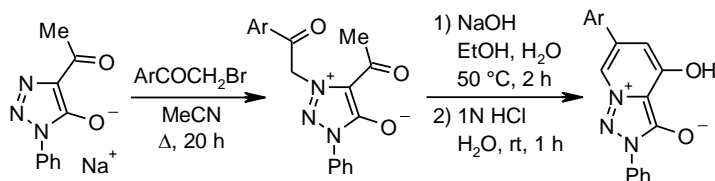


Синтез 1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-ий-3-олатов

Инна С. Хажиева¹, Павел М. Дёмкин¹, Юлия И. Нейн¹,
Татьяна В. Глухарева¹, Юрий Ю. Моржерин^{1*}

¹ Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: yu.yu.morzherin@urfu.ru

Поступило 9.12.2014
Принято 5.02.2015



Показано, что алкилирование 4-ацетил-1-фенил-1,2,3-триазол-5-олата натрия α -бромацетофенонами протекает по положению 3 гетероцикла с образованием 1,2,3-триазол-3-ий-5-олатов. Внутримолекулярная кротоновая конденсация последних приводит к образованию 1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-ий-3-олатов.

Ключевые слова: азолы, пиридины, 1,2,3-триазол-3-ий-5-олаты, 1,2,3-триазолы, алкилирование, гетероциклизация, конденсированные гетероциклы, кротоновая конденсация, мезоионные гетероциклы.

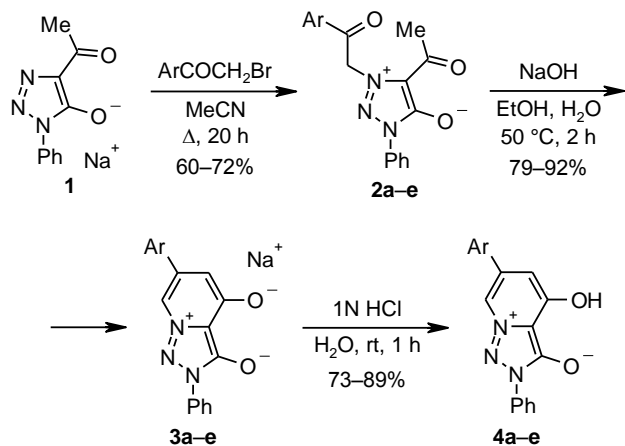
Мезоионные 1,2,3-триазолий-5-олаты, а особенно их конденсированные аналоги, являются малоизученным классом гетероциклических соединений.¹ В то же время известно, что они проявляют различные виды биологической активности: гербицидную,^{2,3} противоопухолевую⁴ и др.^{5–6} Существует два основных подхода к синтезу конденсированных мезоионных 1,2,3-триазолий-5-олатов: внутримолекулярное ацилирование триазенов, полученных азосочетанием циклических α -аминокислот с солями диазония ароматического или гетероциклического ряда,^{1,2,7–10} или внутримолекулярная конденсация мезоионных 1,2,3-три-

азолов, содержащих в положениях 3 и 4 цикла соответствующие заместители.^{6,11–13}

Второй подход был использован нами для синтеза новой гетероциклической системы – 1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-ий-3-олатов. Реакцией 4-ацетил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-5-олата натрия¹⁴ (**1**) с α -бромацетофенонами были синтезированы 1,2,3-триазол-3-ий-5-олаты **2a–e** (схема 1). Данные рентгеноструктурного анализа для соединения **2a** (рис. 1) подтверждают протекание алкилирования по положению 3 триазольного цикла.

Триазолий-5-олаты **2a–e** претерпевают внутримолекулярную кротоновую конденсацию в водно-спир-

Схема 1



a Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeC₆H₄, **c** Ar = 4-MeOC₆H₄,
d Ar = 4-EtOC₆H₄, **e** Ar = 4-ClC₆H₄

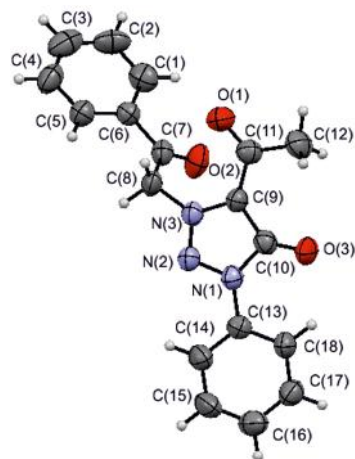


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

товом растворе NaOH. В результате данной реакции были синтезированы натриевые соли триазолопиридинийолатов **3a–e**. При подкислении водной суспензии последних были получены триазолопиридинийолаты **4a–e**.

