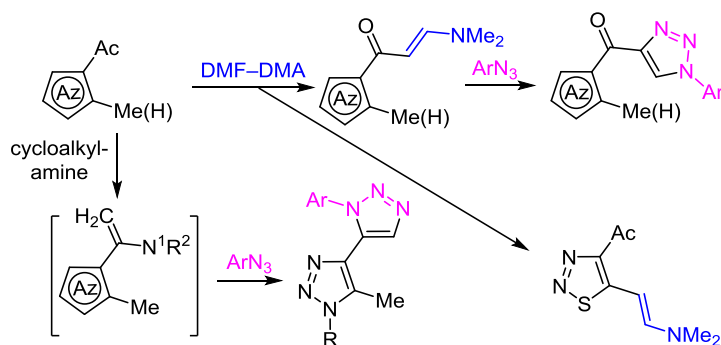


## Синтез β-азолил- и β-азолилкарбониленаминов и их реакции с ароматическими азидами

Юрий М. Шафран<sup>1</sup>, Татьяна В. Березкина<sup>1</sup>,  
Илья В. Ефимов<sup>1</sup>, Василий А. Бакулев<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: v.a.bakulev@urfu

Поступило 13.03.2019  
Принято 16.04.2019



Проведен синтез 4-ацетилзамещенных производных азолов (1,2,3-триазола, 1,2,3-тиадиазола и 1,2-оксазола). 4-Ацетил-1,2,3-триазолы в органокатализируемой реакции с ариламидами превращены в бис-1,2,3-триазолы с прямым сочленением циклов. Взаимодействие 4-ацетилов с ДМФА–ДМА приводит к образованию енаминов. Обнаружено, что в этой реакции ацетильная и метильная группы в 4-ацетил-5-метил-1,2,3-тиадиазоле конкурируют за роль реакционного центра. Полученные енамины в реакции с ариламидами формируют бисгетероциклы, сочлененные посредством карбонильной группы. Строение синтезированных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

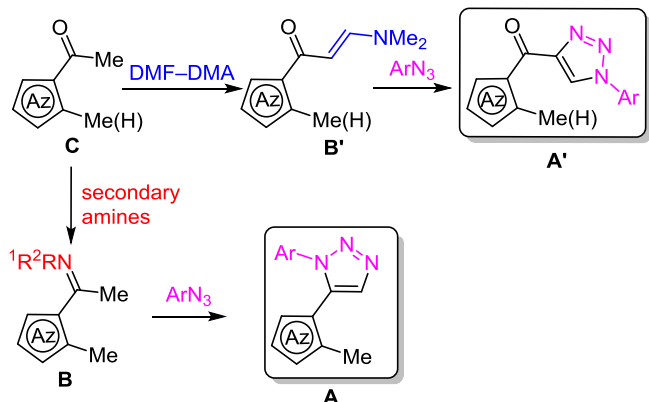
**Ключевые слова:** бистриазолы, енамины, енамины, 1,2-оксазолы, 1,2,3-тиадиазолы, 1,2,3-триазолы.

Линейно сочлененные полиазолы, содержащие гетероциклы (так называемые палочкообразные соединения), являются привлекательными объектами для медицинской химии,<sup>1</sup> органического синтеза,<sup>2</sup> химии материалов<sup>3</sup> и органической электроники.<sup>4</sup> В связи с этим синтез бисазолов на основе 1,2,3-триазола, 1,2,3-тиадиазола и 1,2-оксазола, сочлененных как простой связью, так и посредством карбонильной группы, является актуальной задачей. Наиболее популярный метод синтеза 1,2,3-триазолов реакциями ацетиленов с азидами<sup>5</sup> имеет ограниченное применение для синтеза азолилтриазолов в связи с малой доступностью азолил-ацетиленов. Напротив, получение намеченных соединений в реакции азидов со значительно более доступными енаминами является более перспективным.<sup>6</sup> К тому же соединения, содержащие азолилениламинный фрагмент, представляют самостоятельный интерес в плане поиска новых биологически активных веществ.<sup>7</sup> Учитывая все это, мы провели исследования, направленные на разработку препаративно-удобного метода

получения 3-азолилениламинов и изучение их реакций с ароматическими азидами.

Ранее нами было показано, что реакции β-азолилениламинов с ароматическими и алифатическими азидами представляют эффективный метод синтеза (1,2,3-триазолил-4-ил)-5-азолов (4–5-сочленение).<sup>8</sup> Поэтому для получения бисазолов, сочлененных по положению 4 азола и по положению 5 1,2,3-триазола как простой связью (структура **A**, схема 1), так и посредством карбонильной группы (структура **A'**), было запланировано использовать реакцию ароматических и алифатических азидов с α-азолилениламинами (структура **B**) и 3-азолилениламинами (структура **B'**). Следует отметить, что до настоящего исследования синтез α-азолилениламинов **B** и их реакции с азидами в литературе не были описаны, а бициклические ансамбли **A**, синтезированные другим методом (из 1,2,3-триазолилацетиленов), представлены единичными примерами.<sup>9</sup> Енамины **B** предполагалось синтезировать из вторичных аминов в реакции с ацетилазолами **C**.

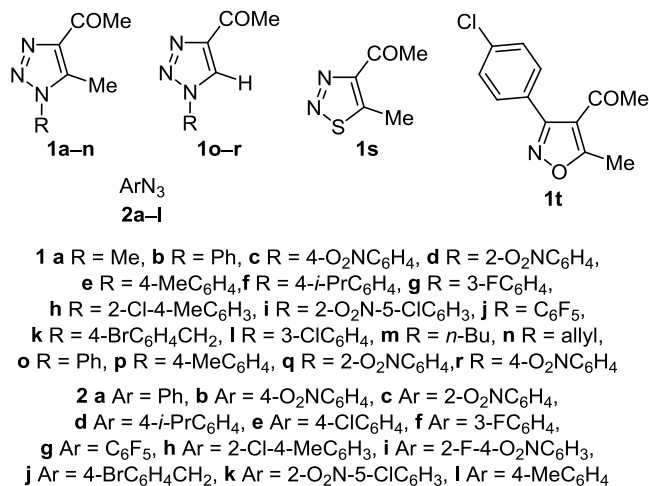
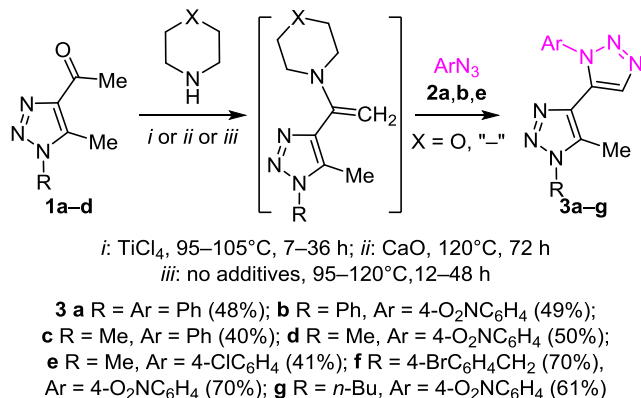
Схема 1. Планируемый синтез бисазолов А и А'



В качестве исходных соединений **C** в 1,2,3-триазольном ряду были выбраны 1-замещенные 4-ацетил-5-метил-1,2,3-триазолы **1a–n** и 4-ацетил-1,2,3-триазолы **1o–r**, а также 1,2,3-тиадиазол **1s** и 4-ацетил-1,2-оксазол **1t** (рис. 1).

С целью получения енаминов **B** мы обработали 4-ацетил-1,2,3-триазолы **1a,b** кипящими морфолином и пирролидином в различных условиях (в присутствии CaO или *p*-TsOH, без растворителя или в PhMe с его отгонкой) в течение нескольких часов. Однако во всех этих опытах исходные кетоны **1a,b** не вступали в реакции. Тем не менее мы добавили в исследуемые реакционные смеси арилазиды **2** в расчете на то, что даже минимальное количество енаминов **B**, находящиеся в равновесии с исходными кетонами **C**, будет связываться с ними с образованием бистриазолов **A**. Действительно, многочасовое кипячение кетонов **1a–d** и большого избытка арилазидов **2a,b,e** в различных комбинациях условий (в морфолине или пирролидине, без добавок или с добавлением CaO или TiCl<sub>4</sub>) привело к образованию целевых соединений **3a–g** с выходами 40–70% (схема 2).

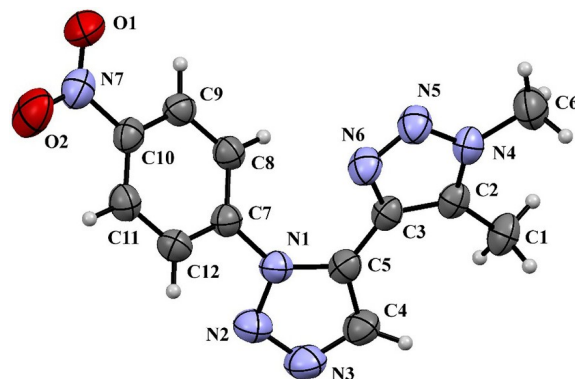
Структура соединений **3a–g** как бициклических ансамблей установлена методами спектроскопии ЯМР, а также рентгеноструктурным анализом кристаллов соединения **3d** (рис. 2).

Рисунок 1. Структуры исходных ацетилазолов **1a–t** и азидов **2a–l**.Схема 2. Синтез бистриазолов **3a–g** (структуры **A**)

Отметим, что получить аналогичные триазолы из кетонов 1,2,3-тиадиазольного (соединение **1s**) и изоксазольного (соединение **1t**) рядов нам не удалось. Таким образом, в результате генерирования неизвестных ранее 1-(1,2,3-триазол-4-ил)енаминов **B** и их последующей реакции с ароматическими азидами **2a,b,e** был разработан новый метод получения бициклических 1,2,3-триазолов, недоступных другими методами.

