

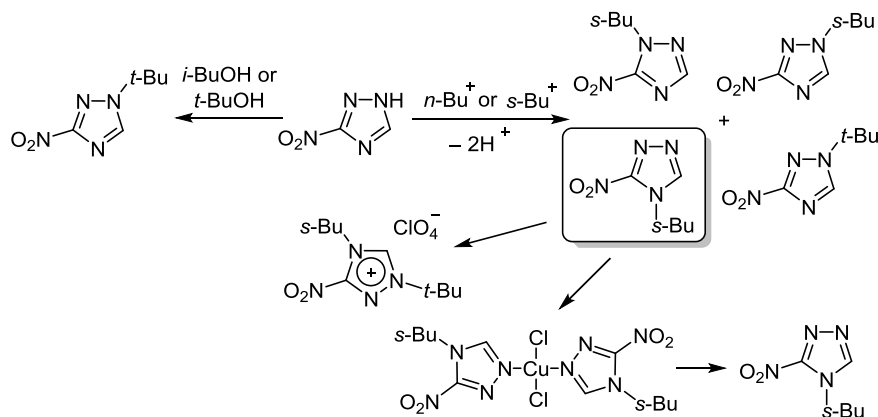
## Синтез и превращения *N*-бутил-3(5)-нитро-1,2,4-триазолов в условиях катализируемого кислотой алкилирования 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов бутиловыми спиртами

Геннадий Т. Суханов<sup>1</sup>, Ирина А. Крупнова<sup>1</sup>, Юлия В. Филиппова<sup>1\*</sup>,  
Юрий В. Гатиллов<sup>2</sup>, Анна Г. Суханова<sup>1</sup>, Константин К. Босов<sup>1</sup>,  
Екатерина В. Пивоварова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,  
ул. Социалистическая, 1, Бийск 659322, Россия; e-mail: filippova-yulia@mail.ru

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: gatilov@nioch.nsc.ru

Поступило 17.09.2020  
Принято 15.10.2020



Изучены направления, термодинамически контролируемые перегруппировки и трансформации алкильных заместителей в условиях катализируемого кислотой алкилирования незамещенных и 5(3)-замещенных 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов бутиловыми спиртами (*n*-, *i*-, *t*-, *s*-BuOH).

**Ключевые слова:** 1-(*втор*-бутил)-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-(*втор*-бутил)-3(5)-нитро-1,2,4-триазол, соль 1-(*трет*-бутил)-4-(*втор*-бутил)-3-нитро-1,2,4-триазолия, алкилирование, изомеры, рентгеноструктурный анализ, трансформация алкильного заместителя.

Производные 1,2,4-триазолов – интереснейший класс полиазотистых соединений, сочетающий высокоэнергетические свойства и биологическую активность.<sup>1</sup> *N*-Замещенные 1,2,4-триазолы широко используются в качестве исходных соединений в синтезе некоторых фармацевтических препаратов (таких как маравирок, ситаглиптин, триазолам),<sup>2</sup> лигандов координационных соединений,<sup>3</sup> а также в качестве компонентов высокоэнергетических материалов.<sup>4</sup>

Актуальной остается задача синтеза новых *N*-замещенных 1,2,4-триазолов с различными заместителями, варьирование которых придает соединению заданный комплекс характеристик. Пристальное внимание вызы-

вают такие синтетически важные реакции, как алкилирование производных азолов. Алкилирование амбидентных (полидентных) гетероциклических систем сопряжено с проблемой региоселективности, решение которой остается важным направлением современного органического синтеза и связано с необходимостью глубокого изучения и выявления основных закономерностей взаимодействия электрофильных реагентов с атомами азота триазольного цикла.

Алкилирование производных нитро-1,2,4-триазола, как правило, приводит к образованию смеси изомеров. Наиболее изученными на сегодняшний день являются реакции 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов в щелочной

среде, где из соответствующего азола, содержащего группу NH, генерируется высоконуклеофильный анион. Такие превращения обычно завершаются образованием  $N^1$ -замещенных нитро-1,2,4-триазолов<sup>5</sup> или их смесей с  $N^2$ -замещенными изомерами.<sup>5f</sup> Исключением являются реакции с использованием некоторых реагентов, где во всех случаях образуются смеси трех изомерных  $N$ -замещенных нитро-1,2,4-триазолов с незначительным содержанием  $N^4$ -изомера.<sup>6</sup>

Живой интерес у многих исследователей вызывает алкилирование азолов в средах с повышенной кислотностью.<sup>7</sup> Несмотря на высокий потенциал реакции алкилирования в кислотных средах, число публикаций по алкилированию 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов в таких средах весьма ограничено. Описано алкилирование 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазола аллилбромидом в среде концентрированной  $H_2SO_4$ , завершающееся образованием смеси трех продуктов  $N$ -алкилирования,<sup>8</sup> тогда как в той же среде при взаимодействии вторичных спиртов с 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолом в смеси продуктов реакции фиксируются продукты  $N^2$ -алкилирования (в случае *i*-PrOH) или региоизомерные  $N^1$ - и  $N^2$ -алкил-1,2,4-триазолы (в случае циклогексанола).<sup>9</sup> Кардинальное изменение в региоселективности процесса наблюдается при алкилировании третичными спиртами, под действием которых на 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолы селективно образуются только продукты  $N^1$ -замещения.<sup>9,10</sup> Очевидно, что состав смеси продуктов алкилирования азолов в кислотных средах во многом определяют условия реакции.