Следует отметить, что триазолопиридинийолаты **4a–e**, а особенно их натриевые соли **3a–e**, быстро разлагаются при выдерживании в растворе ДМСО или ДМФА.

Таким образом, в данной работе нами предложен удобный метод синтеза 4-гидрокси-1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-ий-3-олатов и их натриевых солей.

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Bruker Alpha (НПВО, ZnSe). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance II (400 и 100 МГц соответственно) в ДМФА-*d*₇ (спектр ЯМР ^{13}C соединения **3a**) и в ДМСО-*d*₆ (остальные спектры ЯМР), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS QP-2010 Plus (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе PE 2400 Series II. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP3 и не исправлены. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений проведен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент EtOH–CHCl₃, 1:9, проявление УФ светом.

3-(2-Арил-2-оксоэтил)-4-ацетил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-3-ий-5-олаты 2a–e (общая методика). К раствору 500 мг (2.2 ммоль) 4-ацетил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-5-олат натрия (**1**) в 15 мл абс. MeCN добавляют 2.2 ммоль соответствующего α -бромацетофенона. Смесь кипятят в течение 20 ч, охлаждают, растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток перекристаллизовывают из смеси H₂O–EtOH, 3:1.

4-Ацетил-3-(2-оксо-2-фенилэтил)-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-3-ий-5-олат (2a). Выход 460 мг (65%), порошок песочного цвета, т. пл. 115–117 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 687, 767, 1142, 1231, 1318, 1342, 1359, 1394, 1410, 1460, 1638, 1674 (C=O), 1705 (C=O), 2919–3036 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.44 (3H, с, CH₃); 6.35 (2H, с, CH₂); 7.53 (1H, д. д. д, *J* = 7.5, *J* = 7.4, *J* = 1.9, Н Ph); 7.61–7.66 (4H, м, Н Ph); 7.78 (1H, д. д. д, *J* = 7.4, *J* = 7.7, *J* = 1.2, Н Ph); 7.95 (2H, уш. д, *J* = 7.4, Н Ph); 8.09 (2H, уш. д, *J* = 7.2, Н Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.8 (CH₃); 61.1 (CH₂); 116.6, 121.9, 128.8, 129.3, 129.5, 130.0, 134.5, 134.9, 135.1 (С Ar); 156.8 (С-5 триазол); 185.9 (C=O); 190.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322 [M+H]⁺ (4), 321 [M]⁺ (16), 146 (16), 119 (12), 105 (75), 91 (15), 77 (100), 51 (23), 43 (45). Найдено, %: С 67.14; Н 4.47; N 12.96. C₁₈H₁₅N₃O₃. Вычислено, %: С 67.28; Н 4.71; N 13.08.

4-Ацетил-3-[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-3-ий-5-олат (2b). Выход 500 мг (68%), светло-желтый порошок, т. пл. 134–135 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 665, 756, 971, 1136, 1229, 1309, 1402, 1457, 1593, 1639, 1673 (C=O), 1699 (C=O), 2925–3087 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.43 (3H, с, CH₃); 2.44 (3H, с, CH₃); 6.30 (2H, с, CH₂); 7.44 (2H, д, *J* = 8.0, Н Ar); 7.52 (1H, д. д, *J* = 7.4, *J* = 7.5, Н Ph); 7.63 (2H, д. д, *J* = 7.5, *J* = 8.1, Н Ph); 7.94–7.99 (4H, м, Н Ar, Н Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.8 (CH₃); 27.9 (CH₃);

61.0 (CH₂); 116.7, 121.9, 128.9, 129.2, 130.0 (2С), 132.0, 135.1, 145.5 (С Ar); 156.8 (С-5 триазол); 185.9 (C=O); 190.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 [M+H]⁺ (3), 335 [M]⁺ (15), 160 (7), 133 (7), 119 (100), 105 (18), 91 (29), 77 (60), 65 (12), 51 (13), 43 (34). Найдено, %: С 67.96; Н 5.17; N 12.44. C₁₉H₁₇N₃O₃. Вычислено, %: С 68.05; Н 5.11; N 12.53.