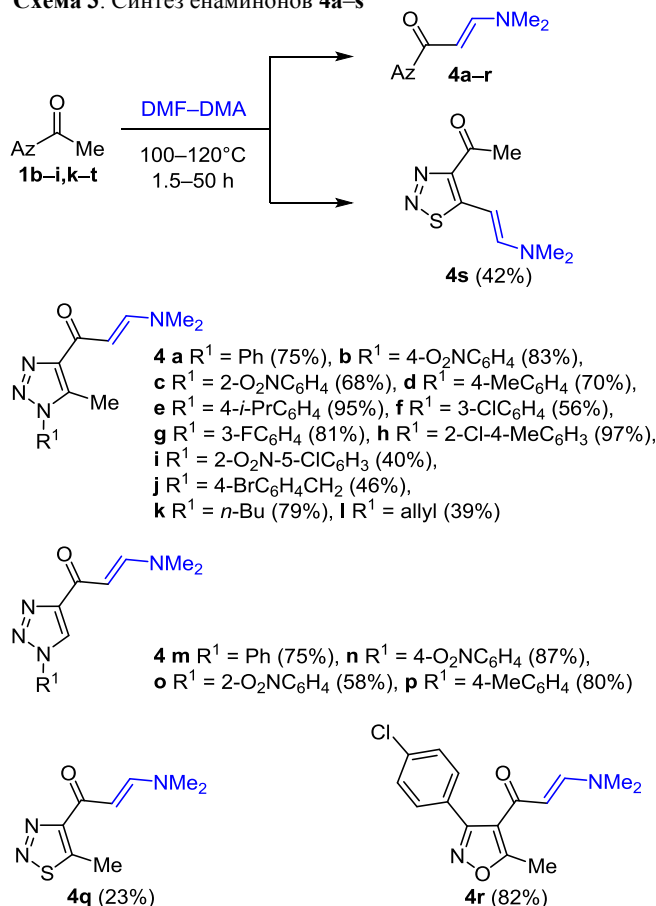
С целью синтеза альтернативных бисгетероциклических структур **A'**, содержащих связанные через карбонильную группу азольный фрагмент и триазольный цикл, мы провели исследования, направленные на усовершенствование методики получения енаминов **B'** и изучили их взаимодействие с азидами. Ранее для синтеза енаминов 1,2,3-триазольного ряда нами была использована реакция 5-метил-1,2,3-триазолов с реагентом Бредерера (1-*трет*-бутоксид-*N,N,N',N'*-тетраметилметандиамина) в среде высококипящих растворителей.<sup>8b</sup> Попытки получения соответствующих енаминов из 5-метил-1,2,3-триазолов с использованием значительно более дешевого диметил-ацеталя диметилформамида (ДМФА–ДМА) оказались безуспешными.<sup>8</sup>

Учитывая высокую стоимость реагента Бредерера, для синтеза енаминов мы повторно исследовали взаимодействие 5-метил-1,2,3-триазолов с ДМФА–ДМА в различных растворителях с добавками кислот Льюиса, а также различных оснований, включая

Рисунок 2. Молекулярная структура бистриазола **3d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

*N*-метилмидазол,<sup>8c</sup> а также в отсутствие растворителя. Приемлемые выходы енамиинов **4a–r** были достигнуты лишь при длительном нагревании кетонов **1b–i,k–t** в растворе ДМФА–ДМА без добавок при температуре 80–110 °С (схема 3). Оптимальная методика включает отгонку непрореагировавшего ДМФА–ДМА, который может быть использован повторно. Очистка образующихся продуктов проводилась в зависимости от растворимости в органических растворителях с помощью колоночной хроматографии или перекристаллизации из органических растворителей. Полученные азолиленамины **4a–r** представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Использованный метод позволил синтезировать широкий ряд енамиинов, содержащих в структуре различные азольные циклы. Учитывая перспективность использования 1,2,3-триазолиленаминов в органическом синтезе как уникальных строительных блоков, а также в медицинской химии для поиска новых веществ с биологической активностью, особый акцент был сделан на получении 1-арил-1,2,3-триазолиленаминов **4b–j,n–p** с широкой вариацией заместителей в фенильном цикле, а также 1-*n*-бутил- и 1-аллилтриазолов **4k,l**. В то же время в реакции пентафторпроизводного **1j** с ДМФА–ДМА получена смесь продуктов, препаративно разделить которую на компоненты не удалось. По данным ВЭЖХ/МСВР основными ее компонентами являются продукты замещения одного или двух атомов фтора в первоначально образующемся 1-(5-метил-1-(перфторфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил-1)проп-2-ен-1-оне на метоксигруппы под действием MeOH, высвобождающегося из ДМФА–ДМА в ходе синтеза. По-видимому, общий метод получения енамиинов в случае пентафторфенилсодержащего кетона непригоден из-за высокой подвижности атомов фтора в полифторированном фенильном цикле в основной среде ДМФА–ДМА.

Следует отметить, что в реакции как незамещенных по положению 5 4-ацетил-1,2,3-триазолов **1o–r**, так и 5-метил-4-ацетилазолов **1b–n**, а также 1,2-оксазола **1t**, содержащих наряду с 5-метильной 4-ацетильную группу, были получены индивидуальные соединения **4a–p,r** с участием лишь ацетильной группы. Альтернативная реакция с участием 5-метильной группы наблюдалась только в реакции с ДМФА–ДМА 1,2,3-тиадиазола **1s**, в которой наряду с енамиином **4q** образуется продукт с енаминным фрагментом в положении 5 – соединение **4s**. Место енаминного фрагмента в соединениях **4q,s** было определено на основании двумерных спектров ЯМР: <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC. Кроме того, был проведен РСА монокристаллов енамиина **4q**, который окончательно подтвердил строение обоих изомеров (рис. 3). Отметим, что, по данным РСА, енамиин **4q** существует в *E*-изомерной форме. Это согласуется с большой константой спин-спинового взаимодействия ( $J = 12.6$  Гц) между протонами алкеновой группы в его спектре ЯМР <sup>1</sup>H. Эта константа для енамиинов 1,2,3-триазольного и изоксазольного рядов **4q,r** настолько же

Схема 3. Синтез енамиинов **4a–s**

велика (12.3–12.6 Гц), что дает весомые основания полагать, что и они находятся в *E*-форме.

Мы заметили, что сигналы протонов 5-метильной и 4-ацетильной групп в спектре ЯМР <sup>1</sup>H исходного 1,2,3-тиадиазола **1s** практически эквивалентны и поэтому их отнесение невозможно. В то же время разница химических сдвигов сигналов протонов соответствующих метильных групп в серии 1,2,3-триазолов **1b–r** варьируется от 0.10 до 0.25 м. д., а для изоксазола **1t** достигает 0.57 м. д. Это наблюдение коррелирует с избирательностью реакции с ДМФА–ДМА ацетильной группы в триазилах **1b–r** и изоксазоле **1t** и амбивалентностью ацетильной и метильной групп в 1,2,3-тиадиазоле **1s**. Сравнение химических сдвигов протонов метильной и ацетильной групп в исходных

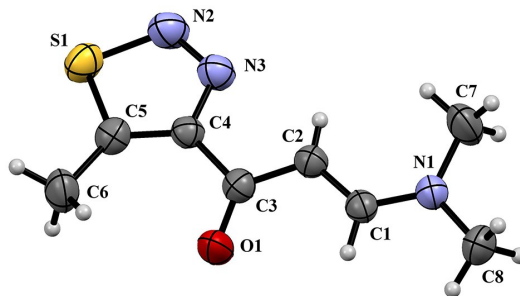


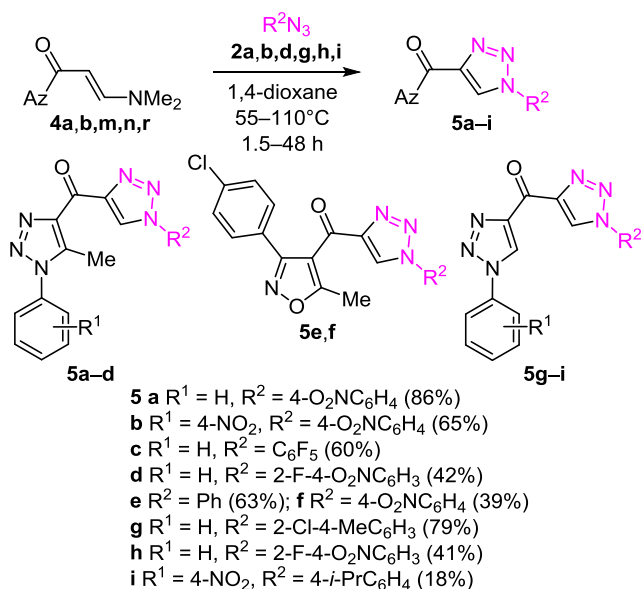
Рисунок 3. Молекулярная структура енамиина **4q** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

кетонах **1b–t** с химическими сдвигами протонов метильных групп в енаминонах **4a–r** позволяет сформулировать правило, согласно которому с электрофильным ДМФА–ДМА реагирует исключительно метильная группа, сигнал которой находится в более слабом поле.

Таким образом, мы существенно развили общий и эффективный метод синтеза азолиленаминов с хорошими выходами, заключающийся во взаимодействии 5-ацетилзамещенных 1,2,3-триазолов, содержащих в положении 1 разнообразные арильные заместители, а также других азолов с ДМФА–ДМА.

Возможность использования полученных енаминонов **4** для синтеза бисгетероциклических систем, в которых азольный фрагмент и 1,2,3-триазольный цикл связаны через карбонильную группу, была продемонстрирована на реакции енаминонов **4a,b,n,m,r**, с арил-азидами **2a,b,d,g,h,i**. В результате с хорошими выходами были получены 4-(1,2,3-триазол-4-карбонил)-азолы **5a–i** (схема 4). Строение соединений **5a–i** доказано с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  характеристичными являются сигналы протонов образовавшегося 1,2,3-триазольного цикла при 8.52–9.96 м. д., а в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  – сигналы группы C=O при 175.3–180.4 м. д.

