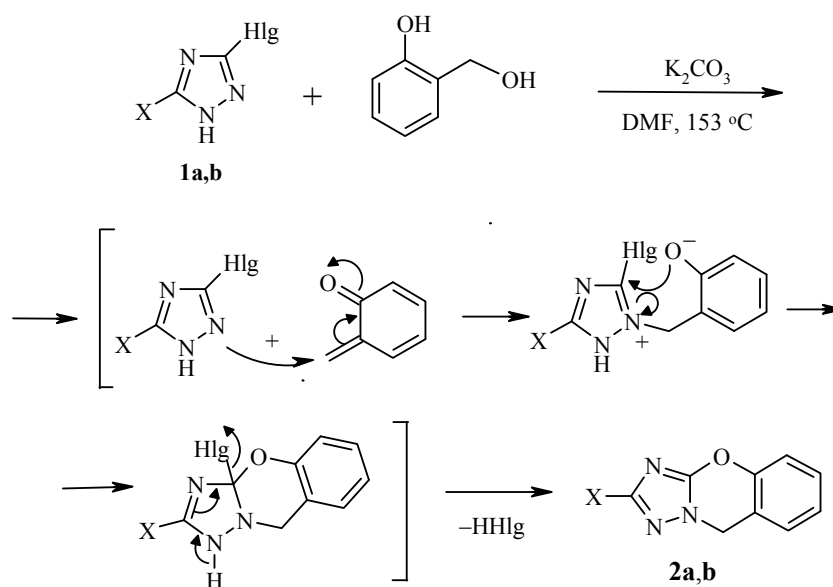


## СИНТЕЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[5,1-*b*][1,3]БЕНЗОКСАЗИНОВ

**Ключевые слова:** 3,5-дибром-1,2,4-триазол, *o*-метиленихиноны, салициловый спирт, триазоло[5,1-*b*][1,3]бензоксазины, 3-хлор-1,2,4-триазол.

Алкилирование 1Н-азолов салициловыми спиртами, приводящее к 2-(1Н-азолилметил)фенолам, изучено достаточно подробно [1–3]. При наличии хороших уходящих групп в молекулах азолов возможна последующая циклизация первоначально образующихся продуктов алкилирования в азоло[1,3]бензоксазины [4]. Мы предлагаем простой одностадийный метод получения 1,2,4-триазоло[5,1-*b*][1,3]бензоксазинов **2a,b**, заключающийся во взаимодействии 3-хлор-1,2,4-триазола (**1a**) или 3,5-дибром-1,2,4-триазола (**1b**) с салициловым спиртом в кипящем ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$ .



**1a** Hlg = Cl, **b** Hlg = Br; **1**, **2 a** X = H, **b** X = Br

Реакция протекает через стадию промежуточного образования *o*-метиленхинона, генерируемого *in situ* из салицилового спирта.

ИК спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker AM 400 (400 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры – на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DSQ с прямым вводом вещества в ионный источник.

**9H-[1,2,4]Триазоло[5,1-*b*][1,3]бензоксазин (2a)**. Смесь 1.5 г (14.5 ммоль) 3-хлор-1,2,4-триазола (**1a**), 1.80 г (14.5 ммоль) салицилового спирта и 4 г (29 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 15 мл ДМФА кипятят 3 ч при перемешивании, охлаждают, выливают в 50 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Получают 2.18 г (87%) соединения **2a** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 140–141 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3117 (СН триазол.), 3047 (СН аром.), 2920, 2851 ( $\text{CH}_2$ ), 1597, 1555, 1528, 1489, 1458, 1427, 1350, 1265, 1200, 1180, 1134, 1092, 891, 779, 760, 713. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 5.37 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.24–7.30 (2H, м, H-5,7); 7.38–7.63 (2H, м, H-6,8); 7.83 (1H, с, H триазол.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 173 [ $\text{M}]^+$  (72), 172 [ $\text{M} - \text{H}]^+$  (100), 145 (12), 131 (23), 102 (24), 90 (26), 89 (40), 77 [ $\text{C}_6\text{H}_5]^+$  (27), 63 (28), 51 (27). Найдено, %: С 62.60; Н 4.03; N 24.22.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 62.42; Н 4.07; N 24.26.

**2-Бром-9H-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3]бензоксазин (2b)** получают аналогично соединению **2a** из 1.5 г (6.6 ммоль) 3,5-дибром-1,2,4-триазола (**1b**), 0.82 г (6.6 ммоль) салицилового спирта и 1.82 г (13.2 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 10 мл ДМФА в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 210–211 °С (из этанола), выход 1.40 г (84%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3047 (СН аром.), 2932 ( $\text{CH}_2$ ), 1593, 1558, 1520, 1489, 1454, 1404, 1307, 1288, 1204, 1177, 1099, 899, 787, 768, 717. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 5.33 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.26–7.32 (2H, м, H-5,7); 7.39–7.44 (2H, м, H-6,8). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, для изотопа  $^{79}\text{Br}$ ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 251 [ $\text{M}]^+$  (100), 250 [ $\text{M} - \text{H}]^+$  (73), 171 [ $\text{M} - \text{Br}]^+$  (72), 119 (21), 116 (10), 104 (39), 90 (21), 89 (46), 78 (17), 77 [ $\text{C}_6\text{H}_5]^+$  (33), 63 (22). Найдено, %: С 42.94; Н 2.38; N 16.72.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 42.88; Н 2.40; N 16.67.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Wakselman, J.-C. Robert, G. Decodts, M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1179 (1973).
2. В. А. Осянин, П. П. Пурьгин, Э. П. Белоусова, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 23 (2003).
3. T. R. R. Pettus, Van De R. W. Water, *Tetrahedron*, 5367 (2002).
4. Н. Е. Сидорина, В. А. Осянин, *ХГС*, 1256 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1065 (2007)].

**В. А. Осянин\***, **Д. В. Осипов**, **Ю. Н. Климочкин**

ГОУ ВПО "Самарский государственный  
технический университет",  
Самара 443100, Россия  
e-mail: vosyanin@mail.ru

Поступило 27.01.2010

ХГС. – 2010. – № 3. – С. 469

---