4-Ацетил-3-[2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтил]-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-3-ий-5-олат (2c). Выход 479 мг (62%), желто-коричневые кристаллы, т. пл. 164–165 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 762, 832, 964, 1025, 1174, 1234, 1394, 1460, 1573, 1597, 1644, 1674 (C=O), 1693 (C=O), 2915–3085 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH₃); 3.87 (3H, с, OCH₃); 6.25 (2H, с, CH₂); 7.12 (2H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 7.49 (1H, д. д, *J* = 7.5, *J* = 7.4, Н Ph); 7.60 (2H, д. д, *J* = 7.5, *J* = 8.1, Н Ph); 7.93 (2H, д, *J* = 7.5, Н Ph); 8.03 (2H, д, *J* = 8.9, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.8 (CH₃); 56.2 (OCH₃); 60.8 (CH₂); 114.8, 116.7, 121.8, 127.3, 129.2, 130.0, 131.2, 135.1, 156.8 (С Ar); 164.6 (С-5 триазол); 185.9 (C=O); 188.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 352 [M+H]⁺ (2), 351 [M]⁺ (11), 136 (9), 135 (100), 121 (12), 107 (6), 92 (7), 78 (6), 77 (50), 51 (9), 43 (21). Найдено, %: С 64.58; Н 5.05; N 12.11. C₁₉H₁₇N₃O₄. Вычислено, %: С 64.95; Н 4.88; N 11.96.

4-Ацетил-3-[2-оксо-2-(4-этоксифенил)этил]-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-3-ий-5-олат (2d). Выход 485 мг (60%), светло-желтый порошок, т. пл. 169–170 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 602, 667, 761, 838, 968, 1139, 1173, 1237, 1392, 1459, 1560, 1573, 1644, 1672 (C=O), 1695 (C=O), 2887–3176 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.38 (3H, т, *J* = 7.0, OCH₂CH₃); 2.43 (3H, с, COCH₃); 4.18 (2H, к, *J* = 7.0, OCH₂CH₃); 6.28 (2H, с, CH₂COAr); 7.13 (2H, д, *J* = 8.9, Н Ar); 7.52 (1H, д. д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.63 (2H, д. д, *J* = 7.4, *J* = 7.6, Н Ph); 7.94 (2H, д, *J* = 7.6, Н Ph); 8.04 (2H, д, *J* = 8.9, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.9 (CH₃); 27.8 (CH₃); 60.8 (CH₂); 64.3 (OCH₂); 115.1, 116.7, 121.9, 127.1, 129.2, 130.0, 131.2, 135.1, 156.8 (С Ar); 163.9 (С-5 триазол); 185.9 (C=O); 188.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366 [M+H]⁺ (3), 365 [M]⁺ (14), 150 (10), 149 (100), 135 (5), 121 (42), 107 (14), 93 (11), 77 (51), 65 (11), 51 (9), 43 (27). Найдено, %: С 65.70; Н 5.13; N 11.42. C₂₀H₁₉N₃O₄. Вычислено, %: С 65.74; Н 5.24; N 11.50.

4-Ацетил-3-[2-оксо-2-(4-хлорфенил)этил]-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-3-ий-5-олат (2e). Выход 564 мг (72%), желтые кристаллы, т. пл. 128–129 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 759, 833, 1095, 1139, 1228, 1354, 1391, 1401, 1460, 1632, 1680 (C=O), 1701 (C=O), 2951–3066 (CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.44 (3H, с, CH₃); 6.31 (2H, с, CH₂); 7.53 (1H, д. д, *J* = 7.4, *J* = 7.5, Н Ph); 7.63 (2H, д. д, *J* = 7.0, *J* = 8.1, Н Ph); 7.71 (2H, д, *J* = 8.6, Н Ar); 7.95 (2H, д, *J* = 7.7, Н Ph); 8.10 (2H, д, *J* = 8.6, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.8 (CH₃); 61.0 (CH₂); 116.5, 121.9, 129.3, 129.6, 130.1, 130.7, 133.3, 135.0, 139.8, 156.8 (С Ar); 185.9 (C=O); 189.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358 [M(³⁷Cl)+H]⁺ (3), 357 [M(³⁷Cl)]⁺ (12), 356 [M(³⁵Cl)+H]⁺ (8), 355 [M(³⁵Cl)]⁺ (35), 182 (5), 180 (15), 141 (20), 139 (64), 125 (10), 113 (5), 111 (16), 105 (22), 77 (100), 51 (14), 43 (50). Найдено, %: С 60.35; Н 3.86; N 11.64. C₁₈H₁₄ClN₃O₃. Вычислено, %: С 60.77; Н 3.97; N 11.81.