Схема 4. Синтез триазолилкарбонилазолов **5a–i**



Таким образом, в результате проведенного исследования был разработан новый подход к синтезу малодоступной ранее системы бис-1,2,3-триазолов с непосредственным сочленением двух циклов по атомам углерода в положениях 4 и 5, а также бисгетероциклических структур, в которых атомы углерода 1,2,3-триазольного и второго азольного цикла связаны через карбонильную группу. Синтез бисгетероциклов первого типа предположительно включает участие енаминов нового типа,  $\alpha$ -(1,2,3-триазол-4-ил)енаминов. Также была выявлена двойственная

реакционная способность 4-ацетил-5-метил-1,2,3-триадиазола в реакции с ДМФА–ДМА. При конструировании второго 1,2,3-триазольного цикла бисгетероциклов обоих типов использовались в основном те же арилазиды, что и для синтеза исходных ацетилазолов. Это делает разработанный подход весьма продуктивным даже при ограниченном наборе использованных реагентов.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II 400 (400, 100 и 376 МГц соответственно) в растворах  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMF-}d_7$ . Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы  $\text{DMSO}$ ,  $\text{CHCl}_3$  и ДМФА соответственно. В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  химические сдвиги сигналов приведены относительно  $\text{CFCl}_3$ . Масс-спектры с ионизацией ЭУ записаны на масс-спектрометре GCMS-QP 2010 Ultra (70 эВ). Элементный анализ на C, H и N проведен на автоматическом анализаторе PerkinElmer 2400 II. Анализ соединений методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения с ионизацией электрораспылением проведен с использованием тандемного квадрупольного времяпролетного детектора точных масс Agilent 6540 UHD Accurate-Mass Q-TOF LC/MS. Хроматографическое разделение проведено с использованием ультравысокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent 1290 Infinity на колонке Zorbax Extend-C18 RRHT,  $2.1 \times 50$  мм, диаметр зерна сорбента 1.8 мкм (Agilent 727700-902) при температуре термостата 50 °С. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil UV-254, проявление в УФ свете. Для колоночной хроматографии использован силикагель КСКГ фракции 40–100 мкм. Упаривание летучих компонентов и концентрирование растворов проведено при пониженном давлении. Отделение твердой фазы от жидкости осуществлено с помощью центрифугирования (3000 об/мин). Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP10.

Все растворители подготовлены по стандартным методикам, петролейный эфир – фракции 70–100 °С.

Метилтриазолилкетоны **1a**,<sup>10a</sup> **1b,c,e,m**,<sup>10b</sup> **1d**,<sup>10c</sup> **1l**,<sup>10d</sup> **1o**,<sup>10e</sup> **1r**,<sup>10f</sup> **1s**,<sup>10g,h</sup> **1t**<sup>10i</sup>, азиды **2a–h,j–l**<sup>11</sup> и енаминоны **4a,b**<sup>10a</sup> синтезированы по известным литературным методикам. Азид **2i** получен из коммерческого источника.

**Синтез метилтриазолилкетонов 1f,h,i** (общая методика). К раствору 10.00 ммоль соответствующего азида **2d,h,k** и 2.0 г (20.00 ммоль) ацетилацетона в 20 мл ДМФА добавляют 2.02 г (20.00 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  и 0.76 г (5.00 ммоль) DBU (для синтеза соединения **1h** в качестве основания используют только 20.00 ммоль  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем к раствору добавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , через 10 мин образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и сушат в вакуумном эксикаторе над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

**1-[5-Метил-1-[4-(пропан-2-ил)фенил]-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1f)** получают из азида **2d**. Выход 2.262 г (93%), светло-бежевый порошок, т. пл. 81–83 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (6H, д, *J* = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.51 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.64 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.94–3.13 (1H, м, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.33–7.68 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.7; 23.6; 27.5; 33.2; 125.3; 127.5; 132.8; 137.6; 142.7; 150.5; 193.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 243 [M]<sup>+</sup> (30), 200 (40), 158 (100). Найдено, %: C 69.01; H 6.65; N 17.13. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 69.11; H 7.04; N 17.27.

**1-[5-Метил-1-(3-фторфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1g)**. К раствору 1.371 г (10 ммоль) азиды **2f** и 1.201 г (12.00 ммоль) ацетилацетона в 6 мл CHCl<sub>3</sub> добавляют 1.011 г (10.00 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 0.166 г (1.10 ммоль) DBU. Раствор выдерживают в закрытом сосуде при 60 °С в течение 2 ч. Летучие компоненты упаривают досуха, образовавшееся масло экстрагируют кипящим петролевым эфиром. Выход 1.58 г (72%), светло-бежевый порошок, т. пл. 89–91 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.52–2.64 (3H, м, 5-CH<sub>3</sub>); 2.66–2.78 (3H, м, CH<sub>3</sub>CO); 7.25 (3H, д, *J* = 7.6, H-4,5,6 Ar); 7.48–7.61 (1H, м, H-2 Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 10.0; 27.7; 113.0 (д, *J* = 24.8); 117.1 (д, *J* = 20.9); 120.9 (д, *J* = 3.5); 131.1 (д, *J* = 8.9); 135.7–138.1 (м); 143.6; 162.7 (д, *J* = 250.0); 194.1. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: –109.54. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 219 [M]<sup>+</sup> (14), 191 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (4), 176 (18), 148 (81), 43 (100). Найдено, %: C 59.96; H 4.55; N 19.08. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 60.27; H 4.60; N 19.17.

**1-[5-Метил-1-(4-метил-2-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1h)** получают из азиды **2h**. Выход 2.01 г (80%), бесцветный порошок, т. пл. 114–115 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.34 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub> Ar); 2.44 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.65 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 7.38–7.49 (1H, м, H-5 Ar); 7.58 (1H, д, *J* = 8.0, H-6 Ar); 7.66 (1H, д, *J* = 1.0, H-3 Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.0; 20.6; 27.5; 129.1; 129.2; 129.6; 129.9; 130.6; 139.0; 142.3; 143.3; 193.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 251 [M]<sup>+</sup> (4), 250 [M]<sup>+</sup> (2), 249 [M]<sup>+</sup> (12), 221 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (4), 206 (23), 178 (50), 43 (100). Найдено, %: C 57.36; H 4.80; N 16.75. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 57.72; H 4.84; N 16.83.

**1-[5-Метил-1-(2-нитро-5-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1i)** получают из азиды **2k**. Выход 2.47 г (88%), светло-желтый порошок, т. пл. 141–142 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.49 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.66 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 8.01–8.12 (1H, м, H-6 Ar); 8.19–8.28 (1H, м, H-3 Ar); 8.39 (1H, д, *J* = 8.8, *J* = 1.5, H-4 Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.1; 27.6; 127.8; 128.5; 129.6; 132.5; 139.2; 139.7; 142.4; 193.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 282 [M]<sup>+</sup> (8), 281 [M]<sup>+</sup> (4), 280 [M]<sup>+</sup> (26), 252 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (9), 43 (100). Найдено, %: C 47.12; H 3.53; N 20.06. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 47.07; H 3.23; N 19.96.

**1-[5-Метил-1-(пентафторфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1j)**. К смеси 525 мг (2.50 ммоль) азиды **2g** и 250 мг (2.50 ммоль) ацетилацетона в 3 мл CHCl<sub>3</sub> добавляют 252 мг (2.49 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 103 мг

(0.68 ммоль) DBU. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 1.5 ч, после чего летучие компоненты упаривают досуха. Продукт экстрагируют из осадка кипящим петролевым эфиром, экстракт концентрируют до минимального объема и кристаллизуют остаток из петролевого эфира. Осадок отделяют и сушат. Выход сырого продукта 415 мг (57%), бесцветный кристаллический порошок, пригодный для использования в последующих синтезах. Аналитически чистый продукт получен методом колонной хроматографии (элюент PhH), т. пл. 82–83 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.52 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.76 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.9; 27.6; 136.5–137.2 (м); 139.4 (д, д, *J* = 13.9, *J* = 8.9, *J* = 4.0); 140.0; 141.5–142.2 (м); 144.5 (д, т, *J* = 13.4, *J* = 7.2); 143.1; 193.5. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): –143.56÷–144.13 (2F, м), –147.42 (1F, т, *J* = 21.5), –158.31÷–159.08 (2F, м). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 291 [M]<sup>+</sup> (5), 263 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 221 (45), 208 (10), 194 (10), 43 (100). Найдено, %: C 45.02; H 2.05; N 14.71. C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 45.37; H 2.08; N 14.43.

**1-[1-(4-Бромбензил)-5-метил-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1k)**. К раствору 2.364 г (10.00 ммоль) азиды **2j** и 1.202 г (12.00 ммоль) ацетилацетона в 4 мл абсолютного 1,4-диоксана добавляют 1.215 г (12.00 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 0.154 г (1.01 ммоль) DBU. Раствор нагревают при 95 °С в течение 23 ч, упаривают от летучих компонентов. Остаток обрабатывают холодной H<sub>2</sub>O. Полученное масло переупаривают от остатков H<sub>2</sub>O с EtOH. Сырой продукт кристаллизуют дробно из петролевого эфира. Выход 0.539 г (18%), светло-коричневое аморфное вещество, т. пл. 86–87 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.67 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 5.45 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.05 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.47 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 9.1; 27.7; 51.0; 122.8; 128.9; 132.3; 133.0; 136.7; 144.1; 194.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 296 [M]<sup>+</sup> (2), 295 [M]<sup>+</sup> (14), 294 [M]<sup>+</sup> (3), 293 [M]<sup>+</sup> (14), 266 (25), 265 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (4), 264 (25), 252 (19), 250 (21), 224 (8), 222 (7), 54 (100). Найдено, %: C 49.12; H 4.08; N 14.35. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 49.00; H 4.11; N 14.29.