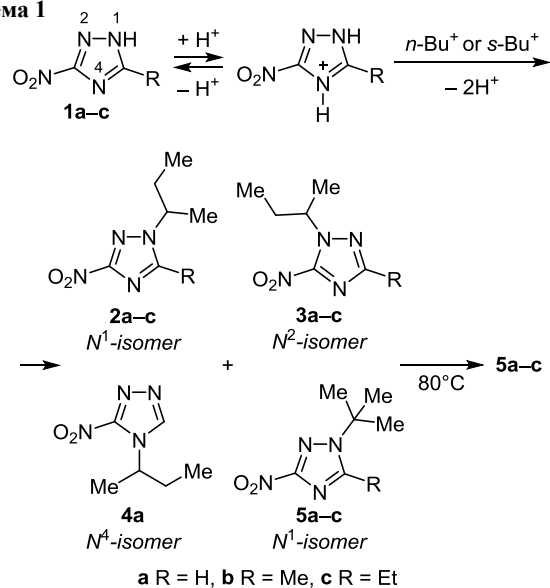
Катализируемые кислотами реакции азоловых гетероциклов могут протекать в условиях как кинетического, так и термодинамического контроля, что связано с реализацией различных tandemных процессов. Приведенные выше примеры описаны кратко и без акцента на возможность протекания термодинамически контролируемых процессов перегруппировок и трансформаций образующихся продуктов  $N$ -алкилирования. Таким образом, выяснение основных закономерностей процессов алкилирования нитро-1,2,4-триазолов в средах с повышенной кислотностью, а также путей превращения реагентов, приводящих к образующимся продуктам, важно для направленного синтеза заданного изомера.

С учетом слабых основных свойств 1,2,4-триазольного цикла и его высокой устойчивости к действию минеральных кислот в настоящей работе исследовано алкилирование нитро-1,2,4-триазолов бутиловыми спиртами (*n*-, *i*-, *t*- и *s*-BuOH) в среде с высокой кислотностью, обеспечивающей практически полное протонирование 1,2,4-триазольного цикла и исключаяющей таким образом возможность существования 1,2,4-триазолов как в форме триазолат-анионов, так и в непротонированной форме. В качестве такой среды была выбрана концентрированная  $H_2SO_4$ , играющая в данной реакции, кроме того, роль универсального растворителя и агента, связывающего  $H_2O$ . В результате проведенных исследований найдено, что взаимодействие нитро-1,2,4-триазолов с бутиловыми спир-

тами, имеющими структуру, в определенной мере способствующую стабилизации образующихся из них карбокатионов, успешно протекает в среде концентрированной  $H_2SO_4$  в диапазоне температур 0–80 °С.

Процесс алкилирования осуществляется по многомаршрутному механизму. При этом доленое участие отдельных направлений зависит от природы 1,2,4-триазола и спирта, температуры и времени реакции. Обнаружено, что взаимодействие 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов **1a–c** с *n*- и *s*-BuOH в средах с повышенной кислотностью протекает нетривиально. Продуктами взаимодействия *s*-BuOH с нитро-1,2,4-триазолом **1a**, по данным спектроскопии ЯМР  $^1H$ , является смесь изомеров со вторичными и третичными алкильными заместителями: 1-(*втор*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**2a**) –  $N^1$ -изомер, 1-(*втор*-бутил)-5-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**3a**) –  $N^2$ -изомер, 4-(*втор*-бутил)-3-нитро-4*H*-1,2,4-триазол (**4a**) –  $N^4$ -изомер, и 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**5a**) –  $N^1$ -изомер (схема 1, табл. 1). Обозначения " $N^1$ -,  $N^2$ - и  $N^4$ -изомер" указывают, какой атом азота 1,2,4-триазольного цикла был алкилирован, и не соответствуют названиям соединений согласно правилам номенклатуры IUPAC.

Схема 1



При температурах 0 и 22 °С в начале реакции в смеси продуктов алкилирования 1,2,4-триазола **1a** действием *s*-BuOH существенно преобладает  $N^2$ -изомер **3a**. Его мольная доля в смеси достигает 95.0–100.0% (табл. 1, опыты 1–7; рис. 1). Продолжительное выдерживание реакционной смеси при 22 °С до 168 ч способствует полному превращению мажорного изомера **3a** и образованию смесей, состоящих из  $N^1$ -изомеров **2a**, **5a** и  $N^4$ -изомера **4a**. В смеси, полученной через 168 ч, преобладают  $N^1$ -замещенные нитро-1,2,4-триазолы **2a** и **5a** с содержанием 38.3 и 41.0% соответственно. Мольная доля неизвестного ранее  $N^4$ -изомера **4a** достигает 20.6% (рис. 1).

