

Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова<sup>а</sup>, Е. Л. Игнатьева<sup>а</sup>,  
Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский

РЕАКЦИИ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 5-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-  
ОКСИДОВ

4\*. ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ  
4,5-ДИНИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ОКСИДОВ

Изучено N-деалкилирование 2-алкил/бензилзамещенных 4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксидов. Найдены условия N-детретбутирования и впервые синтезирован 4-амино-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид.

**Ключевые слова:** замещенные 4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксиды, трифторнадукусная кислота, деалкилирование.

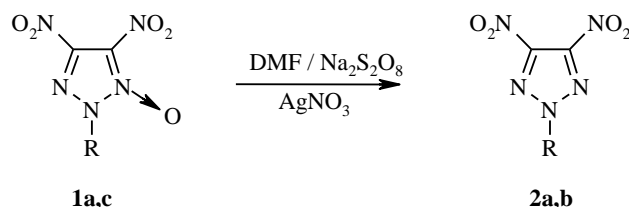
1,2,3-Триазол-1-оксиды, не содержащие заместитель в положении 2, представляют большой интерес как синтоны, так как на их основе можно осуществить известные для 1,2,3- и 1,2,4-триазолов [2] реакции солеобразования, присоединения к кратным связям, нуклеофильного замещения и др. Однако наши неоднократные попытки получить триазолоксиды такого строения при взаимодействии соответствующих 3-нитрофуроксанов с аммиаком по открытой нами реакции рециклизации фуроксанового цикла [3–5] не привели к желаемым результатам. Аналогичным путем с использованием анилина не удалось также синтезировать соответствующие оксиды с фенильным заместителем в положении 2. Между тем известно [6], что при нитровании последний превращается в 2,4-динитрофенильный заместитель, элиминирование которого гладко протекает под действием метилата натрия в метаноле.

Настоящая работа посвящена изучению реакции N-деалкилирования доступных [7] 4,5-динитропроизводных 1,2,3-триазол-1-оксидов **1a–c** с метильным, этильным или бензильным заместителем в положении 2 соответственно с использованием реагентов, которые применяются в аналогичных реакциях для других классов соединений: перманганата калия [8], ацетата ртути [9], персульфата натрия [10], *трет*-бутилата калия [11], диметилформамида [12] и др.

Многочисленные попытки N-деалкилирования соединений **1a–c** не привели к целевым продуктам. В большинстве реакций наблюдалось или возвращение исходного, или его разложение. Только в случае диметилформамида и персульфата натрия были выделены индивидуальные соединения. Так, при взаимодействии 2-метил- и 2-бензил-4,5-динитро-1,2,3-

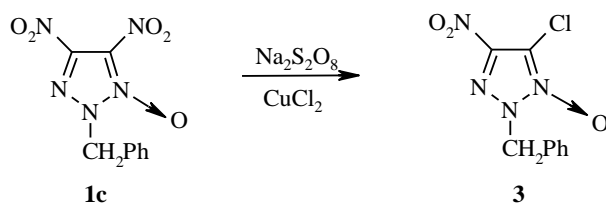
\* Сообщение 3 см. [1].

триазол-1-оксидов **1a–c** с диметилформамидом или персульфатом натрия в присутствии нитрата серебра происходит отщепление атома кислорода N-оксидного фрагмента и образуются соответствующие 2-замещенные 4,5-динитро-1,2,3-триазолы **2a,b**.