2,6-Диарил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3,4-бис(олаты) натрия 3a–e (общая методика). К раствору 1.2 ммоль соединения **2a–e** в 15 мл EtOH добавляют 70 мг (1.8 ммоль) NaOH, растворенного в минимальном количестве H₂O. Реакционную смесь нагревают при 50 °С в течение 2 ч, при этом наблюдается выпадение осадка. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

2,6-Дифенил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3,4-бис(олат) натрия (3a). Выход 330 мг (84%), желтый порошок, т. пл. >320 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 690, 744, 830, 927, 1167, 1231, 1360, 1408, 1488, 1526, 1587, 1632, 3062–3600 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 6.02 (1H, с, Н-5); 7.23 (1H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.31–7.44 (5H, м, Н Ph); 7.49 (1H, с, Н-7); 7.57 (2H, д, *J* = 7.2, Н Ph); 8.13 (2H, д, *J* = 8.3, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 102.9; 118.3; 120.2; 126.0; 127.1; 128.2; 129.0 (2C); 137.7; 139.0; 139.5; 154.4; 162.5; 166.6. Найдено, %: С 66.24; Н 3.68; N 13.02. C₁₈H₁₂N₃NaO₂. Вычислено, %: С 66.46; Н 3.72; N 12.92.

6-(4-Метилфенил)-2-фенил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3,4-бис(олат) натрия (3b). Выход 370 мг (92%), желтый порошок, т. пл. >320 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 690, 753, 820, 927, 1169, 1234, 1313, 1359, 1399, 1417, 1489, 1538, 1587, 1633, 3209–3496 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, CH₃); 5.89 (1H, с, Н-5); 7.25 (2H, д, *J* = 7.9, Н Ph); 7.30 (1H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.48–7.58 (5H, м, Н-7, Н Ar, Н Ph); 8.12 (2H, д, *J* = 8.7, Н Ar). Найдено, %: С 66.97; Н 4.28; N 12.49. C₁₉H₁₄N₃NaO₂. Вычислено, %: С 67.25; Н 4.16; N 12.38.

6-(4-Метоксифенил)-2-фенил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3,4-бис(олат) натрия (3c). Выход 337 мг (79%), желтый порошок, т. пл. >320 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 752, 826, 929, 1049, 1227, 1252, 1290, 1398, 1426, 1489, 1516, 1627, 3106–3350 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.80 (3H, с, OCH₃); 5.87 (1H, с, Н-5); 6.99 (2H, д, *J* = 8.7, Н Ar); 7.29 (1H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.50 (2H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.8, Н Ph); 7.53 (1H, с, Н-7); 7.59 (2H, д, *J* = 8.7, Н Ar); 8.12 (2H, д, *J* = 7.8, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 55.1 (OCH₃); 99.5; 104.0; 114.1; 117.6; 119.6; 125.6; 127.7; 128.9; 130.5; 136.8; 138.4; 153.7; 159.3; 167.2. Найдено, %: С 63.95; Н 3.80; N 11.68. C₁₉H₁₄N₃NaO₃. Вычислено, %: С 64.23; Н 3.97; N 11.83.