Увеличение температуры при алкилировании 1,2,4-триазола **1a** действием *s*-BuOH способствует законо-

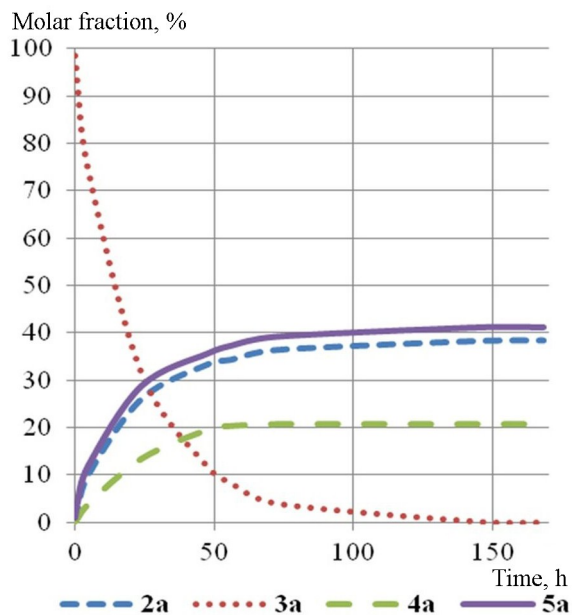
**Таблица 1.** Условия реакции, мольная доля продуктов **2–5 а** в полученной смеси и суммарный выход продуктов алкилирования 1,2,4-триазола **1а** действием *s*-BuOH\*

Опыт	Условия реакции		Мольная доля продукта в смеси**, %				Суммарный выход, %
	Температура, °С	Время, ч	2а	3а	4а	5а	
1	0	0.1	–	100.00	–	–	5
2	0	1.0	0.2	99.4	0.1	0.3	25
3	0	3.0	0.4	98.8	0.1	0.7	39
4	0	5.0	0.6	98.5	0.1	0.8	48
5	22	0.1	0.3	99.6	–	0.1	31
6	22	0.5	0.8	97.7	0.1	1.4	56
7	22	1.0	1.7	95.0	0.4	2.9	60
8	40	0.1	2.8	89.8	1.3	6.1	39
9	40	0.5	8.1	70.1	4.9	16.9	35
10	40	1.0	12.9	52.3	8.5	26.3	31
11	60	0.1	11.6	38.6	12.8	37.0	37
12	60	0.5	19.9	2.2	22.7	55.2	34
13	60	1.0	20.8	0.3	22.1	56.8	29

\* Количество реагентов: 1.14 г (10.0 ммоль) 1,2,4-триазола **1а**, 1.0 мл (11.2 ммоль) *s*-BuOH, 72 мл 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\* Установлено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

мерному снижению селективности реакции. Повышение температуры с 22 до 40 °С завершается полуконверсией, а при 60 °С – полной конверсией *N*<sup>2</sup>-изомера **3а** за 1 ч реакции (табл. 1, опыты 7, 10 и 13). При 60 °С соотношение изомеров кардинально меняется и среди региоизомеров **2–4 а** преобладает впервые полученный в данных условиях продукт *N*<sup>4</sup>-замещения – соединение **4а** (до 22.7%, опыты 11–13). Кроме того, через

**Рисунок 1.** Кинетические кривые для продуктов **2–5 а**, образующихся при алкилировании под действием *s*-BuOH 1,2,4-триазола **1а** при температуре 22 °С.**Таблица 2.** Условия реакции, мольная доля продуктов **2–5 а** в полученной смеси и суммарный выход продуктов алкилирования 1,2,4-триазола **1а** действием *n*-BuOH\*

Опыт	Условия реакции		Мольная доля продукта в смеси**, %				Суммарный выход, %
	Температура, °С	Время, ч	2а	3а	4а	5а	
1	20	1.0	0.2	98.0	0.1	1.7	7
2	20	24.0	16.4	70.9	5.4	7.3	46
3	20	48.0	30.3	41.0	11.8	16.9	39
4	80	0.1	17.2	20.2	34.1	28.5	21
5	80	0.5	24.8	0.7	36.6	37.9	17
6	80	1.0	28.9	Следы	29.1	42.0	12

\* Количество реагентов: 1.14 г (10.0 ммоль) 1,2,4-триазола **1а**, 1.0 мл (11.2 ммоль) *n*-BuOH, 72 мл 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\* Установлено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

0.5 ч доминирующим в смеси 1,2,4-триазолов **2–5 а** становится 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**5а**) (опыты 12 и 13). При повышении температуры до 80 °С при алкилировании действием *s*-BuOH нитро-1,2,4-триазола **1а**, независимо от времени реакции, во всех случаях с выходом 37% был выделен только один продукт – 1-(*трет*-бутил)-1,2,4-триазол **5а** (схема 1).

Очевидно, что использование *n*-BuOH не может приводить к формированию целевых (*n*-бутил)нитро-1,2,4-триазолов. Вместе с тем при взаимодействии 1,2,4-триазола **1а** с *n*-BuOH образуются такие же смеси продуктов **2–5 а**, как и при взаимодействии с *s*-BuOH (табл. 1, 2). При повышенной температуре (80 °С) в катализируемой концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> реакции 1,2,4-триазола **1а** и *n*-BuOH также наблюдается образование продукта замещения по атому азота N-4 – соединения **4а**, с повышенной мольной долей в смеси соединений **2–5 а** (до 36.6%, схема 1; табл. 2, опыты 4–6).