**1-[5-Метил-1-проп-2-ен-1-ил]-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1n)**. Раствор 1.261 г (10.00 ммоль) диазоацетилацетона и 1.427 мг (25.00 ммоль) аллиламина в 6 мл CHCl<sub>3</sub> выдерживают в течение 24 ч при комнатной температуре. Летучие компоненты упаривают досуха. К полученному маслу добавляют 8 мл H<sub>2</sub>O и 0.8 мл концентрированной HCl. Продукт экстрагируют Et<sub>2</sub>O, экстракт упаривают досуха. Выход 1.082 г (66%), бесцветное масло, пригодное для последующих синтезов без дополнительной очистки. Аналитически чистый образец получен путем переведения кетона **1n** в соответствующий семикарбазон **1n'** с последующим разложением его в кислой среде до кетона **1n** (сопроводительные материалы). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.53 (3H, д, *J* = 0.8, CH<sub>3</sub>); 2.67 (3H, д, *J* = 1.4, CH<sub>3</sub>); 4.93 (1H, д, *J* = 5.4, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.01–5.12 (1H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.30 (2H, д, д, *J* = 10.3, *J* = 0.6, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.87–5.95 (1H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>). Спектр



ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.9; 27.6; 50.1; 119.1; 130.5; 136.9; 143.8; 194.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 165  $[\text{M}]^+$  (43), 136 (30), 122 (21), 54 (100). Найдено, %: С 58.19; Н 6.58; N 25.52.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 58.17; Н 6.71; N 25.44.

**Синтез метилтриазилилкетонів 1p,q** (общая методика). Раствор 1.131 г (10.00 ммоль) (3E)-4-(диметиламино)бут-3-ен-2-она и 10.00 ммоль соответствующего азиды **2c,l** в 4 мл PhMe нагревают при 50–105 °С в течение 6–23 ч. После охлаждения летучие компоненты упаривают досуха, остаток разделяют на хроматографической колонке (элюент PhH (для соединения **1p**) или  $\text{CHCl}_3$  (для соединения **1q**)). Порции, содержащие продукт, объединяют, упаривают досуха, остаток кристаллизуют из петролейного эфира.

**1-[1-(4-Метилфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1p)** получают из азиды **2l**, реакцию проводят при 105 °С в течение 23 ч. Выход 965 мг (48%), бесцветные кристаллы, т. пл. 115–116 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.73 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.33 (2H, д,  $J = 8.1$ , Н Ar); 7.61 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Ar); 8.44 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.1; 27.2; 120.7; 123.3; 130.4; 134.1; 139.8; 148.4; 192.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 201  $[\text{M}]^+$  (13), 173  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (3), 158 (83), 144 (7), 130 (100). Найдено, %: С 65.66; Н 5.56; N 21.00.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 65.66; Н 5.51; N 20.88.

**1-[1-(2-Нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]этанон (1q)** получают из азиды **2c**, реакцию проводят при 55 °С в течение 6 ч. Выход 1.3 г (56%), бесцветные кристаллы, т. пл. 133–134 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.75 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.61 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.3$ , Н Ar); 7.77 (2H, т,  $J = 8.0$ , Н Ar); 7.84 (1H, т,  $J = 8.0$ , Н Ar); 8.15 (1H, д,  $J = 8.1$ ,  $J = 1.4$ , Н Ar); 8.38 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 27.4; 125.9; 127.2; 128.0; 129.6; 131.6; 134.2; 144.3; 148.2; 192.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 232  $[\text{M}]^+$  (1), 204  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (2), 145 (3), 43 (100). Найдено, %: С 51.88; Н 3.78; N 24.31.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 51.73; Н 3.47; N 24.13.

**Синтез бистриазолов 3a,bf** (общая методика). К охлажденной до  $-7 \div -10$  °С суспензии 1.32 г (7.00 ммоль)  $\text{TiCl}_4$  в 6 мл безводного 1,4-диоксана добавляют 5.94 мл (68.90 ммоль) безводного морфолина и перемешивают реакционную смесь в течение 5 мин. Затем при комнатной температуре добавляют 2.00 ммоль соответствующего кетона **1a,b,k** и 5.00 ммоль азиды **2a,b**. Реакционную смесь перемешивают при 95–105 °С в течение 7–36 ч. Твердую фазу отделяют, промывают горячим 1,4-диоксаном ( $2 \times 7$  мл) и  $\text{CHCl}_3$ . Жидкие фазы объединяют и упаривают досуха. Остаток обрабатывают 1 н.  $\text{HCl}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ . Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент  $\text{CHCl}_3$  – петролейный эфир, 1:1 (для соединения **3a**); петролейный эфир,  $\text{CHCl}_3$  – петролейный эфир, градиент от 1:1 до 2:1 (для соединения **3b**); петролейный эфир,  $\text{CHCl}_3$  – петролейный эфир, 1:1,  $\text{CHCl}_3$ , затем  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 1:1 (для соединения **3f**)).

**5-Метил-1,3'-дифенил-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3a)**. Реакцию проводят при 95 °С в течение 36 ч.

Выход 290 мг (48%), бесцветное масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.07 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.40–7.45 (2H, м, Н Ar); 7.45–7.51 (3H, м, Н Ar); 7.50–7.60 (5H, м, Н Ar); 8.03 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.3; 124.9; 125.0; 128.7; 129.4; 129.5; 129.7; 129.9; 133.0; 133.2; 134.7; 135.7; 136.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 302  $[\text{M}]^+$  (4), 274  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (14), 245 (32), 204 (15), 143 (73), 77 (100). Найдено, %: С 67.79; Н 4.29; N 27.94.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6$ . Вычислено, %: С 67.54; Н 4.67; N 27.80.

**5-Метил-3'-(4-нитрофенил)-1-фенил-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3b)**. Реакцию проводят при 105 °С в течение 7 ч. Выход 340 мг (49%), светло-розовый порошок, т. пл. 211–213 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.33 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.62–7.65 (5H, м, Н Ph); 7.87 (2H, д,  $J = 9.0$ , Н Ar); 8.33 (1H, с, Н триазол); 8.40 (2H, д,  $J = 9.1$ , Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.6; 125.3; 125.6; 126.7; 129.4; 130.2; 130.4; 132.3; 134.7; 134.8; 135.9; 141.7; 148.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 347  $[\text{M}]^+$  (4), 319  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (13), 290 (10), 274 (10), 244 (24), 77 (100). Найдено, %: С 58.54; Н 3.75; N 28.54.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 58.79; Н 3.77; N 28.23.

**1-(4-Бромбензил)-5-метил-3'-(4-нитрофенил)-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3f)**. Реакцию проводят при 95 °С в течение 33 ч. Выход 616 мг (70%), бесцветный порошок, т. пл. 191–195 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.19 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 5.63 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.16 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Ar); 7.58 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Ar); 7.76 (2H, д,  $J = 9.0$ , Н Ar); 8.26 (1H, с, Н триазол); 8.36 (2H, д,  $J = 9.0$ , Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.0; 50.3; 121.3; 124.7; 126.2; 129.1; 131.7; 131.8; 133.9; 134.2; 134.6; 141.2; 147.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 442  $[\text{M}]^+$  (2), 441  $[\text{M}]^+$  (5), 440  $[\text{M}]^+$  (2), 439  $[\text{M}]^+$  (5), 414  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (10), 413  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (48), 412  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (22), 411  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  (48), 382 (11), 338 (21), 90 (100). Найдено, %: С 49.16; Н 2.97; N 22.35.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 49.11; Н 3.21; N 22.27.

**1,5-Диметил-3'-фенил-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3c)**. Метод I. Смесь 278 мг (2.00 ммоль) кетона **1a**, 1.073 г (9.00 ммоль) азиды **2a** и 221 мг (3.94 ммоль)  $\text{CaO}$  в 2 мл абсолютного морфолина перемешивают при 120 °С в течение 72 ч. Летучие компоненты упаривают досуха, остаток разделяют на хроматографической колонке (элюируют последовательно  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 2:1;  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 1:1;  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 1:2). Последние порции элюата, содержащие продукт, объединяют, упаривают досуха. Маслообразный продукт заливают петролейным эфиром и оставляют на ночь в холоде.

Метод II. Раствор 278 мг (2.00 ммоль) кетона **1a** и 550 мг (4.61 ммоль) азиды **2a** в 2 мл безводного пирролидина перемешивают при 70–80 °С в течение 8 ч. Летучие компоненты упаривают досуха. Сырой продукт очищают так же, как описано в методе I. Выход 71 мг (15%, метод I), 192 мг (40%, метод II), светло-желтый порошок, т. пл. 86–91 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.02 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.95 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.40–7.43 (5H, м, Н Ph); 7.91 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.0; 34.7; 124.8; 128.9; 129.2; 132.4; 132.8; 134.4; 136.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %):

240 [M]<sup>+</sup> (11), 212 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (23), 183 (56), 169 (14), 56 (100). Найдено, %: С 59.62; Н 4.75; N 34.87. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 59.99; Н 5.03; N 34.98.

**Синтез бистриазолов 3d,e,g** (общая методика). Раствор 2.00 ммоль кетона **1a,g** и 5.00 ммоль азиды **2b,e** в 2 мл безводного морфолина перемешивают при 95–120 °С в течение 12–48 ч. Летучие компоненты упаривают досуха, остаток очищают методом колоночной хроматографии (элюент СНСl<sub>3</sub>, затем СНСl<sub>3</sub>–EtOAc, 1:1 (для соединения **3d**); СНСl<sub>3</sub>, затем СНСl<sub>3</sub>–EtOAc, 1:3 (для соединения **3e**); петролейный эфир, петролейный эфир – Et<sub>3</sub>N, 93:1; петролейный эфир – Et<sub>3</sub>N – EtOAc, 93:1:186 (для соединения **3g**)).

**1,5-Диметил-3'-(4-нитрофенил)-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3d)**. Реакцию проводят при 110 °С в течение 48 ч. Продукт, полученный методом колоночной хроматографии, дополнительно очищают кристаллизацией из EtOH. Выход 285 мг (50%), бесцветный порошок, т. пл. 160–165 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.32 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.00 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.78 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar); 8.07 (1H, с, H триазол); 8.36 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 7.9; 34.5; 124.4; 125.8; 129.1; 133.6; 133.7; 140.0; 141.3; 147.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 285 [M]<sup>+</sup> (9), 257 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (42), 228 (10), 214 (7), 201 (9), 182 (20), 56 (100). Найдено, %: С 50.91; Н 3.89; N 34.18. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 50.53; Н 3.89; N 34.37.

