

Л. И. Верещагин, Т. В. Голобокова, Ф. А. Покатилов,
А. Г. Пройдаков, О. Н. Верховина, А. И. Смирнов,
В. Н. Кижняев*

РЕАКЦИЯ КУРЦИУСА В СИНТЕЗЕ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ АЗОЛОВ

Реакцией азидов азолкарбоновых кислот с гетероциклическими спиртами осуществлен синтез полиядерных неконденсированных систем, в которых азольные циклы связаны уретановыми или карбамидными фрагментами.

Ключевые слова: азолиуретаны, гетероциклические мочевины, гетероциклические спирты, изоцианаты, перегруппировка Курциуса.

С целью синтеза неконденсированных полиядерных азолсодержащих систем ранее [1, 2] использовались методы пристройки гетероциклов к базовой молекуле, несущей активный заместитель в виде азидной, нитрильной, хлорметильной групп, галогена и ацетиленовой связи. Эти методы позволяют наращивать число гетероциклов, разобщенных метиленовой группой или другими фрагментами.

Продолжая наши исследования в области синтеза полиядерных гетероциклических структур, в настоящей работе мы рассмотрели возможность использования перегруппировки Курциуса азидов гетероциклических кислот в изоцианаты с последующим их взаимодействием с азолсодержащими спиртами с целью выхода на полиядерные структуры, в которых азольные циклы разобщены карбамидными или уретановыми фрагментами.

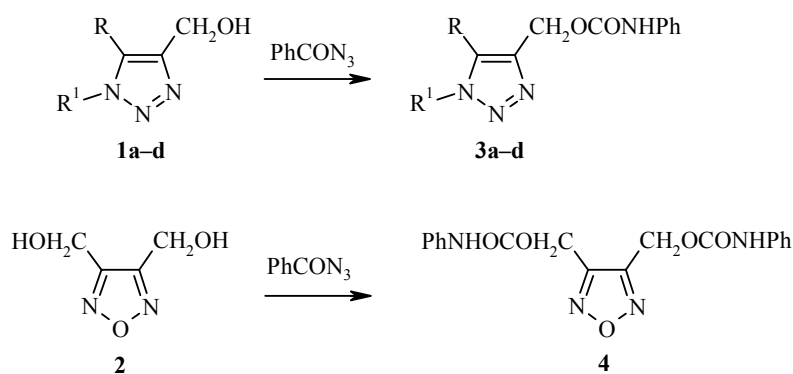
Как известно, ацил- и ароилазиды при нагревании подвергаются перегруппировке Курциуса с превращением в алкил- и арилизоцианаты. Последние легко реагируют с соединениями, несущими активный атом водорода, такими как спирты, амины и т. д., с образованием уретанов, мочевины и других соединений [3, 4]. Однако до сих пор оставалось неясным поведение в этой реакции незамещенных по атому азота триазолов, тетразолов, а также гетероциклических спиртов.

Для оценки реакционной способности азолсодержащих спиртов **1a–d** и гликоля **2** с изоцианатами, мы провели их взаимодействие с бензоилазидом (схема 1). Поскольку изоцианаты легко образуются при нагревании ацилазидов в безводной среде [3, 4], отпадает необходимость их предварительного выделения. Реакция соединений **1a–d**, **2** с бензоилазидом осуществлялась нагреванием в среде абсолютного диоксана. Как оказалось, спирты **1a–d** и гликоль **2** без особых осложнений вступают во взаимодействие с образующимся в процессе перегруппировки Курциуса фенилизоцианатом с выходом на N-фенилуретаны **3a–d** и **4** (табл 1).

В случае спиртов **1b,c** предполагалась реакция фенилизоцианата по

активному атому водорода тетразольного и триазольного циклов, тем более что известна реакция изоцианатов с NH-незамещёнными соединениями [3]. Однако взаимодействие фенилизоцианата с 1,2,3-триазолами и тетразолами не происходит. Результат реакции фенилизоцианата с незамещёнными по атому азота азолами **1b,c**, возможно, обусловлен слабой нуклеофильностью азольного цикла. С гидратом 5-аминотетразола была получена дифенилмочевина, которая, вероятно, образуется за счёт участия в реакции гидратной воды. Подобный эффект наблюдался в реакции изоцианатов с нитрофенолами и другими соединениями, имеющими акцепторные заместители в молекуле [3]. По этой же причине, скорее всего, фенилизоцианат не взаимодействует с аминогруппой 5-аминотетразола.