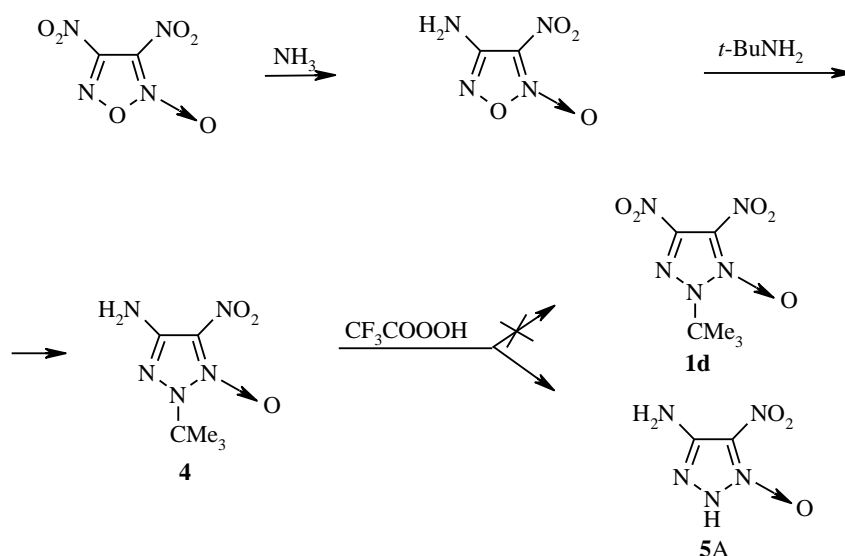


**1a, 2a** R = Me; **1c, 2b** R = CH<sub>2</sub>Ph

Попытки N-дебензилирования 2-бензил-4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксида (**1c**) персульфатом натрия в присутствии хлорида меди привели к нитрохлорзамещенному бензилтриазолоксиду **3**. На основании результатов элементного анализа и спектра ЯМР <sup>14</sup>N этого продукта, в котором имеется один узкий сигнал при –31.90 м. д., можно сделать вывод о том, что в его молекуле находится одна нитрогруппа. Сравнение указанного спектра со спектром ЯМР <sup>14</sup>N триазолоксида **1c**, содержащего сигналы 4- и 5-нитрогрупп при –34.39 (уш.) и –40.35 м. д. соответственно [7], позволяет предположить, что в полученном соединении группа NO<sub>2</sub> находится в положении 4, т. е. оно имеет строение 2-бензил-4-нитро-5-хлор-1,2,3-триазол-1-оксида (**3**):



Среди соединений типа **1** мы планировали также изучить деалкилирование триазолоксида с *трет*-бутильной группой в положении 2 (**1d**), учитывая, что этот заместитель является более легко удаляемым, например при омылении, чем метильный и этильный в ряду сложных и простых эфиров [13–15]. Соединение **1d** предполагалось синтезировать по указанной ниже схеме из 3,4-динитрофуросана:

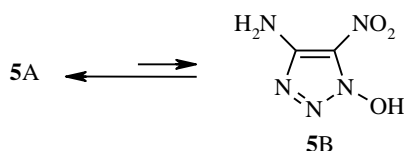


Однако при окислении 4-амино-2-трет-бутил-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксида (**4**) трифторнадуксусной кислотой вместо ожидаемого динитропроизводного **1d** с выходом 50% был получен 4-амино-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид (**5**), в форме А, т. е. в условиях реакции значительно легче протекало элиминирование *трет*-бутильной группы.

Следует отметить, что при использовании трифторнадуксусной кислоты для окисления 4-амино(алкиламино)-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов, содержащих в положении 2 метил-, бензил- или другие заместители ни в одном опыте не наблюдалось образования продуктов деалкилирования [7]. На основании полученных нами результатов, можно сделать заключение о том, что в таких условиях только *трет*-бутильная группа удаляется из молекулы соответствующего триазол-N-оксида с такой же легкостью, как и при снятии *трет*-бутильной защиты спиртов, фенолов и тиолов [16].

Строение триазолоксида **5A** подтверждают данные элементного анализа, ИК, УФ спектров и спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14/15}\text{N}$ .

В спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  большой эффект Оверхаузера на ядрах  $^{15}\text{N}$  в  $\text{NH}_2$  и  $\text{N}_{(2)}$  (отрицательные сигналы) указывают на наличие прямой связи N–H. Уширение сигналов атомов  $\text{N}_{(2)}$  и  $\text{N}_{(1)}$  свидетельствует, по-видимому, о внутри или межмолекулярном обмене с малозаселенной NOH формой В.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на спектрофотометре Specord IR-75 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14/15}\text{N}$  получены на приборе Bruker AM-300 при частотах 300, 75.47, 21.67, 30.42 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС. УФ спектры сняты на приборе Specord UV в абсолютном этаноле. Масс-спектры получены на приборе фирмы Varian с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющем напряжении 1.75 кВ и токе эмиссии 100 мА. Температуры плавления определены на столике типа Voetius со скоростью нагрева 4°/мин в точке плавления. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L 100/250  $\mu$ , ТСХ – на пластинках Silufol UV-254.