2-Фенил-6-(4-этоксифенил)-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3,4-бис(олат) натрия (3d). Выход 375 мг (85%), ярко-желтый порошок, т. пл. >320 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 752, 825, 926, 1048, 1226, 1253, 1359, 1398, 1426, 1488, 1515, 1587, 1608, 1633, 3228–3385 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 6.9, OCH₂CH₃); 4.06 (2H, к, *J* = 6.9, OCH₂CH₃); 5.93 (1H, с, Н-5); 6.96 (2H, д, *J* = 8.6, Н Ar); 7.29 (1H, д, *J* = 7.3, *J* = 7.3, Н Ph); 7.51 (2H, д, *J* = 7.3, *J* = 7.9, Н Ph); 7.54 (1H, с, Н-7); 7.57 (2H, д, *J* = 8.6, Н Ar); 8.12 (2H, д, *J* = 7.9, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.1 (CH₃); 63.7 (CH₂); 100.9; 104.5; 115.2; 118.1; 120.2; 126.1; 128.2; 129.3; 130.9; 137.4; 139.0; 154.2; 159.1; 167.6. Найдено, %: С 64.94; Н 4.80; N 11.15. C₂₀H₁₆N₃NaO₃. Вычислено, %: С 65.04; Н 4.37; N 11.38.

2-Фенил-6-(4-хлорфенил)-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3,4-бис(олат) натрия (3e). Выход 392 мг

(91%), темно-желтый порошок, т. пл. >320 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 754, 816, 927, 1359, 1393, 1416, 1489, 1537, 1586, 1633, 3022–3472 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 5.98 (1H, уш. с, Н-5); 7.30 (1H, д, *J* = 7.2, *J* = 7.3, Н Ph); 7.45–7.51 (4H, м, Н Ar); 7.65 (1H, с, Н-7); 7.68 (2H, д, *J* = 7.2, Н Ph); 8.09 (2H, д, *J* = 7.7, Н Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 99.5; 114.7; 120.2; 126.7; 128.6; 128.7; 129.0; 129.1; 133.5; 135.2; 135.3; 136.0; 139.0; 136.2. Найдено, %: С 60.18; Н 3.20; N 11.46. C₁₈H₁₁ClN₃NaO₂. Вычислено, %: С 60.10; Н 3.08; N 11.68.

2,6-Диарил-4-гидрокси-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3-олаты 4a–e (общая методика). Суспензию 0.74 ммоль соли **3a–e** в 20 мл H₂O подкисляют 1 н. HCl до pH 1–3. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

4-Гидрокси-2,6-дифенил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3-олат (4a). Выход 185 мг (82%), желтый порошок, т. пл. 240–242 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 689, 751, 831, 924, 1157, 1315, 1364, 1414, 1489, 1550, 1593, 1643, 2546–3062 (CH, OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 6.52 (1H, д, *J* = 1.0, Н-5); 7.38 (1H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.45–7.58 (5H, м, Н Ph); 7.72 (2H, д, *J* = 6.9, Н Ph); 8.08 (2H, д, *J* = 7.6, Н Ph); 8.42 (1H, д, *J* = 1.0, Н-7); 11.31 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 100.0; 101.4; 112.9; 113.6; 120.9; 127.4; 129.6; 129.7 (2C); 136.1; 136.7; 137.1; 151.5; 154.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 304 [M+H]⁺ (5), 303 [M]⁺ (24), 198 (52), 170 (44), 142 (22), 140 (8), 116 (22), 115 (100), 105 (8), 89 (6), 77 (84), 63 (5), 51 (30). Найдено, %: С 70.99; Н 4.31; N 13.47. C₁₈H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: С 71.28; Н 4.32; N 13.85.

4-Гидрокси-6-(4-метилфенил)-2-фенил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3-олат (4b). Выход 209 мг (89%), порошок песочного цвета, т. пл. 252–253 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 688, 755, 790, 830, 1155, 1174, 1231, 1248, 1309, 1406, 1426, 1489, 1519, 1555, 1606, 1633, 2623–3062 (CH, OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, CH₃); 6.52 (1H, д, *J* = 0.7, Н-5); 7.33 (2H, д, *J* = 8.0, Н Ar); 7.39 (1H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.56 (2H, д, *J* = 8.2, *J* = 7.7, Н Ph); 7.61 (2H, д, *J* = 8.1, Н Ar); 8.09 (2H, д, *J* = 7.7, Н Ph); 8.39 (1H, д, *J* = 0.7, Н-7); 11.28 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.2 (CH₃); 101.4; 112.5; 113.5; 120.8; 127.2; 127.4; 129.6; 130.2; 133.2; 136.7; 137.0; 139.2; 151.5; 154.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 319 [M+2H]⁺ (1), 318 [M+H]⁺ (10), 317 [M]⁺ (44), 212 (91), 184 (59), 156 (34), 140 (10), 129 (98), 115 (20), 105 (7), 91 (6), 77 (100), 65 (6), 51 (30). Найдено, %: С 71.87; Н 4.40; N 13.12. C₁₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С 71.91; Н 4.76; N 13.24.