Схема 1



1, 3 a-c R = H, **a** R¹ = Bn, **b** R¹ = 1,2,4-триазол-3-ил, **c** R¹ = тетразол-5-илметил;
d R¹ = Bn, **1d** R = CH₂OH, **3d** R = CH₂OCONHPh

Для оценки реакционной способности азидов гетероциклических кислот были проведены реакции азида 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (**5a**) со спиртами **1a,b** и **2**. Соединение **5a** при 70–95 °С в диоксановом растворе подвергается перегруппировке в соответствующий изоцианат, который с указанными выше спиртами образует блоки неконденсированных триазольных циклов **6a,b** и **7**, связанные уретановой группировкой (схема 2).

Бистриазолы, связанные карбамидным фрагментом, получены: **8a** – в процессе перегруппировки азида триазолкарбоновой кислоты **5a** в присутствии небольших количеств воды в реакционной среде, а **8b** – при диазотировании N-оксида триазолкарбогидразида **9**. В последнем случае выделить ожидаемый ацилазид не удалось (схема 3).

Схема 2

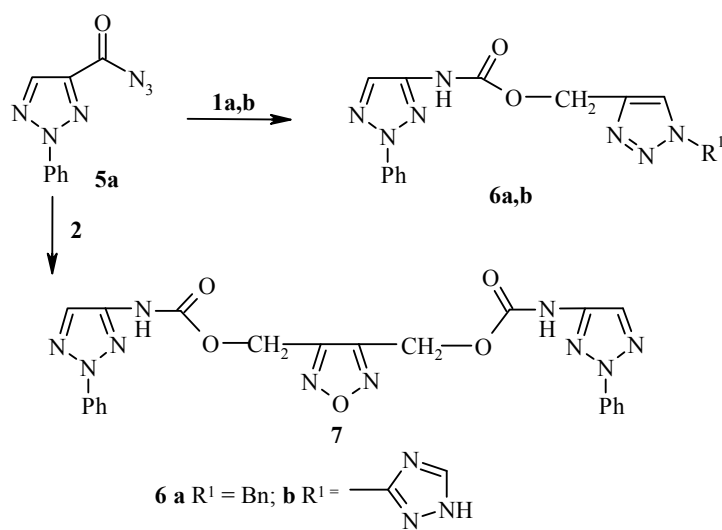
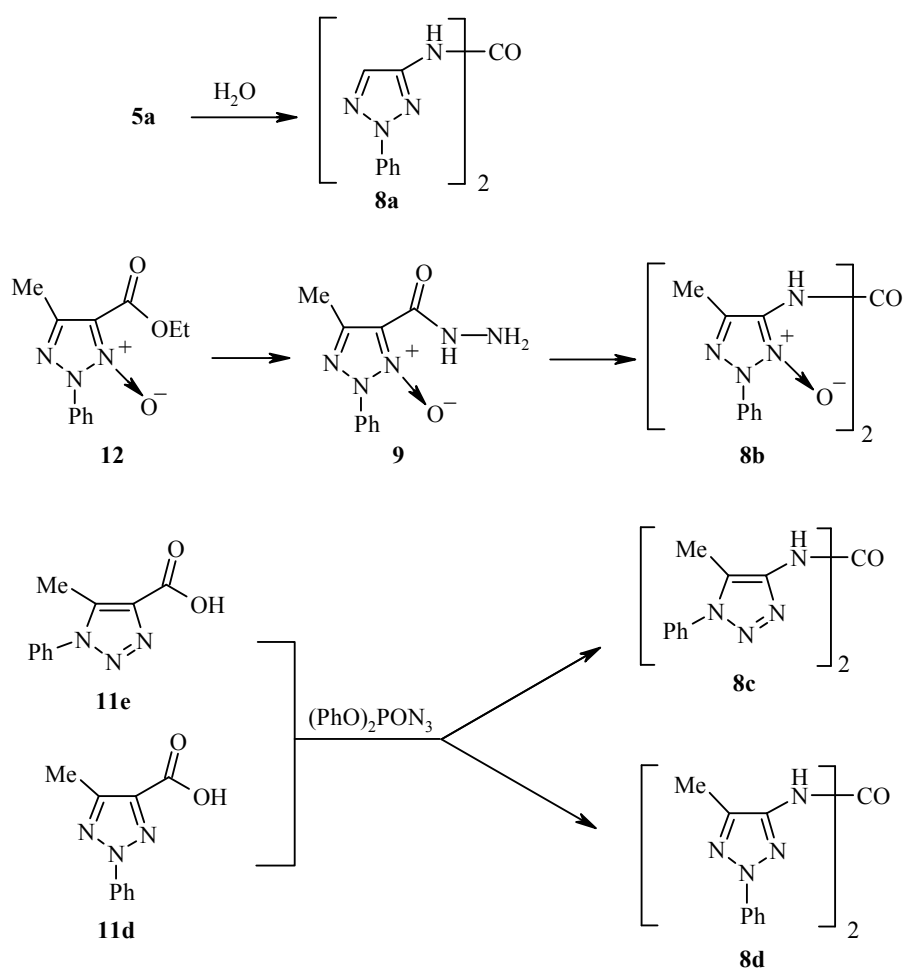