**2-Бензил-4,5-динитро-1,2,3-триазол (2b).** К раствору 0.2 г (1.17 ммоль) триазолоксида **1c** в 10 мл ацетонитрила добавляют раствор 0.2 г азотнокислого серебра в 20 мл воды. Смесь при энергичном перемешивании нагревают до 70–80 °С и добавляют к ней по каплям раствор 0.2 г (0.83 ммоль) персульфата натрия в 20 мл воды. Реакционную массу нагревают до 80–90 °С и выдерживают при этой температуре 12–13 ч, затем охлаждают до 20 °С, добавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром (3  $\times$  50 мл). Экстракт объединяют с органическим слоем, сушат сульфатом магния и растворитель удаляют на роторном испарителе. Из остатка колоночной хроматографией (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{CCl}_4$ , 2:3) выделяют: 0.06 г (33%) продукта **2b**, т. пл. 73–75 °С, после перекристаллизации из  $\text{CCl}_4$  т. пл. 82–84 °С,  $R_f$  0.75 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1570, 1550, 1440, 1340, 1320, 1140, 1080, 960, 810, 730, 695. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 5.86 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.7 (5H, с,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: –33.02. Масс-спектр содержит пик молекулярного иона  $\text{M}^+$  ( $m/z$  249).

**2-Бензил-4-нитро-5-хлор-1,2,3-триазол-1-оксид (3).** К раствору 0.2 г (0.76 ммоль) триазолоксида **1c** в 10 мл ацетонитрила добавляют раствор 0.13 г (0.76 ммоль) хлорида меди в 10 мл воды. Смесь при энергичном перемешивании нагревают до 80 °С и добавляют к ней по каплям раствор 0.25 г (1.04 ммоль) персульфата натрия в 10 мл воды. Реакционную массу выдерживают при этой температуре 20 ч, затем охлаждают до 20 °С и отделяют органический слой. Водный слой экстрагируют эфиром (2  $\times$  30 мл). Экстракт объединяют с органическим слоем, сушат сульфатом магния и растворитель удаляют на роторном испарителе. Из остатка колоночной хроматографией ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{CCl}_4$ , 1:1) выделяют: 0.07 г (38%) исходного вещества **1c**, т. пл. 121–122 °С,  $R_f$  0.7 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и 0.048 г (24%) продукта (**3**), т. пл. 124–125 °С,  $R_f$  0.6 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2910, 1560, 1550, 1480, 1450, 1440, 1410, 1380, 1350, 1335, 1285, 1210, 1180, 1060, 885, 840, 790, 710, 690. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: –31.90. Масс-спектр содержит пики молекулярных ионов ( $m/z$  254 и 256). Найдено, %: С 42.60; Н 2.85; Cl 14.03; N 22.11.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_4\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 42.44; Н 2.77; Cl 13.92; N 22.00.

**4-Амино-2-трет-бутил-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид (4).** К раствору 1.7 г (9.7 ммоль) 3,4-динитрофуросана [17] в 30 мл хлороформа при –20– –30 °С и перемешивании добавляют по каплям насыщенный раствор аммиака в хлороформе. За ходом реакции следят с помощью ТСХ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). После исчезновения исходного соединения поднимают температуру до 0–5 °С, добавляют раствор 1.0 г (1.4 мл, 14 ммоль) трет-бутиламина в 5 мл эфира и выдерживают при этой температуре 3–4 ч до исчезновения аминитрофуросана. Неорганический осадок отфильтровывают, промывают хлороформом (2  $\times$  20 мл). Хлороформенный экстракт объединяют с фильтратом, промывают водой (3  $\times$  20 мл), высушивают сульфатом магния. Растворитель упаривают, остаток (0.48 г, 25%) хроматографируют на колонке ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). Получают 0.32 г (17%) продукта **4**, т. пл. 151–152 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3500, 3300, 3000, 2930, 1620, 1560, 1480, 1450, 1390, 1370, 1340, 1270, 1240, 1190, 1130, 1090, 1010, 900, 820, 800, 740. УФ спектр (EtOH),  $\lambda$ , нм: 220, 310, 379. Масс-спектр,  $m/z$ : 201 ( $\text{M}^+$ ); 155 ( $\text{M}^+$ –  $\text{NO}_2$ ); 185 ( $\text{M}^+$ – O); 128 ( $\text{M}^+$ – O–*t*-Bu). Найдено, %: С 35.78; Н 5.44; N 35.15.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 35.82; Н 5.47; N 34.82.

