

Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, **Ю. В. Ильясова****РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА
С АЛКИЛИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ****3*. АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИЭТИЛСУЛЬФАТОМ НЕЙТРАЛЬНОГО
ГЕТЕРОЦИКЛА**

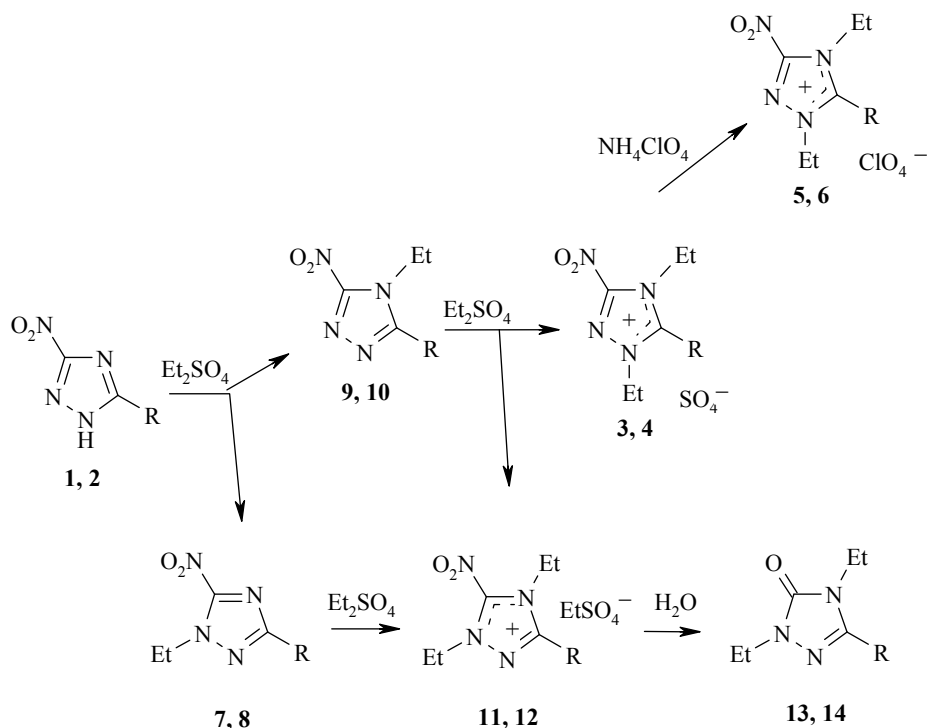
Взаимодействие 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов с диэтилсульфатом приводит к образованию 1-этил-3-R-5-нитро-, 3-нитро-4-этил-5-R-1,2,4-триазолов, 1,4-диэтил-, 3-метил-1,4-диэтил-1,2,4-триазол-5-онов и 1,4-диэтил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолиевых солей. По сравнению с использованием для алкилирования диметилсульфата в продуктах этилирования значительно повышается доля триазолонов (до 3–37%) и незначительно снижается выход нитротриазолиевых солей (до 10–6%). Время реакции при этом увеличивается на порядок.

Ключевые слова: N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы, N,N-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевые соли, N,N-диалкил-1,2,4-триазол-5-оны.

Ранее мы сообщали об алкилировании диметилсульфатом (ДМС) 3-нитро- и 5-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов (**1** и **2**) [1]. Позднее в аналогичных условиях алкилированием нитротриазолов **1**, **2** диэтилсульфатом (ДЭС) получены 1,4-диэтил- и 5-метил-1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазолиевые соли этилсерной кислоты (**3** и **4**) и 1,4-диэтил- и 5-метил-1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазолиевые соли хлорной кислоты (**5** и **6**). В целом схемы взаимодействия нитротриазолов **1** и **2** с ДМС и ДЭС аналогичны. Однако замена алкилирующего агента приводит к существенным изменениям условий проведения реакции и соотношения продуктов N-моно- и исчерпывающего алкилирования.