В реакции алкилирования нитро-1,2,4-триазола **1а** действием *i*-BuOH или *t*-BuOH с высоким выходом (до 98%) выделен единственный продукт – соединение **5а** (табл. 3). 1-(*Втор*-бутил)-5-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**3а**) фиксируется в смеси продуктов алкилирования 1,2,4-триазола **1а** действием *i*-BuOH только в начале реакции, при этом его мольная доля не превышает 4.0%. Увеличение температуры реакции нитро-1,2,4-триазола

**Таблица 3.** Зависимость выхода 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола (**5а**) от температуры и времени реакции алкилирования 1,2,4-триазола **1а** *i*-BuOH и *t*-BuOH\*

Время, ч	Выход продукта <b>5а</b> , %			
	<i>i</i> -BuOH or <i>t</i> -BuOH		<i>t</i> -BuOH	
	22 °С	80 °С	22 °С	80 °С
0.1	9	80	87	57
0.5	93	69	89	55
1.0	98	65	90	49

\* Количество реагентов: 1.14 г (10.0 ммоль) 1,2,4-триазола **1а**, 1.0 мл (11.2 ммоль) *i*-BuOH или 1.1 мл (11.2 ммоль) *t*-BuOH, 72 мл 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

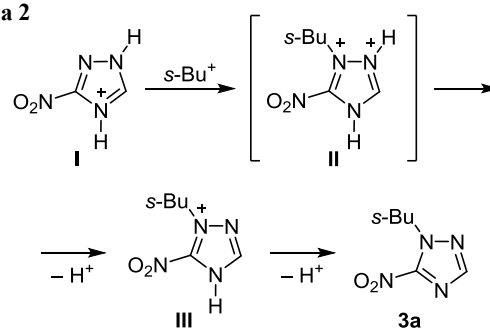
**1a** с *i*-BuOH и *t*-BuOH до 80 °С приводит к снижению выхода 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола (**5a**) (табл. 3). Вероятно, это обусловлено термически индуцируемыми процессами де-*трет*-бутирования. Процессы деалкилирования наблюдаются при функционализации азолов третичными спиртами в кислотных средах.<sup>11</sup>

Процесс алкилирования 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов **1a–c** в кислотных средах можно представить следующим образом. Концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обеспечивает протонирование 1,2,4-триазолов **1a–c** по наиболее основному атому азота N-4 с образованием катионов 1,2,4-триазол-4-ия.<sup>12</sup> Кроме того, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> способствует генерации из бутиловых спиртов стабильных карбокатионов. В кислотной среде также протекают классические взаимопревращения углеводородной цепи бутиловых спиртов, которые могут осуществляться как путем миграции водорода, так и путем переноса метильной группы,<sup>13</sup> с образованием из *n*- и *s*-BuOH *втор*-бутильного катиона и из *i*- и *t*-BuOH – *трет*-бутильного катиона. Характер возможных трансформаций спиртов согласуется с полученными в данной работе результатами алкилирования нитро-1,2,4-триазолов **1a–c** бутиловыми спиртами.

При алкилировании 1,2,4-триазола **1a** под действием *s*-BuOH в мягких условиях (при низкой температуре и непродолжительном времени реакции) реализуется кинетически контролируемое направление взаимодействия *втор*-бутильного катиона с катионом 3-нитро-1,2,4-триазолия **I**. *втор*-Бутильный карбокатион атакует катион **I** по единственному свободному реакционному центру – атому азота N-2. Атака осуществляется по неподеленной паре электронов атома азота N-2 или по  $\pi$ -связи при нем с последующей локализацией заместителя на атоме азота N-2. Возможны два пути получения *N*<sup>2</sup>-замещенного нитро-1,2,4-триазола **3a**. Первый – трехстадийный – через образование промежуточного интермедиата **II**. На второй стадии неустойчивый интермедиат **II** стабилизируется выбросом протона, по-видимому, из соседнего с *втор*-бутильным заместителем положения. На последней стадии катион 1-(*втор*-бутил)-5-нитро-1,2,4-триазолия **III** при снижении кислотности реакционной смеси путем разбавления ее H<sub>2</sub>O депротонируется и превращается в соответствующий 1-(*втор*-бутил)-5-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**3a**). Наиболее вероятный второй путь – одновременная атака *втор*-бутиловым карбокатионом по положению N-2 гетероцикла и депротонирование атома азота N-1 в соли нитро-1,2,4-триазолия **I**. Далее образующаяся соль **III** так же, как и в первом случае, депротонируется до *N*<sup>2</sup>-изомера **3a** (схема 2). Продукт кинетического контроля – *N*<sup>2</sup>-изомер **3a** – образуется быстро, его термодинамическая стабильность, как и у других *N*<sup>2</sup>-изомеров, содержащих алкильные заместители, относительно низкая.<sup>14</sup>

В жестких условиях (при увеличении продолжительности и температуры реакции) контроль реакции 1,2,4-триазола **1a** и *s*-BuOH меняется на термодинамический. Происходит изомеризация соединения **3a**, образующегося в условиях кинетического контроля, с внутри-

Схема 2



молекулярной миграцией алкильного заместителя и образованием смесей, в которых преобладают термодинамически более стабильные<sup>14</sup> *N*<sup>1</sup>-изомеры **2a** и **5a** и *N*<sup>4</sup>-изомер **4a**.