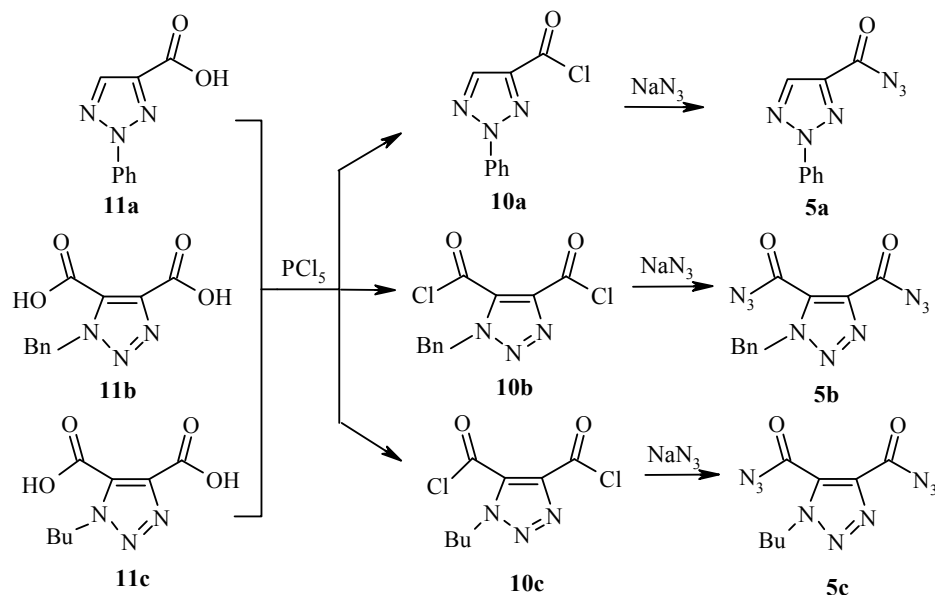
Схема 3



Экспериментально более удобно получать указанные выше азиды взаи-

модействием хлорангидридов кислот **10a–c** с азидом натрия в условиях межфазного синтеза (схема 4). Соединения **10a–c** были получены взаимодействием кислот **11a–c** с пятихлористым фосфором.

Схема 4



Однако этот метод не был приемлем для синтеза некоторых азидов азолкарбоновых кислот, поскольку не всегда удавалось выделить исходные хлорангидриды с удовлетворительным выходом. Так, при попытке получения хлорангирида тетразолил-5-ил уксусной кислоты взаимодействием соответствующей кислоты с тионилхлоридом или пятихлористым фосфором реакционная масса осмояется. Поэтому, для выхода на бистриазолы, связанные карбамидным фрагментом, была использована реакция триазолкарбоновых кислот **11e,d** с дифенилфосфорилазидом в диоксане в присутствии триэтиламина и избытка воды (схема 3). Вероятнее всего, реакция протекает через промежуточное образование ацилазидных групп, затем изоцианата с последующим взаимодействием его с водой и распада получаемой при этом карбаминной кислоты до амина. Реакция выделяющегося амина с изоцианатом приводит к дизамещённым мочевинам **8c,d**.

В ИК спектрах азидов карбоновых кислот **5a–c** присутствуют интенсивные полосы колебаний карбонильной ($1690\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) и азидной ($2170\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) групп (табл. 2). В спектрах ЯМР ^1H фиксируются сигналы протонов фенильного кольца в области $7.30\text{--}7.95$ и метильной группы при $2.27\text{--}2.37$ м. д.

В спектрах ЯМР ^1H мочевины **8b–d** имеются сигналы протонов групп NH при $8.80\text{--}9.20$ и фенильных заместителей при $7.20\text{--}7.95$ м. д., в ИК спектрах $3235\text{--}3328$ для NH и $1715\text{--}1725\text{ см}^{-1}$ для карбонильной групп.