**1,5-Диметил-3'-(4-хлорфенил)-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3e)**. Реакцию проводят при 120 °С в течение 26 ч. Продукт, полученный после колоночной хроматографии, кристаллизуют из гептана. Выход 203 мг (41%), светло-коричневый порошок, т. пл. 120–123 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.17 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.00 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.43–7.47 (4H, м, *J* = 8.9, H Ar); 7.90 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 8.2; 34.9; 126.3; 128.8; 129.4; 132.2; 134.3; 135.1; 135.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 276 [M+2]<sup>+</sup> (6), 275 [M+1]<sup>+</sup> (3), 274 [M]<sup>+</sup> (17), 246 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (5), 217 (20), 183 (23), 56 (100). Найдено, %: С 52.11; Н 3.97; N 30.39. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 52.47; Н 4.04; N 30.59.

**1-Бутил-5-метил-3'-(4-нитрофенил)-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол (3g)**. Реакцию проводят при 95 °С в течение 12 ч. Продукт, полученный методом колоночной хроматографии, кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 400 мг (61%), светло-желтое аморфное вещество, т. пл. 91–93 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (3H, т, *J* = 7.4, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 1.28–1.46 (2H, м, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.80–1.95 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.27 (2H, т, *J* = 7.3, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.74 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.90 (1H, с, H триазол); 8.29 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 8.3; 13.4; 19.7; 31.6; 48.2; 124.5; 125.7; 129.0; 131.9; 132.4; 134.4; 141.5; 147.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 327 [M]<sup>+</sup> (7), 299 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (25), 298 (100). Найдено, %: С 55.03; Н 5.45; N 29.87. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 55.04; Н 5.23; N 29.95.

**Синтез енаминонов 4с–s** (общая методика). Смесь 3.00 ммоль соответствующего кетона **1** и 4.3 г (4.8 мл, 36.00 ммоль) ДМФА–ДМА нагревают в течение 1.5–50 ч

при температуре 100–120 °С (температура масляной бани). Избыток ДМФА–ДМА упаривают, сырой енаминон очищают кристаллизацией из EtOH, PhH или петролейного эфира или методом колоночной хроматографии (элюент EtOAc, смесь EtOAc – петролейный эфир, СНСl<sub>3</sub>–EtOAc или СНСl<sub>3</sub>–EtOH).

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(2-нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4с)**. Реакцию проводят при 110 °С в течение 22 ч. Сырой продукт обрабатывают петролейным эфиром, H<sub>2</sub>O, затем кристаллизуют из EtOH. Выход 615 мг (68%), светло-желтый порошок, т. пл. 228–229 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.48 (3H, д, *J* = 6.6, CH<sub>3</sub>); 2.91 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.17 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.07 (1H, д, *J* = 12.6, CH=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.78 (1H, д, *J* = 12.6, CH=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.91–7.94 (2H, м, H Ar); 7.98–8.08 (1H, м, H Ar); 8.31 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 1.3, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.0; 92.9; 99.5; 125.6; 128.0; 129.6; 132.1; 134.6; 137.5; 143.8; 145.5; 153.3; 180.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 301 [M]<sup>+</sup> (16), 229 (22), 98 (100). Найдено, %: С 55.91; Н 5.21; N 23.47. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 55.81; Н 5.02; N 23.24.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(метилфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4d)**. Реакцию проводят при 110 °С в течение 22 ч. Продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент EtOAc), затем кристаллизуют из *i*-PrOH. Выход 568 мг (70%), светло-желтые иглы, т. пл. 190–193 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.90 (3H, уш. с, NCH<sub>3</sub>); 3.15 (3H, уш. с, NCH<sub>3</sub>); 6.08 (1H, д, *J* = 12.6, CH=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.42 (2H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.45–7.50 (2H, м, H Ar); 7.75 (1H, д, *J* = 12.6, CH=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.6; 20.6; 92.7; 125.1; 130.0; 133.1; 135.7; 139.4; 143.9; 153.0; 180.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 270 [M]<sup>+</sup> (36), 242 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 227 (5), 198 (37), 132 (100). Найдено, %: С 66.52; Н 6.74; N 20.57. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 66.64; Н 6.71; N 20.73.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-[4-(пропан-2-ил)фенил]-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4e)**. Реакцию проводят при 110 °С в течение 20 ч. Сырой продукт очищают кристаллизацией из PhH. Выход 850 мг (95%), светло-желтый порошок, т. пл. 190–192 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.28 (6H, д, *J* = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.61 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 2.96–2.99 (4H, м, NCH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.14 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.27 (1H, д, *J* = 12.6, CH=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.34 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.38 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.85 (1H, д, *J* = 12.6, CH=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 10.2; 23.8; 33.9; 37.4; 45.0; 125.2; 127.5; 144.4; 150.6; 153.3; 182.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 298 [M]<sup>+</sup> (49), 270 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (3), 226 (62), 184 (19), 160 (81), 98 (100). Найдено, %: С 68.53; Н 7.31; N 19.07. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 68.43; Н 7.43; N 18.78.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(3-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4f)**. Реакцию проводят при 100 °С в течение 24 ч. Продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент EtOAc), затем кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир.

Выход 488 мг (56%), светло-желтый порошок, т. пл. 128–129 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.63 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.95 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.14 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.24 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.30–7.40 (1H, м, Н Ar); 7.44–7.56 (3H, м, Н Ar); 7.83 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 10.3; 37.4; 45.1; 93.6; 123.4; 125.6; 129.8; 130.5; 135.3; 136.3; 136.9; 144.7; 153.5; 182.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 292  $[\text{M}]^+$  (14), 291  $[\text{M}]^+$  (8), 290  $[\text{M}]^+$  (43), 273 (10), 218 (46), 152 (66), 98 (100). Найдено, %: С 57.92; Н 4.99; N 19.62.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 57.83; Н 5.20; N 19.27.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(3-фторфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4g).** Реакцию проводят при 100 °С в течение 7.5 ч. Сырой продукт промывают петролевым эфиром и кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 667 мг (81%), светло-коричневый порошок, т. пл. 157–158 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.67 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.98 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.17 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.27 (1H, д,  $J = 12.4$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.26 (3H, с, Н Ar); 7.44–7.62 (1H, м, Н Ar); 7.85 (1H, д,  $J = 12.4$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 10.2; 37.4; 44.8; 93.3; 112.9 (д,  $J = 25.0$ ); 116.5 (д,  $J = 21.0$ ); 120.9 (д,  $J = 3.0$ ); 130.9 (д,  $J = 9.0$ ); 136.2; 137.1 (д,  $J = 10.0$ ); 144.6; 153.4; 162.7 (д,  $J = 258.0$ ); 182.3. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: –110.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 275  $[\text{M}+1]^+$  (7), 274  $[\text{M}]^+$  (36), 257 (8), 202 (41), 176 (12), 162 (14), 136 (100). Найдено, %: С 61.38; Н 5.72; N 20.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FN}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 61.30; Н 5.51; N 20.43.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(4-метил-2-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4h).** Реакцию проводят при 120 °С в течение 24 ч. Сырой продукт обрабатывают петролевым эфиром и кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 886 мг (97%), светло-желтый порошок, т. пл. 160–162 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.43 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.46 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.96 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.15 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.28 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.22–7.28 (2H, м, Н Ar); 7.40 (1H, д,  $J = 0.4$ , Н Ar); 7.85 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.5; 21.1; 37.3; 44.9; 93.8; 128.5; 128.8; 130.9; 131.0; 131.4; 138.0; 142.5; 143.9; 153.4; 182.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 306  $[\text{M}+2]^+$  (22), 305  $[\text{M}+1]^+$  (13), 304  $[\text{M}]^+$  (66), 287 (9), 241 (15), 234 (25), 232 (71), 166 (100). Найдено, %: С 58.93; Н 5.25; N 18.66.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 59.11; Н 5.62; N 18.38.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(2-нитро-5-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4i).** Реакцию проводят при 150 °С в течение 12 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 1:1, затем EtOAc), затем кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 403 мг (40%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 192–194 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.54 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.96 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.16 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.23 (1H, д,  $J = 12.5$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.50 (1H, д,  $J = 2.0$ , Н Ar); 7.72 (1H, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.9$ , Н Ar); 7.85 (1H, д,  $J = 12.5$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 8.16 (1H, д,  $J = 8.8$ , Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.6; 37.4; 45.1; 93.5;

127.1; 129.9; 130.3; 131.6; 138.1; 140.4; 143.8; 144.3; 153.7; 181.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 337  $[\text{M}]^+$  (5), 336  $[\text{M}]^+$  (3), 335  $[\text{M}]^+$  (15), 265 (7), 263 (22), 98 (100). Найдено, %: С 50.05; Н 4.11; N 20.59.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 50.08; Н 4.20; N 20.86.

**1-(1-[4-Бромбензил]-5-метил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)-3-(диметиламино)проп-2-ен-1-он (4j).** Реакцию проводят при 105 °С в течение 3.5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 1:1, затем EtOAc). Порции, содержащие продукт, упаривают досуха, остаток кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 482 мг (46%), светло-желтый порошок, т. пл. 158–160 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.49 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.94 (3H, уш. с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.13 (3H, уш. с,  $\text{NCH}_3$ ); 5.44 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.21 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.02 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Ar); 7.44 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Ar); 7.80 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.1; 50.8; 93.7; 122.4; 128.8; 132.2; 133.6; 135.6; 145.0; 153.4; 182.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 351  $[\text{M}]^+$  (4), 350  $[\text{M}]^+$  (20), 349  $[\text{M}]^+$  (4), 348  $[\text{M}]^+$  (22), 333 (13), 331 (14), 276 (6), 98 (100). Найдено, %: С 51.38; Н 4.84; N 16.09.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 51.59; Н 4.91; N 16.04.