Путь реакции алкилирования 1,2,4-триазола **1a** под действием *n*-BuOH дополнительно включает стадию изомеризации углеводородной цепи из *n*-бутильного во *втор*-бутильный заместитель. Далее процесс проходит аналогично взаимодействию 1,2,4-триазола **1a** с *s*-BuOH. Процесс поступления *втор*-бутильного катиона в реакционную смесь алкилирования 1,2,4-триазола **1a** под действием *n*-BuOH лимитируется скоростью его образования и определяет состав продуктов алкилирования. При температуре 80 °С в начале реакции получена смесь всех четырех продуктов **2–5 a**. За 1 ч реакции наблюдается количественная конверсия *N*<sup>2</sup>-изомера **3a**, в результате чего выделена смесь продуктов **2a**, **4a** и **5a** с преобладанием (*трет*-бутил)нитро-1,2,4-триазола **5a** и содержанием соединений **2a** и **4a** в равных мольных долях (табл. 2, опыты 4–6). Особенностью реакции с использованием *n*-BuOH является максимальное содержание (36.6%) *N*<sup>4</sup>-изомера **4a** в смеси продуктов **2–5 a** (табл. 2, опыт 5).

В отличие от *n*-BuOH и *s*-BuOH действующим карбокатионом при использовании *i*-BuOH и *t*-BuOH является *трет*-бутиловый катион. Это согласуется с полученными экспериментальными данными процесса алкилирования 1,2,4-триазола **1a** под действием *i*-BuOH и *t*-BuOH, где в качестве единственного продукта получен 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (**5a**) независимо от температуры, времени реакции и используемого спирта (табл. 3).

Природа заместителя в положении 3(5) 1,2,4-триазолов **1b,c** оказывает существенное влияние на состав смеси продуктов алкилирования. Для 5(3)-замещенных 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов **1b,c** (R = Me, Et, схема 1), содержащих в положении 3(5) электронодонорные алкильные заместители, при взаимодействии с *s*-BuOH сохраняется аналогичный реакции с 1,2,4-триазолом **1a** механизм алкилирования, и кинетическими продуктами реакции являются *N*<sup>2</sup>-изомеры **3b,c**. В отличие от реакции с 1,2,4-триазолом **1a**, продуктами термодинамического контроля выступают только *N*<sup>1</sup>-изомеры – 5-алкил-1-(*втор*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазолы **2b,c** и 5-алкил-1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазолы **5b,c**. Продуктов *N*<sup>4</sup>-алкилирования обнаружено не было. Отличительной особенностью реакции с учас-

**Таблица 4.** Условия реакции, мольная доля продуктов **2b**, **3b** и **5b** в полученной смеси и суммарный выход продуктов алкилирования 1,2,4-триазола **1b** действием *s*-BuOH\*

Опыт	Условия реакции		Мольная доля продукта в смеси**, %			Суммарный выход, %
	Температура, °C	Время, ч	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>5b</b>	
1	0	1.0	Следы	99.6	0.4	27
2		24.0	50.2	Следы	49.8	24
3		48.0	14.1	–	85.9	22
4		72.0	Следы	–	100.0	16
5	22	0.1	25.2	51.6	23.2	23
6		1.0	31.0	2.6	66.4	26
7		5.0	29.2	–	70.8	19
8		24.0	Следы	–	100.0	14
9	40	1.0	16.6	Следы	83.4	25
10		3.0	16.2	Следы	83.8	19

\* Количество реагентов: 1.28 г (10.0 ммоль) 1,2,4-триазола **1b**, 1.0 мл (11.2 ммоль) *s*-BuOH, 72 мл 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\* Установлено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

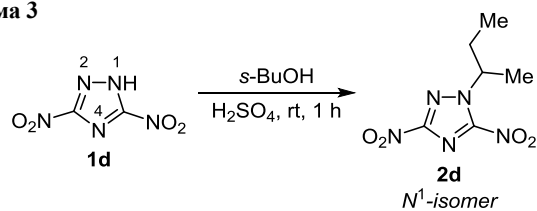
тием 1,2,4-триазолов **1b,c** является то, что *N*<sup>2</sup>-изомеры **3b,c** более склонны к позиционной и скелетной изомеризации углеводородной цепи *втор*-бутильного заместителя по сравнению с *N*<sup>2</sup>-изомером **3a**. Как следствие, во всех случаях при увеличении времени реакции процесс завершается преимущественным образованием соответствующего *трет*-бутилзамещенного производного **5b** (табл. 4) или **5c**.

Даже при действии на 1,2,4-триазол **1c** менее реакционноспособного *n*-BuOH при температуре 80 °C за 1 ч единственным продуктом реакции является 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-5-этил-1*H*-1,2,4-триазол (**5c**). Формирование 1-(*втор*-бутил)-3-нитро-5-этил-1*H*-1,2,4-триазола (**2c**) и 1-(*втор*-бутил)-5-нитро-3-этил-1*H*-1,2,4-триазола (**3c**) зафиксировано только в начале реакции в небольших количествах (12.6 и 6.7% соответственно). Для сравнения: описанная выше аналогичная реакция для 1,2,4-триазола **1a** приводит к образованию смесей продуктов **2a**, **4a** и **5a** (табл. 2).

Отсутствие *N*<sup>4</sup>-изомеров **4b,c** при алкилировании 1,2,4-триазолов **1b,c** действием *n*-BuOH и *s*-BuOH может быть вызвано стерическими препятствиями введения объемного *втор*-бутильного заместителя в соседнее с нитрогруппой и алкильной группой положение.