Для полученных уретанов **3a–d**, **4**, **6a,b** и **7** в ИК спектрах характерны

полосы поглощения в области 3293–3345, 1688–1751, 1125–1259 см⁻¹ для групп NH, эфирной и карбонильной соответственно. В спектрах ЯМР ¹³C фиксируются сигналы в области 150–163 для карбонильной и 51–63 м. д. для оксиметильной групп.

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений 1, 3–10

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
1b	C ₅ H ₆ N ₆ O	<u>36.51</u>	<u>3.83</u>	<u>50.12</u>	182–184	76
		36.14	3.61	50.60		
1c	C ₅ H ₇ N ₇ O	<u>33.71</u>	<u>3.47</u>	<u>53.92</u>	130–131	78
		33.14	3.86	54.14		
3a	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	<u>66.18</u>	<u>5.39</u>	<u>18.65</u>	108–110	60
		66.23	5.19	18.18		
3b	C ₁₂ H ₁₁ N ₇ O ₂	<u>49.65</u>	<u>4.28</u>	<u>34.87</u>	115–118	58
		50.52	3.85	34.38		
3c	C ₁₂ H ₁₂ N ₈ O ₂	<u>48.48</u>	<u>4.19</u>	<u>36.52</u>	78–81	64
		48.00	4.00	37.33		
3d	C ₂₅ H ₂₃ N ₅ O ₄	<u>64.78</u>	<u>6.13</u>	<u>14.66</u>	85–90	94
		65.64	5.03	15.31		
4	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₅	<u>59.32</u>	<u>4.72</u>	<u>14.73</u>	105–110	92
		58.69	4.34	15.21		
5a	C ₉ H ₆ N ₆ O	<u>49.02</u>	<u>3.04</u>	<u>38.80</u>	92–94	66
		50.46	2.80	39.25		
6a	C ₁₉ H ₁₇ N ₇ O ₂	<u>61.02</u>	<u>4.40</u>	<u>26.26</u>	175–176	55
		60.80	4.53	26.13		
6b	C ₁₄ H ₁₂ N ₁₀ O ₂	<u>47.90</u>	<u>3.15</u>	<u>40.92</u>	218–220	67
		47.72	3.40	39.77		
7	C ₂₂ H ₁₈ N ₁₀ O ₅	<u>51.80</u>	<u>3.72</u>	<u>26.91</u>	229–231	48
		52.58	3.58	27.88		
8a	C ₁₇ H ₁₄ N ₈ O	<u>58.65</u>	<u>4.17</u>	<u>32.51</u>	222–225	40
		58.95	4.04	32.36		
8b	C ₁₉ H ₁₈ N ₈ O ₃	<u>56.31</u>	<u>5.02</u>	<u>27.30</u>	196	72
		56.15	4.43	27.58		
8d	C ₁₉ H ₁₈ N ₈ O	<u>60.82</u>	<u>4.91</u>	<u>29.93</u>	255	72
		60.96	4.81	29.94		
8c	C ₁₉ H ₁₈ N ₈ O	<u>60.73</u>	<u>4.75</u>	<u>29.81</u>	260	74
		60.96	4.81	29.94		
9	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O ₂	<u>51.81</u>	<u>4.65</u>	<u>29.75</u>	175–177	72
		51.50	4.72	30.04		
10b	C ₁₁ H ₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	<u>47.72</u>	<u>2.51</u>	<u>15.07</u>	41	86
		46.47	2.46	14.78		
10c	C ₈ H ₉ Cl ₂ N ₃ O ₂	<u>23.82</u>	<u>4.49</u>	<u>21.50</u>	53	79
		23.30	4.46	20.38		

