

Б. В. Тимохин^а, А. И. Голубин^а, О. В. Высоцкая, В. А. Крон^а,
Л. А. Опарина, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛА К НУКЛЕОФИЛЬНЫМ И ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ АЛКЕНАМ

Некаталитическое присоединение 1,2,4-триазола к простым и сложным виниловым эфирам протекает при нагревании (65–175 °С, 4–20 ч) с образованием марковниковских аддуктов (выход 30–100%). Электронодефицитные алкены (акрилонитрил, акриловая кислота, 4-фенил-3-бутен-2-он) реагируют с 1,2,4-триазолом (78–190 °С, 4–20 ч), давая антимарковниковские аддукты с выходом 45–83%.

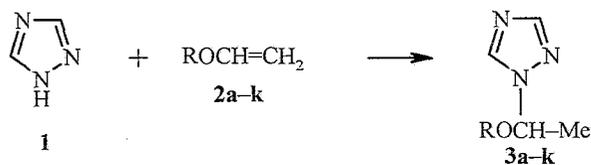
Ключевые слова: акриловая кислота, акрилонитрил, виниловые эфиры, марковниковские и антимарковниковские аддукты, 1,2,4-триазол, 4-фенил-3-бутен-2-он, присоединение.

Триазолы и их производные привлекают постоянный интерес исследователей как высокореакционноспособные строительные блоки и полупродукты [1–3], среди которых найдены, вещества, обладающие, например, антибактериальной, спазмолитической, анальгетической и кардиостимулирующей активностью [4–7], а также другими практически полезными свойствами [8, 9], поэтому поиск новых удобных подходов к функционализации триазолов является своевременной задачей. Одним из перспективных путей введения в триазольное кольцо функциональных заместителей является присоединение триазолов к функционально замещенным алкенам.

В настоящей работе на примере простых и сложных виниловых эфиров, акриловой кислоты, акрилонитрила и 4-фенил-3-бутен-2-она изучены закономерности присоединения 1,2,4-триазола к двойной связи различной природы. Сведения о подобных реакциях ограничиваются, насколько нам известно, тремя работами [10–12], в которых кратко сообщается о присоединении симметричных и вицинальных триазолов к простым виниловым эфирам, катализируемом ортофосфорной кислотой [10], и к электронодефицитным алкенам (акриловая и кротоновая кислоты и их производные, бензальацетофенон и др.) в присутствии оснований [11, 12].

Здесь нами впервые показано, что 1,2,4-триазол (**1**) может присоединяться как к нуклеофильным, так и к электрофильным алкенам в отсутствие катализаторов, хотя для количественной конверсии исходных реагентов в этом случае требуются несколько более жесткие температурные условия.

Так, триазол **1** реагирует с алкил- и арилвиниловыми эфирами **2a–j**, а также с винилацетатом **2k** при нагревании (65–175 °С, 4–20 ч), образуя 1-[1-алкокси(арокси)этил]-1Н-1,2,4-триазолы **3a–k**, выход которых зависит как от строения исходных виниловых эфиров **2a–k**, так и от условий реакции (табл. 1).



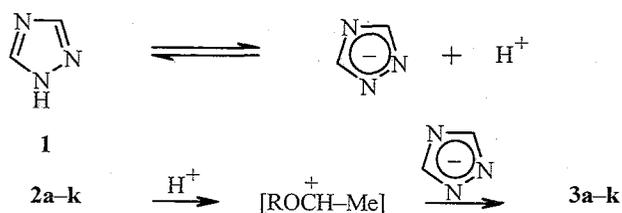
a R = *n*-Pr, b R = *n*-Bu, c R = *n*-C₇H₁₅, d R = Ph, e R = 3-MeC₆H₄, f R = 4-MeC₆H₄,
g R = 3-MeOC₆H₄, h R = 4-MeOC₆H₄, i R = 4-BrC₆H₄, j R = 3-ClC₆H₄, k R = AcO

Строение синтезированных функционально замещенных гетероциклов **3a–k** доказано методом спектроскопии ЯМР ¹H и подтверждено данными масс-спектрометрии и элементного анализа (табл. 2). Наличие в спектрах ЯМР ¹H дублетного сигнала метильной группы (1.5–1.9 м. д.) и квартета метинового протона (5.4–6.8 м. д.) соответствует марковниковской структуре указанных аддуктов, а присутствие двух сигналов протонов триазольного цикла в области 7.8–8.2 м. д., свидетельствующих о неэквивалентности атомов 3-Н и 5-Н в цикле, указывает, что присоединение триазола **1** к виниловым эфирам протекает с участием атома N₍₁₎.