**1-(1-Бутил-5-метил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)-3-(диметиламино)проп-2-ен-1-он (4k).** Реакцию проводят при 110 °С в течение 50 ч. Сырой продукт кристаллизуют из петролейного эфира. Выход 562 мг (79%), светло-желтый порошок, т. пл. 93–95 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90 (3H, т,  $J = 7.4$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ); 1.25–1.33 (2H, м,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.77–1.85 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.56 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.90 (3H, д,  $J = 2.2$ ,  $\text{NCH}_3$ ); 3.09 (3H, уш. с,  $\text{NCH}_3$ ); 4.21 (2H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ); 6.16 (1H, д,  $J = 12.7$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.76 (1H, д,  $J = 12.7$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.1; 13.4; 19.6; 31.7; 37.3; 44.9; 47.2; 93.5; 135.2; 144.3; 153.1; 182.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 236  $[\text{M}]^+$  (44), 219 (26), 193 (6), 164 (20), 151 (16), 42 (100). Найдено, %: С 61.20; Н 8.28; N 23.51.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 60.99; Н 8.53; N 23.71.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-1-(проп-2-ен-1-ил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4l).** Реакцию проводят при 100 °С в течение 5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюируют последовательно  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc, 1:1 и EtOH). Этанольный элюат, содержащий продукт, упаривают досуха и остаток еще раз разделяют на хроматографической колонке (элюент PhH–Et<sub>3</sub>N, 93:1, затем  $\text{CHCl}_3$ –Et<sub>3</sub>N, 93:1), затем кристаллизуют из петролейного эфира. Выход 258 мг (39%), светло-желтый порошок, т. пл. 75–77 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.55 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.91 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3.10 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 4.89 (2H, д,  $J = 5.3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.02 (1H, д,  $J = 17.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.24 (1H, д,  $J = 10.4$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.87–5.95 (1H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 6.18 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.78 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.9; 37.2; 44.9; 49.8; 93.3; 118.3; 131.0; 135.6; 144.4; 153.1; 182.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 220  $[\text{M}]^+$  (74), 203 (46), 177 (7), 148 (30), 98



(100). Найдено, %: С 59.86; Н 6.97; N 25.28.  $C_{11}H_{16}N_4O$ . Вычислено, %: С 59.98; Н 7.32; N 25.44.

**3-(Диметиламино)-1-(1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)-проп-2-ен-1-он (4m).** Реакцию проводят при 120 °С в течение 6 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюируют последовательно  $CHCl_3$ ,  $EtOAc$  и  $EtOH$ ). Выход 545 мг (75%), светло-желтые иглы, т. пл. 188–189 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.93 (3H, с,  $NCH_3$ ); 3.17 (3H, с,  $NCH_3$ ); 6.01 (1H, д,  $J = 12.5$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.50 (1H, т,  $J = 7.4$ , H Ar); 7.60 (2H, т,  $J = 7.8$ , H Ar); 7.84 (1H, д,  $J = 12.5$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.97 (2H, д,  $J = 7.9$ , H Ar); 9.20 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 37.1; 44.5; 91.8; 120.2; 123.8; 128.8; 129.8; 136.4; 149.8; 153.7; 178.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 242 [ $M$ ]<sup>+</sup> (71), 225 (8), 185 (7), 173 (21), 171 (27), 98 (100). Найдено, %: С 64.68; Н 5.99; N 22.78.  $C_{13}H_{14}N_4O$ . Вычислено, %: С 64.45; Н 5.82; N 23.13.

**3-(Диметиламино)-1-[1-(4-нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4n).** Реакцию проводят при 120 °С в течение 18 ч. Сырой продукт промывают  $Et_2O$ , петролейным эфиром и сушат. Выход 750 мг (87%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 281–284 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.95 (3H, с,  $NCH_3$ ); 3.19 (3H, с,  $NCH_3$ ); 5.99 (1H, д,  $J = 12.5$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.86 (1H, д,  $J = 12.5$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 8.22–8.37 (2H, м, H Ar); 8.39–8.52 (2H, м, H Ar); 9.36 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 31.1; 92.5; 121.5; 124.8; 125.9; 141.3; 147.5; 150.7; 154.4; 178.7. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 287 [ $M$ ]<sup>+</sup> (64), 242 (10), 216 (21), 215 (57), 98 (100). Найдено, %: С 54.31; Н 4.92; N 24.44.  $C_{13}H_{13}N_5O_3$ . Вычислено, %: С 54.35; Н 4.56; N 24.38.

**3-(Диметиламино)-1-[1-(2-нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4o).** Реакцию проводят при 120 °С в течение 2.5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент  $EtOAc$ , затем  $EtOAc$ – $EtOH$ , 10:1), затем кристаллизуют из смеси PhH –  $EtOAc$  – петролейный эфир. Выход 500 мг (58%), светло-желтый порошок, т. пл. 156–157 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.98 (3H, с,  $NCH_3$ ); 3.19 (3H, с,  $NCH_3$ ); 6.18 (1H, д,  $J = 10.8$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.59 (1H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.1$ , H Ar); 7.70 (1H, т, д,  $J = 7.9$ ,  $J = 1.3$ , H Ar); 7.78 (1H, т, д,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.3$ , H Ar); 7.99 (1H, уш. с,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 8.08 (1H, д, д,  $J = 8.1$ ,  $J = 1.3$ , H Ar); 8.36 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 37.4; 45.1; 93.0; 125.7; 126.4; 127.7; 130.0; 131.0; 133.9; 144.5; 150.3; 154.4; 179.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 287 [ $M$ ]<sup>+</sup> (27), 215 (36), 98 (100). Найдено, %: С 54.06; Н 4.76; N 24.68.  $C_{13}H_{13}N_5O_3$ . Вычислено, %: С 54.35; Н 4.56; N 24.38.

**3-(Диметиламино)-1-[1-(4-метилфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4p).** Реакцию проводят при 120 °С в течение 22 ч. Сырой продукт обрабатывают  $Et_2O$ , твердую фазу отделяют и кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 615 мг (80%), светло-желтый порошок, т. пл. 213–215 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.40 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.97 (3H, с,  $NCH_3$ ); 3.16 (3H, с,  $NCH_3$ ); 6.19 (1H, д,  $J = 9.6$ ,

$CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.30 (2H, д,  $J = 8.2$ , H Ar); 7.57–7.74 (2H, м, H Ar); 7.94 (1H, уш. с,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 8.43 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.1; 37.4; 45.1; 92.9; 120.4; 122.9; 130.3; 134.5; 139.1; 150.2; 154.1; 180.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 256 [ $M$ ]<sup>+</sup> (86), 228 [ $M-N_2$ ]<sup>+</sup> (4), 187 (24), 185 (35), 98 (100). Найдено, %: С 65.40; Н 6.50; N 21.75.  $C_{14}H_{16}N_4O$ . Вычислено, %: С 65.61; Н 6.29; N 21.86.

**3-(Диметиламино)-1-[5-метил-3-(4-хлорфенил)-1,2-оксазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (4r).** Реакцию проводят при 100 °С в течение 1.5 ч. Летучие компоненты упаривают досуха. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент  $CHCl_3$ , затем  $CHCl_3$ – $EtOAc$ , градиент от 12.5:1 до 4:1), затем кристаллизуют из  $MeOH$ . Выход 715 мг (82%), светло-желтый порошок, т. пл. 88–89 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.63 (6H, с,  $N(CH_3)_2$ ); 3.06 (3H, с,  $CH_3$ ); 4.95 (1H, д,  $J = 12.3$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.40 (2H, д,  $J = 8.5$ , H Ar); 7.54 (1H, уш. с,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.61 (2H, д,  $J = 8.6$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 12.7; 37.0; 45.0; 76.8; 77.1; 77.4; 127.9; 128.6; 130.3; 135.7; 160.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 292 [ $M$ ]<sup>+</sup> (8), 291 [ $M$ ]<sup>+</sup> (5), 290 [ $M$ ]<sup>+</sup> (24), 273 (12), 246 (11), 98 (100). Найдено, %: С 61.98; Н 5.55; N 9.97.  $C_{15}H_{15}ClN_2O_2$ . Вычислено, %: С 61.97; Н 5.20; N 9.64.

**Синтез 3-(диметиламино)-1-(5-метил-1,2,3-тиадиазол-4-ил)проп-2-ен-1-она (4q) и 1-{5-[2-(диметиламино)этинил]-1,2,3-тиадиазол-4-ил}этанона (4s).** Раствор 213 мг (1.50 ммоль) кетона **1s** в 1.06 мл (23.00 ммоль) ДМФА–ДМА нагревают в закрытом сосуде при 80 °С в течение 1 ч. Летучие компоненты упаривают досуха, остаток разделяют на хроматографической колонке (элюируют сначала  $CHCl_3$ , затем  $CHCl_3$ – $EtOAc$ , градиент от 4:1 до 1:10). Из первых порций получают енамин **4s** ( $R_f$  0.68,  $EtOAc$ ), выход 125 мг (42%), желто-зеленые иглы, т. пл. 120–122 °С (с разл.), из последних – енамин **4q** ( $R_f$  0.34,  $EtOAc$ ), выход 68 мг (23%), светло-желтые иглы, т. пл. 131–132 °С.

**Соединение 4q.** Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.93 (6H, д,  $J = 16.5$ ,  $N(CH_3)_2$ ); 3.16 (3H, с,  $CH_3$ ); 6.37 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.84 (1H, д,  $J = 12.6$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 11.0 ( $NCH_3$ ); 37.5 ( $NCH_3$ ); 45.2 ( $CH_3$ ); 95.2 (C- $\beta$ ); 154.4 (C-4); 156.5 (C-5); 157.8 (C- $\alpha$ ); 181.7 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 197 [ $M$ ]<sup>+</sup> (11), 154 (19), 98 (100). Найдено, %: С 48.66; Н 5.31; N 21.32.  $C_8H_{11}N_3OS$ . Вычислено, %: С 48.71; Н 5.62; N 21.30.