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики* соединений 1, 3–10

Соединение	ИК спектры, ν , см^{-1}	Спектры ЯМР ^{13}C , δ , м. д.
1	2	3
1b	3635–3615 (ОН)	54.8 (CH_2OH); 114.0 (С, виц. триазола); 145.0 (<i>ipso</i> -С, сим. триазола); 148.6 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола); 148.7 (С, сим. триазола)
1c	3645–3625 (ОН)	42.5 (CH_2); 54.2 (CH_2OH); 122.9 (С, виц. триазола); 147.7 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола); 157.8 (С, тетразола)
3a	3295 (NH), 1246 (–O–), 1697 (C=O)	52.0 (CH_2 , Bn); 56.6 (CH_2O); 117.5 (С, виц. триазола); 117.6 (2 <i>o</i> -С, Ph); 122.5 (<i>p</i> -С, Ph); 127.0 (<i>p</i> -С, Bn); 128.1 (2 <i>m</i> -С, Ph); 128.8 (2 <i>o</i> -С, Bn); 129.0 (2 <i>m</i> -С, Bn); 134.0 (<i>ipso</i> -С, Bn); 138.0 (<i>ipso</i> -С, Ph); 144.7 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола); 152.3 (C=O)
3b	3442 (NH), 1125 (–O–), 1751 (C=O)	54.5 (CH_2O); 117.0 (С, виц. триазола); 119.6 (2 <i>o</i> -С, Ph); 124.1 (<i>p</i> -С, Ph); 129.8 (2 <i>m</i> -С, Ph); 137.4 (<i>ipso</i> -С, сим. триазола); 140.8 (<i>ipso</i> -С, Ph); 153.0 (C=O); 166.2 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола); 176.5 (С, сим. триазола)
3c	3330 (NH), 1227 (–O–), 1721 (C=O)	54.8 (CH_2O); 58.1 (CH_2); 118.6 (С, виц. триазола); 119.9 (2 <i>o</i> -С, Ph); 124.5 (<i>p</i> -С, Ph); 129.2 (2 <i>m</i> -С, Ph); 139.8 (<i>ipso</i> -С, Ph); 143.8 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола); 154.5 (C=O); 159.3 (<i>ipso</i> -С, тетразола)
3d	3445–3300 (NH)	51.5, 55.0 (2 CH_2O); 60.7 (CH_2 , Bn); 119.9 (4 <i>o</i> -С, Ph); 122.5 (4 <i>m</i> -С, Ph); 123.5 (2 <i>p</i> -С, Ph); 127.0 (<i>p</i> -С, Bn); 127.8 (2 <i>o</i> -С, Bn); 128.6, 142.3 (2 <i>ipso</i> -С, виц. триазола); 129.3 (2 <i>m</i> -С, Bn); 133.3 (<i>ipso</i> -С, Bn); 134.5, 139.5 (2 <i>ipso</i> -С, Ph); 150.6, 155.0 (2C=O)
4	3293 (NH), 1259 (–O–), 1701 (C=O)	56.0 (2 CH_2O); 124.5 (2 <i>p</i> -С, Ph); 129.5 (4 <i>o</i> -С, Ph); 130.4 (4 <i>m</i> -С, Ph); 139.5 (2 <i>ipso</i> -С, Ph); 153.5 (2C=O); 153.8 (2 <i>ipso</i> -С, оксадиазола)
5a	2158 (N_3), 1688 (C=O)	117.1 (2 <i>o</i> -С, Ph); 126.8 (С, виц. триазола); 127.7 (<i>p</i> -С, Ph); 128.0 (2 <i>m</i> -С, Ph); 137.2 (<i>ipso</i> -С, Ph); 142.5 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола); 153.0 (C=O)
5b	2192 (N_3), 1698 (C=O)	52.2 (CH_2 , Bn); 112.4, 128.7 (2 <i>ipso</i> -С, виц. триазола); 128.2 (<i>p</i> -С, Bn); 128.8 (2 <i>o</i> -С, Bn); 129.1 (2 <i>m</i> -С, Bn); 131.5 (<i>ipso</i> -С, Bn); 158.9, 161.3 (2C=O)
5c	2197 (N_3), 1694 (C=O)	13.4 (CH_3); 18.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 31.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 49.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 113.6, 127.3 (2 <i>ipso</i> -С, виц. триазола); 161.4, 162.8 (2C=O)
6a	3324 (NH), 1213 (–O–), 1725 (C=O)	53.5 (CH_2 , Bn); 62.9 (CH_2O); 118.2 (2 <i>o</i> -С, Ph); 118.9 (С, виц. триазола С–С); 126.5 (<i>p</i> -С, Ph); 127.0 (<i>p</i> -С, Bn); 128.3 (2 <i>o</i> -С, Bn); 128.9 (2 <i>m</i> -С, Ph); 129.4 (2 <i>m</i> -С, Bn); 131.4 (С, виц. триазола С–N); 134.0 (<i>ipso</i> -С, Ph); 134.5 (<i>ipso</i> -С, Bn); 143.3 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола С–С); 147.6 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола С–N); 154.5 (C=O)
6b	3315 (NH), 1230 (–O–), 1730 (C=O)	55.0 (CH_2O); 118.4 (2 <i>o</i> -С, Ph); 127.1 (<i>p</i> -С, Ph); 129.6 (2 <i>m</i> -С, Ph); 135.2 (<i>ipso</i> -С, Ph); 126.8 (С, виц. триазола N–С); 149.1 (2 <i>ipso</i> -С, виц. триазола N–С); 145.4 (С, виц. триазола С–N); 147.0 (<i>ipso</i> -С, виц. триазола С–N); 138.6 (С, сим. триазола); 174.7 (<i>ipso</i> -С, сим. триазола); 150.6 (C=O)
7	3335 (NH), 1215 (–O–), 1722 (C=O)	55.0 (2 CH_2O); 118.0 (4 <i>o</i> -С, Ph); 126.8 (2С, виц. триазола); 128.3 (2 <i>p</i> -С, Ph); 129.4 (4 <i>m</i> -С, Ph); 135.0 (2 <i>ipso</i> -С, Ph); 145.4 (2 <i>ipso</i> -С, виц. триазола); 150.6 (2C=O); 157.0 (2 <i>ipso</i> -С, оксадиазола)
8a	3280 (NH), 1720 (C=O)	118.6 (4 <i>o</i> -С, Ph); 126.5 (2С, виц. триазола); 128.2 (2 <i>p</i> -С, Ph); 129.8 (4 <i>m</i> -С, Ph); 134.2 (2 <i>ipso</i> -С, Ph); 145.5 (2 <i>ipso</i> -С, виц. триазола); 150.2 (C=O)