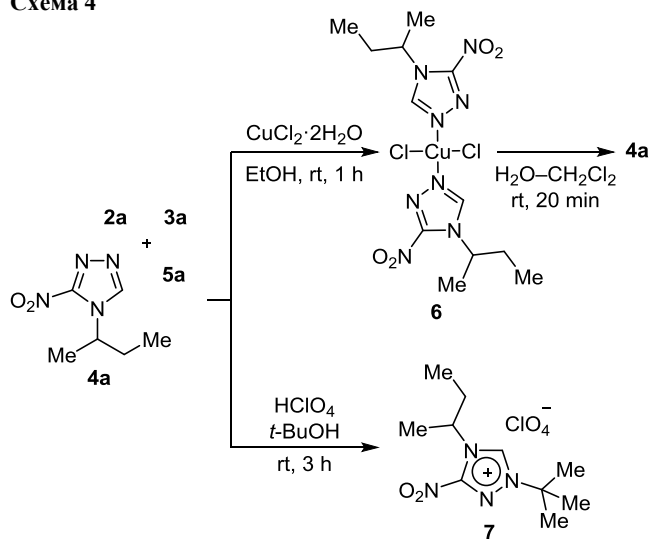
1,2,4-Триазолы **1b,c** так же, как и 1,2,4-триазол **1a**, алкилируются *t*-BuOH селективно, приводя к образованию соответствующих 5-алкил-1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов **5b,c**.

Кардинально меняется характер процесса при переходе от 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов **1a–c** к 3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазолу (**1d**). При алкилировании 1,2,4-триазола **1d**, содержащего в положениях 3 и 5 электроноакцепторные нитрогруппы, действием *s*-BuOH селективно образуется единственный продукт – 1-(*втор*-бутил)-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол (**2d**) (схема 3).

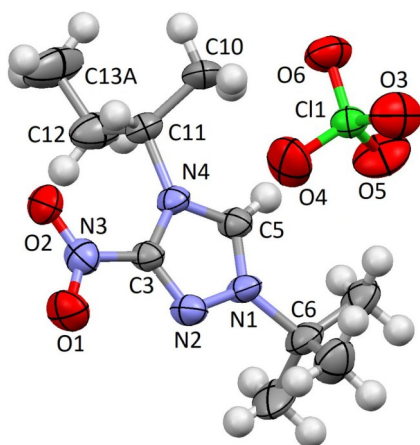
**Схема 3**

Направление атаки *втор*-бутильным катионом на атом азота N-1 гетероцикла подтверждено на основании данных спектров ЯМР <sup>13</sup>C. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения **2d** присутствуют два сигнала атомов углерода C-3 и C-5 при 151.4 и 157.6 м. д. соответственно, что доказывает его структуру как *N*<sup>1</sup>-замещенную.

Реакциями кватернизации в системе *t*-BuOH–HClO<sub>4</sub> и комплексообразования с CuCl<sub>2</sub> нами осуществлено превращение впервые полученного в процессе алкилирования нитро-1,2,4-триазола **1a** спиртами в кислотных средах *N*<sup>4</sup>-изомера **4a** и надежно установлена его структура. Действием CuCl<sub>2</sub> на смесь *N*-алкилированных 1,2,4-триазолов **2–5 a** было получено комплексное соединение **6**, в котором *N*<sup>4</sup>-изомер **4a** выступает в качестве монодентантного лиганда за счет участия в координации атома N-1. Селективное образование комплекса изомера **4a** объясняется наибольшей основностью 4-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов среди региоизомерных *N*-замещенных нитро-1,2,4-триазолов **2–5 a**.<sup>12</sup> Полученный комплекс **6** легко разлагается под действием H<sub>2</sub>O с образованием свободного лиганда **4a** (схема 4). В целом методика, основанная на последовательности реакций алкилирования, комплексообразования и декомплексообразования, носит общий характер и перспективна для получения различных 4-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов.

**Схема 4**

Влияние основности выявлено также при кватернизации изомерных *N*-алкил-1,2,4-триазолов **2–5 a** в системе *t*-BuOH–HClO<sub>4</sub>. Из смеси соединений **2–5 a** в реакцию вступает исключительно *N*<sup>4</sup>-изомер **4a**. Механизм реакции, основанный на генерации *трет*-бутиль-



**Рисунок 2.** Молекулярная структура соли **7** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

ного катиона, носит региоселективный характер. Кватернизация изомера **4a** протекает по атому азота N-1 с образованием перхлората 1-(*трет*-бутил)-4-(*втор*-бутил)-3-нитро-1,2,4-триазолия (**7**) (схема 4).

Структура соли **7** однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2). *Втор*-бутильный фрагмент соединения **7** разупорядочен по двум позициям в соотношении 0.58(2):0.42(2). Разупорядоченность *втор*-бутильной группы не связана с вращением вокруг связи N(4)–C(11), а вызвана наличием *R,S*-стереоизомеров асимметрического центра C-11. Геометрия 1,2,4-триазольного цикла близка, например, к геометрии иодида 1,4-диизопропил-1,2,4-триазолия.<sup>15</sup> Угол между плоскостями цикла и нитрогруппы равен 1.6°. Межионные взаимодействия в кристалле характеризуются связью C(5)–H···O(4) (расстояние H···O 2.32 Å) и сокращенным контактом N(3)···O(6) 2.862 Å.