4-Гидрокси-6-(4-метоксифенил)-2-фенил-2H-1,2,3-триазоло[1,5-a]пиридин-8-ий-3-олат (4c). Выход 190 мг (77%), желтый порошок, т. пл. 247–248 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 754, 925, 1120, 1405, 1427, 1490, 1520, 1555, 1635, 2649–3061 (CH, OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.81 (3H, с, OCH₃); 6.50 (1H, д, *J* = 1.0, Н-5); 7.07 (2H, д, *J* = 8.8, Н Ar); 7.38 (1H, д, *J* = 7.4, *J* = 7.4, Н Ph); 7.55 (2H, д, *J* = 8.3, *J* = 7.6, Н Ph); 7.61 (2H, д, *J* = 8.7, Н Ar); 8.08 (2H, д, *J* = 7.6, Н Ph); 8.37 (1H, д, *J* = 1.0, Н-7); 11.23 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 55.8 (OCH₃); 101.4; 101.2; 112.1; 113.4; 115.1;

120.8; 127.3; 128.2; 128.7; 129.7; 136.7; 151.5; 154.7; 160.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 $[M+H]^+$ (4), 333 $[M]^+$ (21), 288 (48), 200 (30), 185 (8), 172 (12), 169 (4), 157 (4), 146 (11), 145 (36), 140 (6), 131 (10), 115 (15), 102 (13), 77 (100), 63 (5), 51 (33). Найдено, %: C 68.38; H 4.22; N 12.39. $C_{19}H_{15}N_3O_3$. Вычислено, %: C 68.46; H 4.54; N 12.61.

4-Гидрокси-2-фенил-6-(4-этоксифенил)-2H-1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-ий-3-олат (4d). Выход 188 мг (73%), темно-желтый порошок, т. пл. 250–251 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 753, 823, 922, 1044, 1153, 1180, 1228, 1252, 1406, 1487, 1518, 1556, 1606, 1625, 2631–3044 (CH, OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.36 (3H, т, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 4.09 (2H, к, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 6.49 (1H, с, H-5); 7.05 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.38 (1H, д, д, $J = 7.4$, $J = 7.4$, H Ph); 7.56 (2H, д, д, $J = 7.4$, $J = 7.8$, H Ph); 7.65 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 8.09 (2H, д, $J = 7.8$, H Ph); 8.39 (1H, с, H-7); 10.00–12.00 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.1 (CH₃); 63.7 (CH₂); 100.0; 101.3; 111.6; 115.5; 120.7; 127.3; 128.1; 128.6; 129.6; 136.7; 136.8; 140.2; 151.6; 159.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 349 $[M+2H]^+$ (2), 348 $[M+H]^+$ (11), 347 $[M]^+$ (45), 243 (16), 242 (100), 215 (7), 214 (49), 186 (22), 159 (16), 158 (28), 140 (6), 132 (18), 131 (58), 130 (10), 115 (6), 105 (8), 103 (22), 102 (9), 78 (8), 77 (98), 76 (5), 51 (22). Найдено, %: C 68.69; H 4.64; N 11.89. $C_{20}H_{17}N_3O_3$. Вычислено, %: C 69.15; H 4.93; N 12.10.

4-Гидрокси-2-фенил-6-(4-хлорфенил)-2H-1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-ий-3-олат (4e). Выход 192 мг (77%), порошок песочного цвета, т. пл. 252–253 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 754, 830, 925, 1092, 1161, 1316, 1391, 1427, 1489, 1545, 1594, 1636, 2650–3069 (CH, OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.53 (1H, с, H-5); 7.39 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 7.4$, H Ar); 7.53–7.59 (4H, м, H Ar); 7.74 (2H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.08 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.44 (2H, д, $J = 0.7$, H-7); 10.00–12.50 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 101.2; 113.0; 113.7; 120.9; 120.7; 127.4; 129.2; 129.6; 129.7; 134.4; 135.0; 135.8; 136.6; 151.5; 154.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 $[M(^{37}\text{Cl})]^+$ (9), 338 $[M(^{35}\text{Cl})+H]^+$ (7), 337 $[M(^{35}\text{Cl})]^+$ (32), 234 (26), 232 (75), 206 (149), 204 (45), 176 (14), 169 (12), 151 (9), 149 (40), 140 (25), 114 (11), 105 (9), 78 (10), 77 (100), 63 (6), 52 (11), 51 (37), 50 (10), 39 (29). Найдено, %: C 63.87; H 3.66; N 12.28. $C_{18}H_{12}ClN_3O_2$. Вычислено, %: C 64.01; H 3.58; N 12.44.