Найдены условия (120 °С, 5 ч), позволяющие получать на основе алкилвиниловых эфиров аддукты **3a–c** с количественным выходом (табл. 1, опыты 2, 4, 5). Присоединение триазола **1** к арилвиниловым эфирам **2d–j** требует более жестких условий, по-видимому, за счет известного [13] снижения нуклеофильности двойной связи в этих соединениях по сравнению с алкилвиниловыми эфирами. Так, винилфениловый эфир **2d** реагирует с триазолом **1**, давая аддукт **3d** (табл. 1, опыт 6). Нагревание в этих условиях триазола **1** с 3- и 4-метилфенилвиниловыми эфирами приводит к образованию 1-[1-феноксиэтил]-1Н-1,2,4-триазолов **3e, f** (табл. 1, опыты 7, 8). 3- и 4-Метоксифенилвиниловые эфиры еще менее реакционноспособны: выход соответствующих аддуктов **3g, h**, полученных в более жестких температурных условиях составил 35 и 30% (табл. 1, опыты 9, 10). Наличие атома галогена в ароматическом ядре, напротив, повышает активность винилокси группы: 1-[1-(4-бром- и 3-хлор)феноксиэтил]-1Н-1,2,4-триазолы (**3i, j**) образуются с выходом 74 и 71% соответственно (табл. 1, опыты 11, 12).

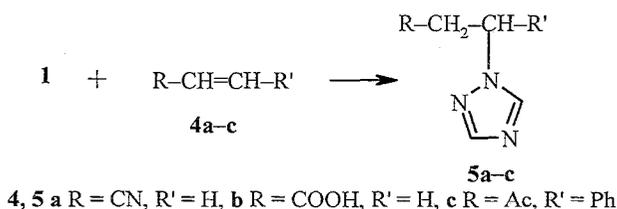
На примере винилацетата показано, что сложные виниловые эфиры реагируют с триазолом **1** также по схеме марковниковского присоединения, давая 1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)этилацетат (**3k**). Однако реакционная способность винилацетата заметно ниже, чем алкилвиниловых эфиров: в сравнимых условиях (120 °С, 15 ч) выход соединения **3k** 42% (табл. 1, опыт 13, ср. с опытом 2).

Электрофильное присоединение триазола к виниловым эфирам катализируется, вероятно, за счет диссоциативного образования протона из триазола **1** и может быть представлено следующей схемой:



Не исключен и общий кислотный катализ недиссоциированной молекулой триазола, являющегося довольно сильной кислотой (pK_a 10) [14].

Электрофильные алкены **4a-c** реагируют с 1,2,4-триазолом **1** по схеме нуклеофильного присоединения при нагревании реагентов, образуя анти-марковниковские аддукты **5a-c** (табл. 1, опыты 14-16; табл. 2).



Следует отметить, что нагревание (95-140 °C) 1,2,4-триазола **1** с циклогексеном (симметричный алкен с малополяризованной двойной связью) или стиролом (слабоэлектрофильный алкен) не приводит к образованию ожидаемых аддуктов. В этих экспериментах исходные триазол и циклогексен не претерпевают каких-либо заметных превращений, тогда как стирол подвергается полимеризации. Полистирол является также единственным продуктом, образующимся при нагревании (90-110 °C) смеси стирола и триазола **1** в присутствии каталитических количеств кислот (фосфорной или стирилфосфоновой) или основания (10% раствор тригона Б в метаноле).

