

снижению выхода (20%). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 1,21 (9H, с, СMe₃); 3,35 (H, с, NH + H₂O); 8,05...7,25 (4H, м, Наром); 12,17 м. д. (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-D₆, 20 МГц) [3]: 135,33 (C₍₁₂₎); 105,45 (C₍₃₎); 121,63 (C₍₄₎); 120,99 (C₍₅₎); 120,69 (C₍₆₎); 112,24 (C₍₇₎); 125,22 (C₍₈₎); 141,49 (C₍₉₎); 165,30 (COOH); 207,52 (CO); 44,32 (СMe₃); 28,58 м. д. (СMe₃).

Данные элементных анализов соединений Iж, IV, V соответствуют вычисленным значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рехтер М. А., Макаев Ф.З., Бабилев Ф.В., Грушецкая Г.Н., Рудаков С.В. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 483.
2. Рехтер М. А. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 642.
3. Горгос В. И., Зорин Л. М., Жунгвету Г. И., Рехтер М. А. // ХГС. — 1983. — № 11. — С. 1490.
4. А. с. 696016 / Рехтер М. А., Горгос В. И., Зорин Л. И., Жунгвету Г. И. // Б. И. — 1979. — № 4.
5. Пат. 2047603 РФ / Рехтер М. А. // Б. И. — 1995. — № 3.
6. Рехтер М. А. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 472.
7. Жунгвету Г. И., Рехтер М. А. Изатин и его производные. — Кишинев: Штиинца, 1977. — 228 с.

М. А. Рехтер, Б. А. Рехтер, И. Г. Язловецкий,
А. А. Панасенко

Институт биологической защиты растений
АН Республики Молдова, Кишинев 2058

Поступило в редакцию 30.10.97

ХГС. — 1998. — № 2. — С. 276.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА

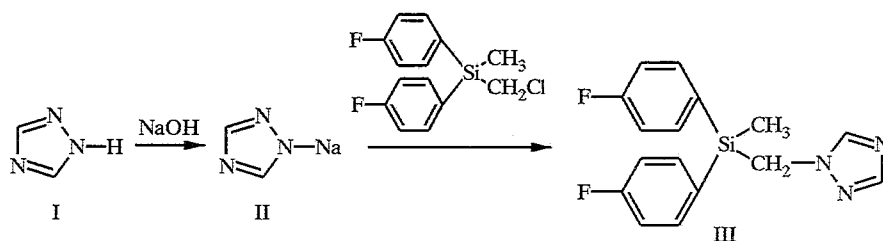
Натриевая соль 1Н-1,2,4-триазола (I) служит исходным соединением при получении многочисленных его N-замещенных производных, используемых в качестве средств защиты растений и в медицинской практике.

Несмотря на сказанное выше, получение чистой соли I не известно (используют сырую либо полученную в растворе натриевую соль I без выделения). К тому же и синтезируют ее, применяя относительно сложные методики и дорогие реактивы (например, метилат натрия в метаноле [1—4], амид натрия в жидком аммиаке [5], гидрид натрия в сухих растворителях [6, 7]).

Нам удалось получить аналитически чистый образец соли I при действии на 1,2,4-триазол (II) избытком NaOH в воде.

В 5 мл воды последовательно растворяют 1,2 г (0,03 моль) NaOH и 1,03 г (0,015 моль) триазола II. Раствор выдерживают при комнатной температуре 4 ч, далее реакционную смесь охлаждают до 4 °С, кристаллическую массу отфильтровывают и промывают сначала охлажденным метанолом, затем эфиром. Полученный продукт растворяют в сухом метаноле, раствор фильтруют, фильтрат упаривают досуха, остаток высушивают при 120...150 °С. Получают 0,9 г (67%) натриевой соли 1Н-1,2,4-триазола (I), $T_{пл}$ 325...327 °С. Спектр ЯМР ¹H (относительно ТМС в ДМСО-D₆, 200 МГц): 7,84 (2H, H-3, H-5); ЯМР ¹³C (относительно ТМС, в ДМСО-D₆, 50,3 МГц): 149,30 (2-С, С-3, С-5). Найдено, %: С 26,59; Н 2,08; N 46,19; Na 25,54. С₂H₂N₃Na. Вычислено, %: С 26,38; Н 2,21; N 46,15; Na 25,25.

Применение чистой соли I для получения N-алкильных производных 1,2,4-триазола значительно увеличивает выход целевых соединений. Например, известный фунгицид 1-[метилбис(4-фторфенил)силилметил]-1,2,4-триазол (III) удалось получить с выходом 49% на основе 90% натриевой соли 1,2,4-триазола [8]. Применение же аналитически чистой натриевой соли I позволило получить продукт III в чистом виде с $T_{пл}$ 52...53 °С и 75% выходом, причем фракционирования в вакууме (0,05 мм рт. ст.), как в методике [8], не требовалось.



Соединение III по своим физическим константам и спектрам ЯМР полностью идентично с образцам, синтезированным по методике [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 4105538 DE / Trust U., Kemter P., Ruehlmann K., Liebner F. // C. A. — 1992. — Vol. 117. — 192068.
2. Pat. 284225 DD / Scheithauer S., Otto R., Reitenbach U., Friese J. // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 207269.
3. Pat. 126430 EP / Nyfeler R., Zondler H., Strum E. // C. A. — 1985. — Vol. 103. — 71319.
4. Pat. 53307 EP / Curtze J., Mendel R., Becker H., Drandarevski C., Lust S. // C. A. — 1982. — Vol. 97. — 182426.
5. Strain H. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1927. — Vol. 47. — P. 1995.
6. Pat. 4737508 US / Lovey R., Elliott A. // C. A. — 1988. — Vol. 109. — 110431.
7. Pat. 2143523 GB / Clough J. // C. A. — 1984. — Vol. 103. — 215295.
8. Tacke P., Becker B. // Appl. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 3(2). — P. 133.

М. Кажемкайте, А. Юодвиршис, А. Вектарене

Институт биохимии Литовской Республики,
Вильнюс 2600
e-mail: avekt@ktl.mii.lt

Поступило в редакцию 22.10.97

ХГС. — 1998. — № 2. — С. 277.

НЕОЖИДАННАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛИ ПИРИДИНИЯ В ОКСАЗОЛ

Соли N-(ацилалкил)-2-галогенпиридиния (I) широко используются в синтезе азолопиридинов с мостиковым атомом азота. В частности, хорошо известно образование имидазо[1,2-а]пиридинов и их N-алкил(арил)производных при реакции солей I с аммиаком и первичными алифатическими [1, 2] или ароматическими [1] аминами. Под действием третичных аминов катионы I претерпевают енолизацию и внутримолекулярную циклизацию с образованием катионов оксазола[3,2-а]пиридиния [3]. Реакции солей I со вторичными аминами не известны.

Нами найдено, что в реакции с насыщенным водным раствором диметиламина 1-(n-нитрофенацил)-2-хлорпиридиний бромид (Ia) подвергается весьма необычной рециклизации с образованием 4-диметиламино-1-[5-(n-нитрофенил)оксазол-2-ил]бутадиена-1,3 (II):