Строение полученных соединений **2–5 a**, **2b**, **3b**, **5b**, **3c**, **5c**, **2d**, **6** и **7** подтверждено спектральными данными и элементным анализом. При отнесении сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H использовалась известная для алкилнитротриазолов закономерность, согласно которой сигналы протона H-3(5) нитро-1,2,4-триазольного цикла всегда располагаются в последовательности: δ (H-5 *N*<sup>4</sup>-изомера) > δ (H-5 *N*<sup>1</sup>-изомера) > δ (H-3 *N*<sup>2</sup>-изомера). Например, такие сигналы для соединений **2a** (*N*<sup>1</sup>-изомер), **3a** (*N*<sup>2</sup>-изомер) и **4a** (*N*<sup>4</sup>-изомер) наблюдаются при 8.90, 8.12 и 8.92 м. д. соответственно. Кроме того, в спектре присутствуют выраженные сигналы протонов *втор*-бутильного заместителя: мультиплеты протона группы CH, связанного с атомом азота, для соединений **2–4 a** регистрируются при 4.53–4.62, 5.20–5.28 и 5.01–5.06 м. д. соответственно. Протоны группы CH<sub>3</sub> изомеров **2–4 a** отмечаются в спектре в виде дублетов при 1.49, 1.57 и 1.66 м. д. и в виде триплетов при 0.75, 0.87 и 0.95 м. д. Сигналы протонов группы CH<sub>2</sub> изомерных производных **2–4 a**, ввиду их полного наложения, регистрируются в области 1.64–2.11 м. д.

Таким образом, изучен катализируемый кислотой синтез *N*-бутил-3(5)-нитро-1,2,4-триазолов из нитро-1,2,4-триазолов и бутиловых спиртов (*n*-, *i*-, *t*- и

*s*-BuOH) а также позиционная изомеризация и скелетные трансформации алкильных заместителей. Эффективным инструментом управления селективностью реакции является варьирование условий, в которых реализуются кинетически или термодинамически контролируемые направления реакции. В условиях кинетически контролируемого процесса образуются *N*<sup>2</sup>-изомеры – 1-(*втор*-бутил)-5-нитро-1*H*-1,2,4-триазолы. При увеличении времени и температуры контроль реакции меняется на термодинамический и образуются наиболее энергетически выгодные *N*<sup>1</sup>- и *N*<sup>4</sup>-изомеры: под действием *n*- и *s*-BuOH 3(5)-нитро-1*H*-1,2,4-триазол образует смеси 1-(*втор*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола (*N*<sup>1</sup>-изомер), 4-(*втор*-бутил)-3-нитро-4*H*-1,2,4-триазола (*N*<sup>4</sup>-изомер) и 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола (*N*<sup>1</sup>-изомер). Использование *i*- и *t*-BuOH приводит только к образованию 1-(*трет*-бутил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола. Впервые получены малодоступные продукты *N*<sup>4</sup>-алкилирования с максимальной мольной долей в смеси до 36.6%.

Направление реакции зависит и от структурных факторов: электронодонные заместители в положении 5(3) 3(5)-нитро-1,2,4-триазолов способствуют образованию только (*втор*-бутил)- и (*трет*-бутил)замещенных *N*<sup>1</sup>-изомеров, тогда как в случае 3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазола селективно получен единственный продукт – 1-(*втор*-бутил)-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол.

Кватернизация наиболее основного *N*<sup>4</sup>-изомера среди изомерных *N*-алкил-3(5)-нитро-1,2,4-триазолов в системе *t*-BuOH–HClO<sub>4</sub> протекает с образованием перхлората 1-(*трет*-бутил)-4-(*втор*-бутил)-3-нитро-1,2,4-триазолия. Направление атаки по атому азота N-1 и структура соли однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Методика, основанная на последовательности реакций алкилирования, комплексообразования и декомплексобразования использована нами для получения индивидуального 4-(*втор*-бутил)-3-нитро-4*H*-1,2,4-триазола.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Симекс ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III в Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub> или DMSO-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>: 2.07 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 29.8 и 206.3 м. д. для ядер <sup>13</sup>C; DMSO-*d*<sub>6</sub>: 2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.5 м. д. для ядер <sup>13</sup>C). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Thermo Scientific FlashEA 1112. Температуры плавления определены на столике Кофлера. Показатели преломления определены на рефрактометре ИРФ 454 Б2М.

Исходные нитро-1,2,4-триазолы **1a–d** получены по известной методике.<sup>16</sup>

**Синтез *N*-(*втор*-бутил)- и *N*-(*трет*-бутил)-1,2,4-триазолов **2–5 a**** (общая методика). К раствору 1.14 г (10.0 ммоль) нитро-1,2,4-триазола **1a** в 72 мл 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании по каплям добавляют 1.0 мл (11.2 ммоль) *n*- или *s*-BuOH в течение 0.1 ч. Условия

реакции, суммарные выходы и состав смесей продуктов алкилирования нитро-1,2,4-триазола **1a** под действием *s*-BuOH приведены в табл. 1, под действием *n*-BuOH – в табл. 2. По окончании реакции смесь выливают в 45 г H<sub>2</sub>O со льдом и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 мл). Органический экстракт промывают 4.5 мл водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 4.5 мл H<sub>2</sub>O до pH 7, сушат безводным MgSO<sub>4</sub>.

Суммарные выходы и составы смесей продуктов, указанные в табл. 1–4, определены после обработки реакционных смесей и упаривания растворителей при пониженном давлении.