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы 2

1	2	3
8b	3270 (NH), 1725 (C=O)	–
8d	3280 (NH), 1720 (C=O)	–
8c	3260 (NH), 1715 (C=O)	–
9	3235 (NH), 1668 (C=O)	–
10b	1757 (COCl)	53.8 (CH ₂ , Bn); 127.9 (2 <i>o</i> -C, Bn); 127.0 (<i>p</i> -C, Bn); 128.7 (2 <i>m</i> -C, Bn); 135.9 (<i>ipso</i> -C, Bn); 143.6, 160.4 (2 <i>ipso</i> -C, виц. триазола); 160.5, 162.9 (2C=O)
10c	1730 (COCl)	13.4 (CH ₃); 18.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 32.6 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 47.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 145.3, 156.7 (2 <i>ipso</i> -C, виц. триазола); 165.0, 155.4 (2C=O)

* Спектры ЯМР ¹H, δ, м. д.: **8b** – 3.15 (6H, с, 2CH₃), 7.20–7.42 (10H, м, C₆H₅); 8.90 (2H, уш. с, 2NH); **8d** – 2.30 (6H, с, 2CH₃); 7.20–7.93 (10H, м, C₆H₅); 9.20 (2H, уш. с, 2NH); **8c** – 2.30 (6H, с, 2CH₃); 7.95 (10H, м, C₆H₅); 8.80 (2H, уш. с, 2NH).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Infracum FT-801 в таблетках KBr или в тонком слое вазелинового масла. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на приборе Varian VXR-500s (500 и 126 МГц соответственно) ((¹³C–{¹H}), с развязкой от протонов) в ацетоне-d₆ (для спектров ¹H) или ДМСО-d₆ (для спектров ¹³C), остаточные сигналы недеитерированных метильных групп которых использовались в качестве внутреннего стандарта: 39.5 для ¹³C, 2.10 м. д. для ¹H соответственно. Элементный анализ проведен на CHN анализаторе FLASH EA 1112 Series. Контроль за проте-канием реакций осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol. Элюент смесь этилацетат–гексан в объёмном соотношении 2 : 3.

1-Бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота [5], 1-бутил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота [5], 3-азидо-1,2,4-триазол [6], 4-карбоксо-5-метил-2-фенил-1,2,3-триазол [7], 4-карбоксо-5-метил-1-фенил-1,2,3-триазол [8], 4-метил-2-фенил-5-этоксикарбонил-1,2,3-триазол-1-оксид [9], дифенилфосфорилиазид [10], 5-азидо-метилтетразол [11], 4,5-(дигидроксиметил)фуразан [12], 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоновая кислота [13], 1-бензил-4,5-(дигидроксиметил)-1,2,3-триазол [14], 1-бензил-4-гидроксиметил-1,2,3-триазол [14] получены по известным методикам.

4-Гидроксиметил-1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол (1b). Раствор 3.2 г (30 ммоль) 3-азидо-1,2,4-триазола и 1.4 г (25 ммоль) пропаргилового спирта в 5 мл этанола выдерживают при температуре кипения растворителя 10 ч. Растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из спирта.

5-Гидроксиметил-1-(тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол (1c) получают аналогично из 10.5 г (84 ммоль) 5-азидометилтетразола и 4.4 г (80 ммоль) пропаргилового спирта.