**4-Амино-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид (5).** К смеси 5 мл трифторуксусной кислоты и 2 мл концентрированной перекиси водорода при 0–10 °С добавляют 0.2 г (1 ммоль) триазолоксида **4**. Температуру реакционной смеси поднимают до 18–20 °С и выдерживают ~3 ч. Далее осадок отфильтровывают, промывают трифторуксусной кислотой, эфиром, ацетоном. Получают 0.058 г (42%) продукта (**5**), т. пл. 77 °С (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3480, 3320, 2950, 1650, 1570, 1480, 1420, 1360, 1340, 1290, 1200, 1140, 1000, 800, 790, 740  $\text{cm}^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda$ , нм: 208, 312.5, 370. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.25 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 122.31 ( $\text{C}_{(5)}$ ), 148.02 ( $\text{C}_{(4)}$ ). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$

(DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: -29.92 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: -30.20 (NO<sub>2</sub>); -57.88 (уш., N<sub>1</sub>); -151.66 (уш., N<sub>2</sub>); -318.15 (NH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 16.78; Н 2.12; N 48.43. С<sub>2</sub>Н<sub>3</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 16.55; Н 2.07; N 48.27.

*Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Ю. А. Стреленко за снятие и помощь в интерпретации спектров ЯМР.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, Л. И. Хмельницкий, Б. А. Корсунский, *ХГС*, 548 (2003).
2. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, Мир, Москва, 1965, 7, 296.
3. Т. I. Godovikova, S. P. Golova, S. A. Vozchikova, E. L. Ignate'va, M. V. Povogin, V. S. Kuz'min, L. I. Khmel'nitskii, *Mendeleev Commun.*, 194 (1995).
4. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, М. В. Поворин, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 675 (1996).
5. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, М. В. Поворин, Т. С. Пивина, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 203 (1999).
6. Л. И. Верещагин, В. М. Никитин, В. И. Мещеряков, Г. А. Гареев, Л. П. Кириллова, В. М. Шульгина, *ЖОрХ*, 25, 1744 (1989).
7. Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 1356 (1999).
8. O. Achmatowicz, Y. Tsuda, Z. Marion, *Can. J. Chem.*, 43, 2336 (1965).
9. N. J. Leonard, D. F. Mowrow, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 371 (1958).
10. Э. И. Троянский, И. В. Свитанько, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 12, 2751 (1982).
11. А. Н. Терпигорев, М. Б. Щербинин, А. Г. Базанов, И. В. Целинский, *ЖОрХ*, 18, 676 (1982).
12. F. Yoneda, T. Nagamatsu, M. Ichiba, *J. Heterocycl. Chem.*, 11, 83 (1974).
13. R. Schwyzer, H. Kappeler, *Helv. chim. acta.*, 44, 1991 (1961).
14. G. S. Fonken, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 831 (1952).
15. А. В. Шасти́н, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 674 (1995).
16. *Защитные группы в органической химии*, под ред. Дж. МакОми, Мир, Москва, 1976, 98, 153, 237.
17. Т. I. Godovikova, O. A. Rakitin, S. P. Golova, S. A. Vozchikova, L. I. Khmel'nitskii, *Mendeleev Commun.*, No. 5, 209 (1993).

*Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913, Россия  
e-mail: ogv@sacr.ioc.ac.ru*

*Поступило в редакцию 13.03.2000  
После доработки 13.10.2000*

<sup>a</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 142432, Московской обл.*