисунке 2 представлена зависимость доли, образовавшегося 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола от времени, полученная по данным ГЖХ.

В ЯМР ^1H -спектре синглет кольцевого протона при атоме углерода C_5 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола регистрируется в области 8,11 м.д. и смещен в сильное поле по сравнению с исходным 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазолом 8,78 м.д. (рисунок 3) [3]. Это позволяет проводить контроль реакции по интегральным интенсивностям протонов при ато-

мах углерода C_5 1,2,4-триазоловых гетероциклов. Результаты анализов методом ГЖХ хорошо согласуются с результатами ЯМР ^1H -спектроскопии

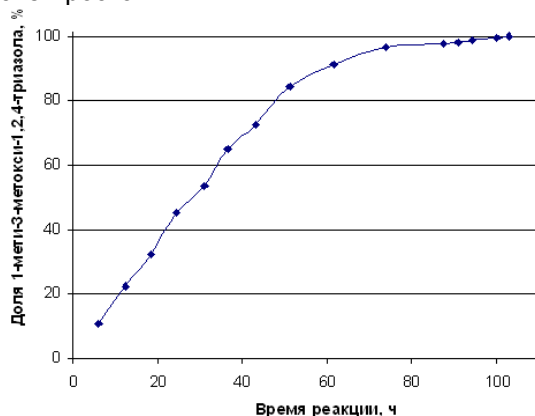


Рисунок 2 – Динамика процесса $\text{S}_{\text{N}}^{\text{ipso}}$ -замещения нитрогруппы 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола во времени

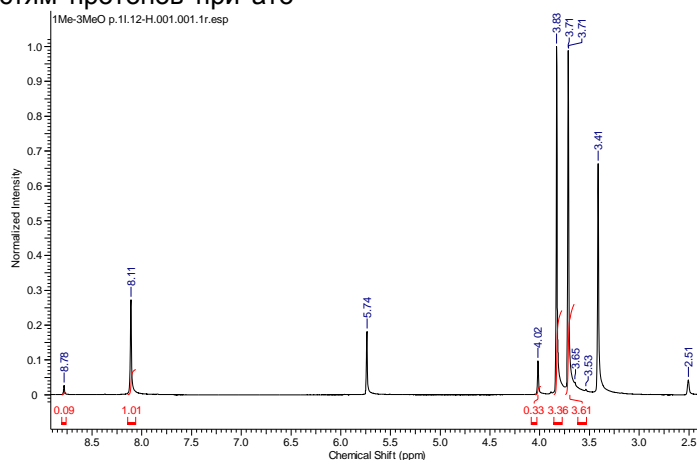
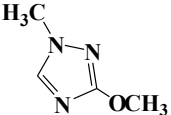


Рисунок 3 – ЯМР ^1H -спектр реакционной смеси в дихлорметане 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола и продукта реакции – 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола (степень конверсии 91,8 %)

Таблица 1 – Данные ИК-, ЯМР ¹H-, ¹³C- и масс-спектропии 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола

Формула	Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (ютн, %)	Спектр ЯМР ¹ H (400 МГц), ДМСО-d ₆ , δ, м.д.	Спектр ЯМР ¹³ C (100 МГц), ДМСО-d ₆ , δ, м.д.	ИК-спектр, катион NO ₂ , λ, см ⁻¹
	113 [M] ⁺ (94), 112 [M-H] ⁺ (100), 84 [M – CH ₃ – CH ₃ + H] (21), 83 [M – CH ₃ – CH ₃] (11), 58 (3), 43 (53), 43 (53), 42 (45), 29 (4), 28 (8), 27 (5), 15 (17).	8,11 (с., 1H, C ₅ -H) 3,41 (с., 1H, N1-CH ₃) 3,71 (с., 3H, OCH ₃)	168,90(C ₃), 147,49 (C ₅) 56,67(O-CH ₃) 36,30(N-CH ₃)	1208 (C-O-C)

Структура полученного 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола подтверждена комплексом спектральных методов, включая ЯМР ¹H, ¹³C, ИК- и масс-спектропию (таблица 1).

В ЯМР ¹H спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола регистрируются все протоны алкильных заместителей – синглет кольцевого протона при атоме углерода C₅ регистрируется в области 8,11 м.д., протоны метокси-группы у атома углерода C₃ (O-CH₃) регистрируются в виде синглета в области 3,71 м.д., сигналы протонов заместителя у атома азота N1 регистрируются синглетом при 3,41 м.д.

В ЯМР ¹³C-спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола присутствуют характерные полосы поглощения C₅-H и C₃-O-, соответственно при 147,49 и 168,90 м.д. Сигнал метильной группы у атома азота N1-CH₃ регистрируется при 36,30 м.д., сигнал углерода метокси-группы (-OCH₃) регистрируется в области 56,67 м.д.

В ИК-спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола исчезают полосы поглощения нитрогруппы, характерные для исходного 1-

метил-3-нитро-1,2,4-триазола в области 1546, 1310 [3], и регистрируется полоса поглощения C-O-C группы в области 1208 см⁻¹. В масс-спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола (таблица 1) присутствует интенсивный пик основного иона – 113.

Основным процессом фрагментации N-метил-3-метокси-1,2,4-триазола является элиминирование обеих метильных групп, что приводит к появлению в спектре характерных пиков с молекулярными массами 83 (M – CH₃ – CH₃) и 84 (M – CH₃ – CH₃ + H). Кроме того, в спектре присутствуют ряд осколочных ионов гомологических «алкановой» (15, 29, 43, 57) и «алкиленовой» (27, 41, 55) серий, отличающейся на группу CH₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер М.С., Самаренко В.Я., Багал Л.И. // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 4. – С. 568-571.
2. Nagao Y., Sano Sh., Ochial M. // Tetrahedron. – 1990. – V. 46, № 9 – P. 3211-3232.
3. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020 – 1025.

УДК 547(045)

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ

А.А. Бобровникова, Э.С. Татарина

Получены и исследованы методами ИК спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциального термического анализа тетра(изотиоцианато)диамминхроматы(III) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с гексаметилфосфортриамидом [LnL₄(NO₃)₂][Cr(NH₃)₂(NCS)₄], где Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺; L = ((CH₃)₂N)₃PO и тетра(гексаметилфосфортриамид)сольват тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4((CH₃)₂N)₃PO.

Ключевые слова: редкоземельные элементы (РЗЭ), тетраизотиоцианатодиамминхромат(III) аммония, гексаметилфосфортриамид.