Хлорангидрид 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (10a). К суспензии 22.5 г (100 ммоль) PCl₅ в 150 мл бензола прибавляют порциями при перемешивании при комнатной температуре 10 г (53 ммоль) 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (**11a**). После растворения кислоты реакционную массу перемешивают ещё 2 ч. Растворитель упаривают, а образующийся хлороксид фосфора отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Остаток перекристаллизовывают из гексана.

Дихлорангидрид **1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (10b)** получают аналогично из 11.6 г (47 ммоль) 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (**11b**) и 21.3 г (100 ммоль) PCl_5 , а дихлорангидрид **1-бутил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (10c)** – из 3.8 г (18 ммоль) 1-бутил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (**11c**) и 8.3 г (40 ммоль) PCl_5 .

Азид 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (5a). К 2.4 г (36 ммоль) азида натрия в энергично перемешиваемой смеси из 25 мл воды, 0.2 г ТЭБАХ и 35 мл эфира при комнатной температуре порциями добавляют 5 г (24 ммоль) соединения **10a**. Реакционную массу перемешивают 2 ч, отделяют органический слой, водный промывают эфиром. Эфирные вытяжки объединяют, сушат хлористым кальцием. Удаляют растворитель.

Диазид 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (5b) в 10 мл эфира получают аналогично из 3 г (10 ммоль) соединения **10b** и 1.6 г (25 ммоль) азида натрия. Азид в чистом виде при комнатной температуре претерпевает перегруппировку с выделением азота.

Диазид 1-бутил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (5c) в 10 мл эфира получают из 4.4 г (17 ммоль) соединения **10c** и 2.6 г (40 ммоль) азида натрия.

1-Бензил-4-[(N-фенилкарбамоил)оксиметил]-1,2,3-триазол (3a). Раствор 0.5 г (2.7 ммоль) спирта **1a** и 0.5 г (3.4 ммоль) азида бензойной кислоты в 10 мл диоксана перемешивают при температуре кипения растворителя в течение 2.5–3 ч. Растворитель упаривают, образующуюся вязкую массу отмывают бензолом. Полу-ченный осадок кристаллизуют из этанола.

Соединения 3b–d, 4, 6a,b и 7 получают аналогично.

1-(1,2,4-Триазол-3-ил)-4-[(N-фенилкарбамоил)оксиметил]-1,2,3-триазол (3b) из 0.5 г (3 ммоль) спирта **1b** и 0.4 г (3.3 ммоль) азида бензойной кислоты в 10 мл диоксана.

1-(Тетразол-5-ил)метил]-4-[(N-фенилкарбамоил)оксиметил]-1,2,3-триазол (3c) из 0.5 г (3.1 ммоль) спирта **1c** и 0.4 г (3.3 ммоль) азида бензойной кислоты в 10 мл диоксана.

1-Бензил-4,5-бис[(N-фенилкарбамоил)оксиметил]-1,2,3-триазол (3d) из 0.5 г (2.3 ммоль) спирта **1d** и 0.7 г (5.1 ммоль) азида бензойной кислоты в 10 мл диоксана.

3,4-Бис[(N-фенилкарбамоил)оксиметил]-1,2,5-оксадиазол (4) из 0.5 г (3.8 ммоль) 3,4-дигидрооксиметил-1,2,5-оксадиазола **2** и 1.2 г (8.4 ммоль) азида бензойной кислоты в 10 мл диоксана.

(1-Бензил-4-[N-(2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбамоил]оксиметил-1,2,3-триазол (6a) из 0.5 г (2.7 ммоль) спирта **1a** и 0.7 г (3.5 ммоль) азида **5a** в 10 мл диоксана.

1-(1,2,4-Триазол-3-ил)-4-[N-(2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбамоил]оксиметил-1,2,3-триазол (6b) из 0.5 г (3 ммоль) спирта **1b** и 0.8 г (3.9 ммоль) азида **5a** в 10 мл диоксана.

3,4-Бис[N-(2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбамоил]оксиметил-1,2,5-оксадиазол (7) из 1.89 г (8.8 ммоль) 3,4-дигидрооксиметил-1,2,5-оксадиазола (**2**) и 0.5 г (3.8 ммоль) азида **5a** в 10 мл диоксана.