Таблица 1

Условия реакции 1,2,4-триазола **1** с алкенами **2, 4** и выход аддуктов **3, 5**

Опыт	Алкен	T, °C	Время, ч	Аддукт	Выход аддукта, %*
1	2a	65	20	3a	48
2	2a	120	5	3a	97
3	2b	93	7	3b	77
4	2b	120	5	3b	97
5	2c	120	5	3c	96
6	2d	155	18	3d	42
7	2e	150	18	3e	35
8	2f	150	18	3f	50
9	2g	175	12	3g	35
10	2h	175	12	3h	30
11	2i	175	12	3i	74
12	2j	170	18	3j	71
13	2k	120	15	3k	42
14	4a	78	20	5a	83
15	4b	120	4	5b	73
16	4c	190	20	5c	50

* Выход рассчитан на взятое количество 1,2,4-триазола **1**.

Характеристики соединений 3а-г и 5а-с

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Спектр ЯМР ¹ H (CDCl ₃), δ, м. д.																																																																																																																																																																					
		C	H	N		OCHN; R'CH ₂ N*	Me; RCH ₂ *	3-H, c	5-H, c																																																																																																																																																																		
3а	C ₇ H ₁₃ N ₃ O	<u>53.86</u>	<u>8.58</u>	<u>27.20</u>	40 (2)	5.52, κ	1.65, д	7.89	8.21																																																																																																																																																																		
		54.18	8.44	27.06						3б	C ₈ H ₁₅ N ₃ O	<u>56.55</u>	<u>8.76</u>	<u>24.77</u>	60 (2) 73 (1) [9]	5.42, κ	1.54, д	7.84	8.13	56.78	8.93	24.82	3с	C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O	<u>62.55</u>	<u>9.76</u>	<u>19.77</u>	105 (2)	5.50, κ	1.65, д	7.89	8.21	62.53	10.02	19.87	3д	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	<u>63.67</u>	<u>6.00</u>	<u>22.81</u>	105 (3)	6.25, κ	1.83, д	7.89	8.16	63.48	5.85	22.23	3е	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.10</u>	<u>6.49</u>	<u>20.92</u>	140 (1)	6.21, κ	1.86, д	7.92	8.15	65.01	6.45	20.66	3ф	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.20</u>	<u>6.58</u>	<u>20.20</u>	146 (2)	6.26, κ	1.85, д	7.93	8.19	65.01	6.45	20.66	3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12	60.26	5.97	19.16	3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)
3б	C ₈ H ₁₅ N ₃ O	<u>56.55</u>	<u>8.76</u>	<u>24.77</u>	60 (2) 73 (1) [9]	5.42, κ	1.54, д	7.84	8.13																																																																																																																																																																		
		56.78	8.93	24.82						3с	C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O	<u>62.55</u>	<u>9.76</u>	<u>19.77</u>	105 (2)	5.50, κ	1.65, д	7.89	8.21	62.53	10.02	19.87	3д	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	<u>63.67</u>	<u>6.00</u>	<u>22.81</u>	105 (3)	6.25, κ	1.83, д	7.89	8.16	63.48	5.85	22.23	3е	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.10</u>	<u>6.49</u>	<u>20.92</u>	140 (1)	6.21, κ	1.86, д	7.92	8.15	65.01	6.45	20.66	3ф	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.20</u>	<u>6.58</u>	<u>20.20</u>	146 (2)	6.26, κ	1.85, д	7.93	8.19	65.01	6.45	20.66	3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12	60.26	5.97	19.16	3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51						
3с	C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O	<u>62.55</u>	<u>9.76</u>	<u>19.77</u>	105 (2)	5.50, κ	1.65, д	7.89	8.21																																																																																																																																																																		
		62.53	10.02	19.87						3д	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	<u>63.67</u>	<u>6.00</u>	<u>22.81</u>	105 (3)	6.25, κ	1.83, д	7.89	8.16	63.48	5.85	22.23	3е	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.10</u>	<u>6.49</u>	<u>20.92</u>	140 (1)	6.21, κ	1.86, д	7.92	8.15	65.01	6.45	20.66	3ф	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.20</u>	<u>6.58</u>	<u>20.20</u>	146 (2)	6.26, κ	1.85, д	7.93	8.19	65.01	6.45	20.66	3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12	60.26	5.97	19.16	3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																			
3д	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	<u>63.67</u>	<u>6.00</u>	<u>22.81</u>	105 (3)	6.25, κ	1.83, д	7.89	8.16																																																																																																																																																																		
		63.48	5.85	22.23						3е	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.10</u>	<u>6.49</u>	<u>20.92</u>	140 (1)	6.21, κ	1.86, д	7.92	8.15	65.01	6.45	20.66	3ф	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.20</u>	<u>6.58</u>	<u>20.20</u>	146 (2)	6.26, κ	1.85, д	7.93	8.19	65.01	6.45	20.66	3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12	60.26	5.97	19.16	3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																
3е	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.10</u>	<u>6.49</u>	<u>20.92</u>	140 (1)	6.21, κ	1.86, д	7.92	8.15																																																																																																																																																																		