**Соединение 4s.** Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.74 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.97 (6H, с,  $N(CH_3)_2$ ); 6.46 (1H, д,  $J = 13.3$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ); 7.06 (1H, д,  $J = 13.3$ ,  $CH=CHN(CH_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 29.1 ( $CH_3$ ); 40.9 ( $N(CH_3)_2$ ); 85.1 (C- $\beta$ ); 149.3 (C-4); 154.6 (C-5); 162.4 (C- $\alpha$ ); 191.4 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 197 [ $M$ ]<sup>+</sup> (38), 169 [ $M-N_2$ ]<sup>+</sup> (18), 127 (91), 42 (100). Найдено,  $m/z$ : 220.0514 [ $M+Na$ ]<sup>+</sup>.  $C_8H_{11}N_3NaOS$ . Вычислено,  $m/z$ : 220.0515. Найдено, %: С 49.04; Н 5.71; N 21.64.  $C_8H_{11}N_3OS$ . Вычислено, %: С 48.71; Н 5.62; N 21.30.

**Синтез 4-триазолилкарбонил-1,2,3-триазолов 5a–i** (общая методика). Раствор 1.0 ммоль енамина **4a, b, m, n, r** и 1.5–7.0 ммоль соответствующего азида

**2a,b,d,g,h,i** в 5–10 мл 1,4-диоксана нагревают при 55–110 °С в течение 1.5–48 ч. Растворитель упаривают, сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии или перекристаллизацией.

**(5-Метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)[1-(4-нитрофенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метанон (5a)** получают из 256 мг (1.0 ммоль) енаминона **4a** и 328 мг (2.0 ммоль) азиды **2b**. Реакцию проводят при 110 °С в течение 16 ч. После охлаждения твердую фазу отделяют, кипятят в 6 мл EtOH в течение 10 мин, осадок отделяют и промывают небольшим количеством EtOH. Выход 323 мг (86%), светло-коричневый порошок, т. пл. 235–238 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.65 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.58–7.77 (5H, м, H Ph); 8.39 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar); 8.47 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar); 9.94 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.9; 121.8; 125.3; 125.4; 128.7; 129.7; 130.2; 135.0; 140.1; 140.5; 142.2; 145.6; 147.4; 177.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 347 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (11), 319 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 290 (7), 244 (8), 77 (100). Найдено, %: С 57.55; Н 3.63; N 26.10. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 57.60; Н 3.49; N 26.12.

**[5-Метил-1-(4-нитрофенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]-[1-(4-нитрофенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метанон (5b)** получают из 301 мг (1.0 ммоль) енаминона **4b** и 492 мг (3.0 ммоль) азиды **2b**. Реакцию проводят при 100 °С в течение 16.5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент PhH, PhH–НОAc, 55:1, затем CHCl<sub>3</sub>–EtOAc, 1:1), затем кристаллизуют из смеси 1,4-диоксан–*i*-PrOH. Выход 273 мг (65%), светло-бежевый порошок, т. пл. 226–229 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.72 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 8.04 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.40 (2H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.48 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar); 8.52 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 9.96 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.1; 121.7; 125.1; 125.4; 126.7; 128.9; 139.7; 140.4; 140.7; 145.4; 142.3; 147.3; 148.2; 176.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 392 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (37), 318 (11), 290 (15), 244 (35), 117 (100). Найдено, %: С 51.53; Н 2.99; N 26.90. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 51.43; Н 2.88; N 26.66.

**(5-Метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)[1-(пентафторфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метанон (5c)** получают из 256 мг (1.0 ммоль) енаминона **4a** и 418 мг (2.0 ммоль) азиды **2g**. Реакцию проводят при 60 °С в течение 1.5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент CHCl<sub>3</sub>), затем кристаллизуют из гептана. Выход 252 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 147–149 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.73 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.48 (2H, д, *J* = 7.4, *J* = 2.0, H Ar); 7.54–7.69 (3H, м, H Ar); 9.42 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 10.4; 125.3; 129.8; 130.4; 132.5; 135.1; 136.8; 139.4; 140.2; 141.4; 142.5; 144.0; 145.0; 176.2. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): –144.69±–145.25 (2F, м); –148.89 (1F, т, *J* = 21.4); –158.82±–159.32 (2F, м). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 392 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (9), 335 (8), 317 (6), 234 (7), 77 (100). Найдено, %: С 51.55; Н 2.48; N 19.72. C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 51.44; Н 2.16; N 20.00.

**[1-(4-Нитро-2-фторфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]-[5-метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метанон (5d)**

получают из 256 мг (1.0 ммоль) енаминона **4a** и 273 мг (1.5 ммоль) азиды **2i**. Реакцию проводят при 104 °С в течение 1.5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент PhH–НОAc, 53:1, затем PhH–EtOAc–НОAc, 53:53:1), затем продукт кипятят в EtOH в течение 5 мин и отделяют. Выход 163 мг (42%), светло-желтый порошок, т. пл. 215–217 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.65 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.69 (5H, с, H Ph); 8.34–8.37 (2H, м, H Ar); 8.57 (1H, д, *J* = 10.8, H Ar); 9.79 (1H, д, *J* = 1.7, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 10.0; 113.4 (д, *J* = 13.5); 120.7 (д, *J* = 2.0); 125.5; 126.2; 129.3 (д, *J* = 9.0); 129.8; 130.3; 131.7 (д, *J* = 4.0); 134.9; 140.3; 143.1 (д, *J* = 283.0); 148.2 (д, *J* = 9.0); 152.0; 154.5; 176.5. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: –118.20. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 365 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (9), 308 (5), 291 (4), 262 (7), 77 (100). Найдено, %: С 55.16; Н 3.16; N 25.14. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>FN<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 54.96; Н 3.08; N 24.93.

**[5-Метил-3-(4-хлорфенил)-1,2-оксазол-4-ил](1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)метанон (5e)** получают из 291 мг (1.0 ммоль) енаминона **4g** и 833 мг (7.0 ммоль) азиды **2a**. Реакцию проводят при 90 °С в течение 20 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент CHCl<sub>3</sub>, затем CHCl<sub>3</sub>–EtOAc, 4:1), затем кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 231 мг (63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 97–99 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.66 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.33 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.45–7.62 (5H, м, H Ph); 7.65–7.77 (2H, м, H Ar); 8.52 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 13.5; 115.7; 120.7; 125.1; 127.9; 128.9; 129.7; 130.1; 135.9; 136.2; 147.9; 161.3; 173.8; 181.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 366 [M]<sup>+</sup> (3), 365 [M]<sup>+</sup> (2), 364 [M]<sup>+</sup> (9), 336 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (6), 335 (13), 265 (6), 43 (100). Найдено, %: С 62.94; Н 3.34; N 15.04. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 62.56; Н 3.59; N 15.36.

**[5-Метил-3-(4-хлорфенил)-1,2-оксазол-4-ил]-[1-(4-нитрофенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метанон (5f)** получают из 291 мг (1.0 ммоль) енаминона **4g** и 492 мг (3.0 ммоль) азиды **2b**. Реакцию проводят при 55 °С в течение 4 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент CHCl<sub>3</sub>–EtOAc, 1:1). Затем дважды кристаллизуют смеси ДМФА–H<sub>2</sub>O и EtOH. Выход 160 мг (39%), бесцветные кристаллы, т. пл. 152–154 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMFA-*d*<sub>7</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.69 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.46–7.60 (2H, м, H Ar); 7.61–7.75 (2H, м, H Ar); 8.40 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar); 8.57 (2H, д, *J* = 9.1, H Ar); 9.81 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMFA-*d*<sub>7</sub>), δ, м. д.: 12.6; 115.8; 121.6; 125.6; 127.7; 128.0; 128.9; 130.4; 135.3; 140.8; 147.9; 148.0; 161.2; 174.1; 180.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 411 [M]<sup>+</sup> (2), 410 [M]<sup>+</sup> (1), 409 [M]<sup>+</sup> (5), 381 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (6), 380 (7), 43 (100). Найдено, %: С 56.04; Н 3.20; N 16.92. C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 55.69; Н 2.95; N 17.09.

**[1-(4-Метил-2-хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]-[1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метанон (5g)** получают из 242 мг (1.0 ммоль) енаминона **4m** и 336 мг (2.0 ммоль) азиды **2h**. Реакцию проводят при 100 °С в течение 16 ч. Сырой продукт очищают методом коло-

ночной хроматографии (элюируют последовательно PhH, CHCl<sub>3</sub> и смесью CHCl<sub>3</sub>–Me<sub>2</sub>CO, 1:1), затем кристаллизуют из смеси PhH – петролейный эфир. Выход 287 мг (79%), светло-желтый порошок, т. пл. 202–203 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.44 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.56 (1H, т, *J* = 7.4, H Ar); 7.61–7.73 (4H, м, H Ar); 8.05 (2H, д, *J* = 7.6, H Ar); 9.57 (1H, с, H триазол); 9.75 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 20.5; 66.4; 120.9; 127.8; 128.0; 128.2; 128.3; 128.9; 129.4; 129.9; 130.7; 131.4; 132.1; 136.1; 142.6; 144.8; 146.0; 175.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 338 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (3), 337 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 336 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (9), 308 (16), 273 (27), 245 (16), 205 (8), 77 (100). Найдено, %: С 59.08; Н 3.76; N 23.03. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 59.27; Н 3.59; N 23.04.

**[1-(4-Нитро-2-фторфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-(1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метанон (5h)** получают из 242 мг (1.0 ммоль) енаминона **4m** и 273 мг (1.5 ммоль) азида **2i**. Реакцию проводят при 100 °С в течение 2.5 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюируют последовательно PhH, CHCl<sub>3</sub> и смесью CHCl<sub>3</sub>–EtOH, 1:1), затем кратковременно кипятят в EtOH, отфильтровывают и сушат. Выход 155 мг (41%), светло-желтый порошок, т. пл. 247–248 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.57 (1H, т, *J* = 7.3, H Ar); 7.65 (2H, т, *J* = 7.7, H Ar); 8.04 (2H, д, *J* = 7.7, H Ar); 8.26–8.42 (2H, м, H Ar); 8.57 (1H, д, *J* = 10.9, H Ar); 9.75 (2H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 113.4 (д, *J* = 25.0); 120.8; 126.8; 127.9; 129.2 (д, *J* = 11.0); 129.5; 129.9; 131.5 (д, *J* = 6.0); 136.1; 145.2; 146.1; 148.4 (д, *J* = 8.3); 152.1; 154.6; 175.1. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: –118.05. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 379 [M]<sup>+</sup> (1), 351 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8), 323 (18), 282 (6), 277 (8), 77 (100). Найдено, %: С 53.79; Н 2.43; N 25.90. C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 53.83; Н 2.66; N 25.85.