Гидразид 4-метил-1-оксидо-2-фенил-1,2,3-триазол-5-карбоновой кислоты (9). К раствору 2.2 г (10 ммоль) этилового эфира 4-метил-2-фенил-1-оксид-1,2,3-триазол-4-илкарбоновой кислоты (**12**) в 10 мл спирта прибавляют 1 г (20 ммоль) гидразингидрата. Перемешивают при кипении 3 ч и оставляют на ночь. Растворитель упаривают, осадок кристаллизуют из спирта.

Бис(2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил)мочевина (8a). К раствору 0.5 г (2 ммоль) азида **5a** в 5 мл диоксана прибавляют 3 мл воды и перемешивают 3 ч при температуре кипения растворителя. Растворитель упаривают, образующуюся вязкую массу отмывают бензолом.

N,N'-Бис(4-метил-2-фенил-1,2,3-триазол-5-ил)мочевина (8d). Раствор 4 г (30 ммоль) триазолилкарбоновой кислоты **11d**, 5.5 г (20 ммоль) дифенилфосфорилизида и 2.3 г (20 ммоль) триэтиламина в 20 мл диоксана и 15 мл бензола перемешивают при комнатной температуре 0.5 ч и затем, нагревая на кипящей водяной бане, добавляют раствор 3.6 мл (200 ммоль) воды и 7.5 мл (100 ммоль) пропилового спирта. Нагревание продолжают до исчезновения пятна исходной кислоты на ТСХ. Реакционную массу обрабатывают эфиром, водный слой отделяют, эфирный сушат сульфатом магния и растворитель удаляют в вакууме. Остаток – светло-жёлтое маслообразное вещество – разделяют колоночной хроматографией на силикагеле. Элюент бензол–хлороформ–этилацетат, 4 : 1 : 3.

N,N'-Бис(4-метил-3-фенил-1,2,3-триазол-5-ил)мочевину (8c) получают аналогично из триазола **11e**.

N,N'-Бис(4-метил-1-оксидо-2-фенил-1,2,3-триазол-5-ил)мочевина (8b). К раствору 7 г (10 ммоль) гидразиды **9** в 12 мл ледяной воды, 0.9 мл конц. HCl и 20 мл эфира при 0–2 °С и энергичном перемешивании прибавляют по каплям раствор 0.6 г (9 ммоль) нитрита натрия в 2 мл воды, поддерживая температуру не выше 7 °С. После исчезновения исходного гидразида в реакционной среде (по ТСХ на силуфол) эфирный слой отделяют, водный обрабатывают эфиром. Эфирные вытяжки объединяют. После осушки сульфатом магния растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают из спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Верещагин, О. Н. Верхозина, А. Г. Пройдаков, А. И. Смирнов, В. Н. Кижняев, *XTC*, 1432 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1158 (2008)].
2. Л. И. Верещагин, О. Н. Верхозина, Ф. А. Покатилов, А. Г. Пройдаков, В. Н. Кижняев, *XTC*, 255 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 206 (2010)].
3. А. А. Благоданова, Г. А. Левкович, *Успехи химии*, **24**, 93 (1955).
4. П. А. С. Смит, в кн. *Органические реакции*, Сб. 3, Изд-во иностр. лит., Москва, 1951, с. 322.
5. R. Wiley, K. F. Hussung, *J. Org. Chem.*, **21**, 190 (1956).
6. Г. И. Цыпин, Т. Ф. Шарамет, Т. А. Кравченко, М. С. Певзнер, *XTC*, 262 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 199 (1980)].
7. T. Ajello, S. Cusmano, *Gazz. Chim. Ital.*, **70**, 770 (1940).
8. P. Ramart-Lucas, I. Hoch, M. Stomez, *Bull. Soc. Chim.*, 447 (1949).
9. Л. П. Кириллова, В. М. Шульгина, М. А. Шафеев, А. А. Альмухамедов, *ЖОрХ*, **32**, 1087 (1996).
10. T. Shioiri, S. Ymada, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 849 (1974).
11. О. Н. Верхозина, В. Н. Кижняев, Л. И. Верещагин, А. В. Рохин, А. И. Смирнов, *ЖОрХ*, **39**, 1863 (2003).
12. И. В. Вигалок, А. В. Островская, Н. В. Светлаков, А. с. СССР 435240; *Б. И.*, № 51 (25), 801 (1974).
13. J. L. Riebsomer, G. Sumrel, *J. Org. Chem.*, **19**, 807, (1948).
14. Л. Г. Тихонова, Е. С. Серебрякова, А. В. Максикова, Л. И. Верещагин, Г. В. Чернышова, *ЖОрХ*, **17**, 1401 (1981).

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия
e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Поступило 24.06.2010