		65.01	6.45	20.66						3ф	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.20</u>	<u>6.58</u>	<u>20.20</u>	146 (2)	6.26, κ	1.85, д	7.93	8.19	65.01	6.45	20.66	3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12	60.26	5.97	19.16	3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																													
3ф	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	<u>65.20</u>	<u>6.58</u>	<u>20.20</u>	146 (2)	6.26, κ	1.85, д	7.93	8.19																																																																																																																																																																		
		65.01	6.45	20.66						3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12	60.26	5.97	19.16	3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																										
3г	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.90</u>	<u>6.15</u>	<u>18.95</u>	175 (2)	6.13, κ	1.91, д	7.94	8.12																																																																																																																																																																		
		60.26	5.97	19.16						3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18	60.26	5.97	19.16	3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																							
3h	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>60.20</u>	<u>6.31</u>	<u>19.50</u>	140 (2)	6.28, κ	1.88, д	7.93	8.18																																																																																																																																																																		
		60.26	5.97	19.16						3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19	44.80	3.76	15.66	3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																																				
3и	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O	<u>44.92</u>	<u>3.70</u>	<u>15.18</u>	175 (2)	6.25, κ	1.91, д	7.94	8.19																																																																																																																																																																		
		44.80	3.76	15.66						3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21	53.71	4.50	18.78	3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																																																	
3j	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O	<u>54.15</u>	<u>4.55</u>	<u>18.53</u>	154 (1)	6.27, κ	1.86, д	7.93	8.21																																																																																																																																																																		
		53.71	4.50	18.78						3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22	46.45	5.84	27.07	5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																																																														
3k	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	<u>46.20</u>	<u>5.44</u>	<u>26.96</u>	83 (3)	6.80, κ	1.80, д	7.88	8.22																																																																																																																																																																		
		46.45	5.84	27.07						5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14	49.18	4.95	45.86	5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																																																																											
5а	C ₅ H ₆ N ₄	<u>49.60</u>	<u>5.08</u>	<u>45.50</u>	132 (1)	4.38, τ	2.91, τ	7.91	8.14																																																																																																																																																																		
		49.18	4.95	45.86						5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40	42.56	4.99	29.76	5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																																																																																								
5б	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	<u>42.80</u>	<u>5.16</u>	<u>30.02</u>	178-179	4.38, τ	2.81, τ	7.93	8.40																																																																																																																																																																		
		42.56	4.99	29.76						5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09	66.96	6.08	19.51																																																																																																																																																					
5с	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	<u>66.80</u>	<u>5.95</u>	<u>19.17</u>	163 (2)	5.90, м		7.87	8.09																																																																																																																																																																		
		66.96	6.08	19.51																																																																																																																																																																							

* Сигналы протонов для соединений 5а-с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Bruker WP-200 SY (200 МГц) в растворе CDCl_3 ; внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на газовом хромато-масс-спектрометре LKB 2091, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, прямой ввод образца. Исходные 1,2,4-триазол **1**, винилацетат, акрилонитрил, акриловая кислота и 4-фенил-3-бутен-2-он – товарные продукты. Алкил- и арилвиниловые эфиры синтезированы по методикам, описанным в [15] и [13] соответственно.