Основными продуктами реакции алкилирования нитротриазолов **1** и **2** ДМС являются N-монометилнитротриазолы (выход 53–73%, соотношение $N_{(1)}$ -, $N_{(2)}$ - и $N_{(4)}$ -метил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов составляет 0.035:1:7.75), доля 1,4-ди-, 1,3,4-триметил-1,2,4-триазол-5-онов в смеси продуктов 3–6%, 1,4-ди- и 1,4,5-триметил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей 8–12% [1]. Применение для алкилирования ДЭС приводит к увеличению на порядок времени реакции. В продуктах взаимодействия нитротриазолов **1** и **2** с ДЭС из N-монозамещенных 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов найдены только $N_{(2)}$ -изомеры – 5-нитро-1-этил- и 3-метил-5-нитро-1-этил-1,2,4-триазолы (**7** и **8**)

* Сообщение 2 см. [1].



1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 R = H; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 R = Me

и N₍₄₎-изомеры – 3-нитро-4-этил- и 5-метил-3-нитро-4-этил-1,2,4-триазолы

(**9** и **10**). Снижается суммарный выход N-монозамещенных 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов и доля N₍₄₎-изомеров (выход **7+8** 26.3%, **9+10** 45.3%, соотношение **7 : 9** = 1:2.7, **8 : 10** = 1:2.3).

Селективность реакции N-моноалкилирования триазолов **1** и **2** с помощью ДЭС по сравнению с алкилированием этих триазолов ДМС смещается в сторону увеличения выхода N₍₂₎-замещенных нитротриазолов **7, 8** относительно N₍₄₎-замещенных нитротриазолов **9, 10**. Это приводит к повышению в продуктах повторного алкилирования относительной доли солей 2,4-диэтирования – 1,4-диэтил- и 3-метил-1,4-диэтил-5-нитро-1,2,4-триазолиев (**11** и **12**), являющихся предшественниками триазолонов, по отношению к доле солей 1,4-алкилирования – 1,4-диэтил- и 5-метил-1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазолиев (**5** и **6**). Вследствие этого по сравнению с продуктами N,N-диметилирования [1] значительно повышается выход 1,4-диэтил- и 3-метил-1,4-диэтил-1,2,4-триазол-5-онов (**13** и **14**) – до 36.7 и 29.4% соответственно. Выход солей **5** и **6** – продуктов 1,4-этили-

рования триазолов **1** и **2** – незначительно снижается (до 9.7 и 5.5% соответственно).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на спектрометре Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer в таблетках KBr, УФ спектры – на приборе Specord. Газохроматографический анализ продуктов реакции проводили методом внутреннего стандарта на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором, стеклянной колонкой ($l = 200$ мм, $d = 3$ мм) с насадкой силикоанового эластомера SE-30, газ-носитель – азот (40 мл/мин), температура термостата 180 °С, испарителя 220 °С, детектора 220 °С.

N-Алkil-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолы и триазолонь 7–10, 13, 14, являющиеся исходными веществами, образцами сравнения и свидетелями при изучении спектров ЯМР ^1H и ГЖХ, синтезировали по методикам [1–3].