Рентгеноструктурный анализ соединения 2a проведен на автоматическом четырехкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование). Для анализа соединения 2a ($C_{18}H_{15}N_3O_3$, M 321.33) использован желтый призматический кристалл размером 0.4 × 0.3 × 0.25 мм. При 295(2) К кристалл ромбический; пространственная группа $P2_12_1$; параметры элементарной ячейки: a 8.0484(12), b 8.1876(8), c 23.784(3) Å; Z 4; $d_{\text{выч}}$ 1.362 г/см³; μ 0.095 мм⁻¹. В интервале углов $2.63 < \theta < 26.37^\circ$ собрано 8547 отражений, из них независимых 3064 (R_{int} 0.0688), в том числе 1812 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Поправка на поглощение не вводилась. Структура расшифрована и уточ-

нена с использованием пакета программ SHELX¹⁵ в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездник" в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения структуры: R_1 0.0414, wR_2 0.0761 (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.0784, wR_2 0.0811 (по всем отражениям) при факторе добротности S 1.001. Пики максимума/минимума остаточной электронной плотности 0.131/–0.195 e^{-3} . Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1030491).

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 4.560.2014-К и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00137).

Авторы выражают благодарность Лаборатории комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов ЦКП УрФУ за регистрацию спектров ЯМР полученных соединений.

Список литературы

- Petronilho, A.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6499.
- Abu-el-Haj, M. J.; McFarland, J. W. US Patent 3933843; *Chem. Abstr.* **1976**, 84, 121847.
- Abu-el-Haj, M. J.; McFarland, J. W. US Patent 3939174; *Chem. Abstr.* **1976**, 84, 164788.
- Wall, R. J.; Bell, D. R.; Bazzi, R.; Fernandes, A.; Rose, M.; Rowlands, J. C.; Mellor I. R. *Toxicology* **2012**, 302, 140.
- Wamhoff, H. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Rees, C., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1984, vol. 5, p. 350.
- Blume, F.; Franke, W.; Arndt, F.; Rees, R. US Patent 4859230.
- Abbott, P. A.; Bonnert, R. V.; Caffrey, M. V.; Cage, P. A.; Cooke, A. J.; Donald, D. K.; Furber, M.; Hill, S.; Withnall, J. *Tetrahedron* **2002**, 58, 3185.
- Bocian, W.; Wiench, J.; Stefaniak, L.; Webb, G. A. *Magn. Reson. Chem.* **1996**, 34, 453.
- Nein, Yu. I.; Pospelova, T. A.; Bakulev, V. A.; Morzherin, Yu. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 940. [Химия гетероцикл. соединений **2005**, 1107.]
- Nein, Yu. I.; Gladkova, S. V.; Pospelova, T. A.; Morzherin, Yu. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 1472. [Химия гетероцикл. соединений **2006**, 1714.]
- Nein, Yu. I.; Morzherin, Yu. Yu.; Rozin, Yu. A.; Bakulev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 1104. [Химия гетероцикл. соединений **2002**, 1302.]
- Nein, Yu. I.; Polyakova, A. Yu.; Morzherin, Yu. Yu.; Savel'eva, E. A.; Rozin, Yu. A.; Bakulev, V. A. *Russ. J. Org. Chem.*, **2004**, 40, 879. [Журн. орган. химии **2004**, 40, 917.]
- Nein, Yu. I.; Morzherin, Yu. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 1021. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1107.]
- Savini, L.; Massarelli, P.; Chiasserini, L.; Pellerano, C.; Bruni, G. *Farmaco* **1994**, 49, 633.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.