Присоединение 1,2,4-триазола 1 к алкенам 2 и 4 (общая методика). А (табл. 1, опыты 1, 3, 6–14, 16). Смесь 20 ммоль триазола **1** и 26 ммоль алкена **2a–k**, **4a,c** нагревают в запаянной ампуле. После охлаждения непрореагировавший триазол **1** отфильтровывают, фильтрат фракционируют в вакууме, возвращают непрореагировавший алкен и получают аддукты **3a–k**, **5a,c**. Масс-спектр, m/z : 155 $[\text{M}]^+$ (**3a**); 203 $[\text{M}]^+$ (**3e,f**); 268 $[\text{M}]^+$ (**3i**); 223 $[\text{M}]^+$ (**3j**).

Б (табл. 1, опыты 2, 4, 5). Смесь 20 ммоль триазола **1** и 60 ммоль алкилвинилового эфира **2a–c** нагревают в стальном вращающемся автоклаве объемом 0.25 л при 120 °С в течение 5 ч. Полученную гомогенную реакционную смесь перегоняют в вакууме, возвращают избыток алкена и получают аддукты **3a–c**.

1-(1Н-1,2,4-Триазол-1-ил)пропановая кислота (5b) (табл. 1, опыт 15). Смесь 1.38 г (20 ммоль) триазола **1** и 3.66 г (26 ммоль) акриловой кислоты нагревают (120 °С) при перемешивании в течение 4 ч. Образовавшийся сплав растворяют в небольшом количестве горячей воды. При охлаждении выпадает белый кристаллический осадок аддукта **5b**. Т. пл. 178–179 °С (т. пл. 175–178 °С [11]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. R. Katritzky, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 1501 (1999).
2. H. Wamhoff, *Comp. Heterocycl. Chem.*, **5**, 4 (1984).
3. Y. Yang, L. Wenshuo, S. Yannian, *Chemistry* (Huaxue tongbao), No. 10, 6 (1996); *РЖХим*, 40397 (1998).
4. K. Tomoyuki, I. Takashi, T. Akihiro, H. Hiroshi, M. Yoshihiro, H. Ryogo, O. Kenji, I. Katsumi, *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 12, 1935 (2000).
5. И. В. Машевская, Л. В. Анискина, Ю. Б. Вихарев, В. А. Сафин, С. В. Кольцова, А. Н. Масливец, *Хим.-фарм. журн.*, **35**, № 1, 11 (2001).
6. M. Butters, J. Ebbs, S. Green, J. MacRae, M. Morland, C. Murtiashaw, A. Pettman, *Org. Process Res. Dev.*, **5**, 28 (2001).
7. Заявка Франции № 2802530, 1999; *РЖХим*, 10133П (2002).
8. Заявка Германии № 19941650, 1999; *РЖХим*, 1Н83П (2002).
9. J. Stetter, F. Lied, *Angew. Chemie, Int. Ed.*, **39**, 1725 (2000).
10. А. М. Белоусов, Г. А. Гареев, Л. П. Кириллова, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **16**, 2622 (1980).
11. R. H. Wiley, N. R. Smith, D. M. Johnson, J. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 19, 2572 (1955).
12. R. H. Wiley, N. R. Smith, D. M. Johnson, J. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 19, 4933 (1954).
13. Б. И. Михантьев, В. Б. Михантьев, В. Л. Лапенко, В. К. Воинова, *Некоторые винильные мономеры*, Изд-во Воронеж. ун-та, Воронеж, 1970, 197.
14. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, **8**, 437.
15. М. Ф. Шостаковский, *Простые виниловые эфиры*, Изд-во АН СССР, Москва, 1952.

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: parshina@iriioch.irk.ru

Поступило в редакцию 31.05.2002

^aИркутский государственный университет,
Иркутск 664000, Россия
e-mail: tim@chem.isu.ru