Взаимодействие 3-нитро-1,2,4-триазола с диэтилсульфатом. Суспензию 0.2 моль 3-нитро-1,2,4-триазола и 0.15 моль ДЭС перемешивают при 78–80 °С в течение 28 ч, охлаждают до 30 °С и экстрагируют хлористым метиленом. В экстракте методами ЯМР ^1H и ГЖХ со свидетелями идентифицированы следующие соединения: ДЭС, **7**, **9**, **13**. Выход, %: 1.4; 32.9; 4.3; 61.4 соответственно (суммарный выход смеси после отгонки под вакуумом хлористого метилена 4.42 г). Остаток реакционной массы обрабатывают при перемешивании 25 мл воды, подвергают экстракции хлористым метиленом. В экстракте методом ЯМР ^1H и ГЖХ со свидетелями идентифицированы соединения ДЭС, **7**, **9**, **13** и не идентифицированная примесь. Выход, %: следы; 2.1; 68.1; 21.7; 8.0 соответственно (суммарный выход смеси после отгонки под вакуумом хлористого метилена 5.72 г). Из этой смеси экстракцией гексаном, упариванием растворителя и фракционированием в вакууме получают соединение **7** с т. кип. 65 °С (0.5 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1558, 1336. УФ спектр, λ_{max} , нм: 267, 218. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.49 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 4.61 (2H, кв, $J = 7.2$, CH_2); 8.12 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.15 ($\text{C}_k\text{-CH}_3$)*; 47.73 (CH_2); 149.08 (CH); 151.99 (C–NO $_2$). Перекристаллизацией кубового остатка из 2-пропа-нола и воды выделяют вещество **9**, т. пл. 83–84 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.44 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 4.38 (2H, кв, $J = 7.2$, CH_2); 8.93 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.82 ($\text{C}_k\text{-CH}_3$); 42.93 (CH_2); 147.20 (CH); 153.92 (C–NO $_2$). К остатку реакционной смеси (после двух экстракций хлористым метиленом) при температуре 75–80 °С прибавляют 3.2 г аммониевой соли хлорной кислоты, охлаждают до 20 °С, фильтруют. Выход вещества **5** 2.12 г (9.7%), т. пл. 150–151 °С (из воды). ИК спектр (таблетка KBr), ν , cm^{-1} : 1562 (NO $_2$), 1325 (NO $_2$), 1080 (ClO $_4$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.52 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 1.55 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 4.53 (2H, кв, $J = 7.2$, CH_2); 4.57 (2H, кв, $J = 7.2$, CH_2); 10.42 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.36 (CH_3); 13.62 (CH_3); 46.72 (CH_2); 49.09 (CH_2); 145.78 (CH); 150.92 (C–NO $_2$).

Взаимодействие 5-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с диэтилсульфатом. Суспензию 0.2 моль 5-метил-3-нитро-1,2,4-триазола и 0.15 моль диэтилсульфата перемешивают при температуре 75–80 °С в течение 30 ч, охлаждают до температуры 30 °С, экстрагируют хлористым метиленом. В экстракте методами ЯМР ^1H и ГЖХ со свидетелями идентифицированы соединения: ДЭС, **8**, **10**, **14** и не идентифицированная примесь. Выход, %: 1.6; 51.8; 13.1; 19.0; 14.5 соответственно (суммарный выход смеси после отгонки под вакуумом хлористого метилена 3.2 г). Остаток реакционной массы обрабатывают при перемешивании водой (1:1 по массе), экстрагируют хлористым метиленом. В экстракте методом ЯМР ^1H и ГЖХ со свидетелями идентифицированы следующие соединения: ДЭС, **8**, **10** и **14**, не идентифицированная примесь. Выход, %: 0.28; 0.27; 79.2; 9.7; 10.5 соответственно (суммарный выход смеси после отгонки под вакуумом хлористого метилена 4.1 г). К остатку реакционной смеси (после двух экстракций хлористым метиленом) при температуре 75–80 °С прибавляют 3.6 г аммониевой соли хлорной кислоты, охлаждают до 20 °С, отфильтровывают вещество **6**. Выход 0.69 г (5.5%), т. пл. 158–160 °С (из воды). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.44 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 1.47 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 2.94 (3H, с, C–CH $_3$); 4.49 (2H, кв, $J = 7.2$, CH_2); 4.53 (2H, кв, $J = 7.2$, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.98 (C–CH $_3$); 13.11 (CH $_2$ CH $_3$); 13.17 (CH $_2$ CH $_3$); 44.89 (CH $_2$); 47.14 (CH $_2$); 150.39 (C–NO $_2$); 155.32 (C–CH $_3$).

* $C_K - C_{\text{кольцевой}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Т. Суханов, Г. В. Сакович, А. Г. Суханова, А. Ю. Лукин, *ХГС*, 1168 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 994 (2005)].
2. Г. Т. Суханов, А. Ю. Лукин, *ХГС*, 1020 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 861 (2005)].
3. A. Bernardini, P. Viallefont, J. Daunis, M. L. Roumestant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1191 (1975).

*Институт проблем химико-энергетических технологий,
Сибирское отделение РАН, Бийск 659322
e-mail: admin@ipcet.ru
e-mail: ipcet7@yourline.ru*

Поступило 25.10.2005