**[1-(4-Нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-{1-[4-(пропан-2-ил)фенил]-1H-1,2,3-триазол-4-ил} метанон (5i)** получают из 287 мг (1.0 ммоль) енаминона **4n** и 515 мг (3.2 ммоль) азида **2d**. Реакцию проводят при 90–100 °С в течение 48 ч. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии (элюент PhH, затем PhH–Me<sub>2</sub>CO–HOAc, 121:53:1). Из первых порций элюата выделяют 360 мг непрореагировавшего азида. Порции элюата, содержащие продукт, объединяют, упаривают досуха, остаток кипятят в EtOH в течение 5 мин, осадок отделяют. Выход 72 мг (18%), светло-желтый порошок, т. пл. 246–250 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.26 (6H, д, *J* = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.98–3.06 (1H, м, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.52 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.95 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 8.39 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 8.50 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 9.71 (1H, с, H триазол); 9.96 (1H, с, H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 23.6; 33.1; 120.9; 121.7; 125.5; 127.7; 128.0; 128.7; 134.0; 140.4; 145.7; 145.9; 147.4; 150.1; 175.31. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 403 [M]<sup>+</sup> (10), 375 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (11), 347 (19), 332 (26), 304 (40), 287 (10), 130 (100). Найдено, *m/z*: 404.1471 [M+H]<sup>+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 404.1466. Найдено, %: С 59.62; Н 4.36; N 24.42. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59.55; Н 4.25; N 24.31.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 3d и 4q** выполнено на монокристалльном дифрактометре Xcalibur 3 согласно стандартной процедуре (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, 295(2) К, ω-сканирование с шагом 1°). Структуры расшифрованы и уточнены с использованием пакета программ SHELXTL.<sup>12</sup> Расшифровка структуры проведена прямым методом по программе ShelXS, уточнение структуры проведено по программе ShelXL полноатомным МНК по *F*<sup>2</sup> в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и включены в уточнение по модели "наездник". Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **3d** и **4q** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1901947 и CCDC 1901951 соответственно).

Файл сопроводительных материалов, содержащий методики получения и очистки соединений **1b, c, d, m, n, o, s, t**, а также спектры <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМВС и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC соединения **4s**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00715) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.A03.21.0006).

### Список литературы

- (a) Silva, F. C.; Cardoso, M. F. C.; Ferreira, P. G.; Ferreira, V. F. *Top. Heterocycl. Chem.* **2015**, *40*, 117. (b) Leban, J.; Tasler, S.; Saeb, W.; Chevrier, C. WO Patent 2012/101261; *Chem. Abstr.* **2012**, *158*, 17532d. (c) Li, W.-T.; Wu, W.-H.; Tang, C.-H.; Tai, R.; Chen, S.-T. *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 72. (d) Olesen, P. H.; Sørensen, A. R.; Ursø, B.; Kurtzhals, P.; Bowler, A. N.; Ehrbar, U.; Hansen, B. F. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 3333. (e) Lu, R. J.; Pickens, J. C.; Tucker, J. A.; Zinevitch, T.; Sviridov, S.; Konoplev, V. WO Patent 2007103456; *Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 344115. (f) Leclerc, J.-P.; Li, C. S.; Ramtohl, Y. K. WO Patent 2010025553; *Chem. Abstr.* **2010**, *152*, 311627. (g) Hirose, T.; Sunazuka, T.; Noguchi, Y.; Yamaguchi, Y.; Hanaki, H.; Sharpless, K. B.; Omura, S. *Heterocycles* **2006**, *69*, 55. (h) Sapountzis, I.; Etmayer, P.; Klein, C.; Mantoulidis, A.; Steegmaier, M.; Steurer, S.; Waizenegger, I. WO Patent 2009003998.
- (a) Patil, P.; Madhavachary, R.; Kurpiewska, K.; Kalinowska-Thuscik, J.; Dömling, A. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 642. (b) Sinn, S.; Biedermann, F.; De Cola, L. *Chem.–Eur. J.* **2017**, *23*, 1965. (c) Kaur, T.; Gautam, R. N.; Sharma A. *Chem.–Asian J.* **2016**, *11*, 2938.
- (a) Liu, Y.; Yan, W.; Chen, Y.; Petersen, J. L.; Shi, X. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5389. (b) Watkinson, M. *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, *28*, 109. (c) Potratz, S.; Mishra, A.; Bäuerle, P. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 683. (d) van Steenis, D. J. V. C.; David, O. R. P.; van Strijdonck, G. P. F.; van Maarseveen, J. H.; Reek, J. N. H. *Chem. Commun.* **2005**, 4333. (e) Kulhánek, J.; Ludwig, M.; Bureš, F.; Tydlitát, J. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 46. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 46.] (f) Kostyuchenko, A. S.; Drozdova, E. A.; Fisyuk, A. S.

- Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 92. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 92.]
4. (a) Horčić, M.; Kozmik, V.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Pocięcha, D. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 7560. (b) Kim, M.-H.; Nam, Y.-K.; Choi, E.-J. *J. Inf. Displ.* **2017**, 18, 31.
  5. (a) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057. (b) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2596. (c) Muzalevskiy, V. M.; Mamedzade, M. N.; Chertkov, V. A.; Bakulev, V. A.; Nenajdenko, V. G. *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 17.
  6. Bakulev, V. A.; Beryozkina, T.; Thomas, J.; Dehaen, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3, 262.
  7. (a) De Vreese, R.; Grootaert, C.; D'hoore, S.; Theppawong, A.; Van Damme, S.; Van Bogaert, M.; Van Camp, J.; D'hooghe, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 123, 727. (b) Theppawong, A.; De Vreese, R.; Vannecke, L.; Grootaert, C.; Van Camp, J.; D'hooghe, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, 26, 5650. (c) Makawana, J. A.; Patel, M. P.; Patel, R. G. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 427.
  8. (a) Beliaev, N. A.; Shafikov, M. Z.; Efimov, I. V.; Beryozkina, T. V.; Lubec, G.; Dehaen, W.; Bakulev, V. A. *New J. Chem.* **2018**, 42, 7049. (b) Bakulev, V. A.; Efimov, I. V.; Belyaev, N. A.; Rozin, Yu. A.; Volkova, N. N.; El'tsov, O. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 47, 1593. [Химия гетероцикл. соединений **2011**, 1900.] (c) Efimov, I.; Beliaev, N.; Beryozkina, T.; Slepukhin, P.; Bakulev, V. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1949. (d) Efimov, I.; Bakulev, V.; Beliaev, N.; Beryozkina, T.; Knippschild, U.; Leban, J.; Zhi-Jin, F.; El'tsov, O.; Slepukhin, P.; Ezhikova, M.; Dehaen, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3684.
  9. Monasterio, Z.; Irastorza, A.; Miranda, J. I.; Aizpurua, J. M. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2511.
  10. (a) Efimov, I. V.; Shafran, Y. M.; Volkova, N. N.; Beliaev, N. A.; Slepukhin, P. A.; Bakulev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 743. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 743.] (b) Singh, H.; Sindhu, J.; Khurana, J. M. *RSC Adv.* **2013**, 3, 22360. (c) Biagi, G.; Giorgi, I.; Livi, O.; Manera, C.; Scartoni, V.; Barili, P. L. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, 34, 845. (d) Dong, H.-S.; Wang, H.-C.; Gao, Z.-L.; Li, R.-S.; Cui, F.-H. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, 47, 389. (e) Janreddy, D.; Kavala, V.; Kuo, Ch.-W.; Chen, W.-Ch.; Ramesh, Ch.; Kotipalli, T.; Kuo, T.-Sh.; Chen, M.-L.; He, Ch.-H.; Yao, Ch.-F. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2918. (f) Thomas, J.; Goyvaerts, V.; Liekens, S.; Dehaen, W. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 9966. (g) Wolff, L. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 325, 129. (h) Wolff, L.; Krüche, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 394, 23. (i) Umesha, K. B.; Kumar, K. A.; Rai, K. M. L. *Synth. Commun.* **2002**, 32, 1841.
  11. (a) Hendricks, R. Th.; Hermann, J.; Kondru, R.; Lou, Y.; Lynch, S. M.; Owens, T. D.; Soth, M. US Patent 2011230462A1. (b) Emel'yanenko, V. N.; Algarra, M.; Esteves da Silva, J. C. G.; Hierrezuelo, J.; López-Romero, J. M.; Verevkin, S. P. *Thermochim. Acta* **2014**, 597, 78. (c) Kutonova, K. V.; Trusova, M. E.; Postnikov, P. S.; Filimonov, V. D.; Parello, J. *Synthesis* **2013**, 2706. (d) Xu, Sh.; Zhuang, X.; Pan, X.; Zhang, Zh.; Duan, L.; Liu, Y.; Zhang, L.; Ren, X.; Ding, K. *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 4631. (e) Sarode, P. B.; Bahekar, S. P.; Chandak, H. S. *Synlett* **2016**, 2681. (f) Chun, J.-H.; Pike, V. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4541. (g) Jin, L.-M.; Xu, X.; Lu, H.; Cui, X.; Wojtas, L.; Zhang, X. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 5309. (h) Hu, M.; Li, J.; Yao, S. Q. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5529. (i) Tona, V.; de la Torre, A.; Padmanaban, M.; Ruider, S.; González, L.; Maulide, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8348. (j) Dyall, L. K. *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 89. (k) Zhou, S.; Liao, H.; Liu, M.; Feng, G.; Fu, B.; Li, R.; Cheng, M.; Zhao, Y.; Gong, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 6438.
  12. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.