**1-(Втор-бутил)-5-нитро-1H-1,2,4-триазол (3a)** получают перегонкой при пониженном давлении из 1.74 г смеси изомеров **2–5 a** (соотношение **2a:3a:4a:5a** = 0.8:97.7:0.1:1.4, табл. 1, опыт 6). Выход 1.41 г (81%), вязкое желтое масло, т. кип. 108 °C (2 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1.4859. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2973, 2940, 1553 (NO<sub>2</sub>), 1503, 1437, 1375, 1327 (NO<sub>2</sub>), 1278, 1219, 1091, 1061, 999, 967, 888, 833, 800, 662. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.12 (1H, с, Н-3); 5.28–5.20 (1H, м, NCH); 2.11–1.88 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.57 (3H, д, *J* = 6.5, CHCH<sub>3</sub>); 0.87 (3H, т, *J* = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 152.7; 149.3; 59.8; 29.2; 19.5; 9.8. Найдено, %: С 42.22; Н 5.84; N 32.96. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 42.35; Н 5.92; N 32.92.

**Синтез N-(втор-бутил)- и N-(трет-бутил)-1H-1,2,4-триазолов 2b, 3b, 5b** проводят по методике синтеза 1,2,4-триазолов **2–5 a** из 1.28 г (10.0 ммоль) нитро-1,2,4-триазола **1b** и 1.0 мл (11.2 ммоль) *s*-BuOH. Условия реакций, суммарные выходы и составы смесей продуктов алкилирования приведены в табл. 4.

**1-(втор-Бутил)-3-метил-5-нитро-1H-1,2,4-триазол (3b)**. Получают перегонкой при пониженном давлении из 1.85 г смеси изомеров **3b** и **5b** (соотношение **3b:5b** = 99.6:0.4, табл. 4, опыт 1). Выход 1.45 г (78%), вязкое желтое масло, т. кип. 81 °C (2 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1.4844. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2971, 2940, 2881, 1553 (NO<sub>2</sub>), 1504, 1451, 1383, 1333 (NO<sub>2</sub>), 1217, 1103, 1081, 998, 964, 841, 800, 748, 696, 662. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.18–5.12 (1H, м, NCH); 2.37 (3H, с, 3-CH<sub>3</sub>); 2.06–1.86 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.55 (3H, д, *J* = 6.6, CHCH<sub>3</sub>); 0.86 (3H, т, *J* = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 158.7; 152.3; 59.4; 29.2; 19.6; 13.4; 9.8. Найдено, %: С 45.56; Н 6.64; N 31.01. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.64; Н 6.57; N 30.42.

**1-(втор-Бутил)-3-нитро-5-метил-1H-1,2,4-триазол (2b) и 1-(трет-бутил)-3-нитро-5-метил-1H-1,2,4-триазол (5b)**. Выход 0.43 г (24%, соотношение **2b:5b** = 50.2:49.8, табл. 4, опыт 2), вязкое коричневое масло, т. кип. 110 °C (0.7 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1.4985. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: соединение **2b**: 2.72 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); соединение **5b**: 2.73 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 1.74 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**1-(втор-Бутил)-5-нитро-3-этил-1H-1,2,4-триазол (3c)** получают по методике синтеза 1,2,4-триазолов **2–5 a** из 1.42 г (10.0 ммоль) нитро-1,2,4-триазола **1c** и 1.0 мл (11.2 ммоль) *s*-BuOH при 0 °C в течение 1 ч. Выход 0.47 г (24%), вязкое желтое масло, т. кип. 41 °C (2 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1.4827. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2977, 2940,

2878, 1552 (NO<sub>2</sub>), 1504, 1477, 1451, 1383, 1329 (NO<sub>2</sub>), 1216, 1104, 1062, 998, 966, 840, 801, 662. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.18–5.13 (1H, м, NCH); 2.73 (2H, к, *J* = 7.6, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.94–1.86 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.54 (3H, д, *J* = 6.6, CHCH<sub>3</sub>); 1.28 (3H, т, *J* = 7.6, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.86 (3H, т, *J* = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 163.3; 152.3; 59.4; 29.2; 21.6; 19.6; 11.6; 9.8. Найдено, %: С 48.32; Н 7.21; N 27.83. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 48.47; Н 7.12; N 28.26.

**Синтез 1-(трет-бутил)-3-нитро-1H-1,2,4-триазолов 5a–c** проводят по методике синтеза 1,2,4-триазолов **2–5 a** из 10.0 ммоль нитро-1,2,4-триазола **1a–c** и 1.1 мл (11.2 ммоль) *t*-BuOH при 22 °C в течение 1 ч.

**1-(Трет-бутил)-3-нитро-1H-1,2,4-триазол (5a)**.<sup>9</sup> Выход 1.48 г (87%), белые кристаллы, т. пл. 96–97 °C (EtOH) (т. пл. 95–97 °C (EtOH)<sup>9</sup>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3163, 2992, 2945, 2918, 1556 (NO<sub>2</sub>), 1500, 1426, 1396, 1375, 1308 (NO<sub>2</sub>), 1264, 1229, 1165, 1024, 882, 839, 656, 610. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 8.75 (1H, с, Н-5); 1.73 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 162.7; 143.2; 61.1; 28.3. Найдено, %: С 42.28; Н 5.88; N 33.05. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 42.35; Н 5.92; N 32.92.

**1-(трет-Бутил)-3-нитро-5-метил-1H-1,2,4-триазол (5b)**. Выход 1.50 г (82%), белые кристаллы, т. пл. 87–88 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3612, 3579, 3440, 3377, 2951, 1547 (NO<sub>2</sub>), 1521, 1477, 1405, 1379, 1345 (NO<sub>2</sub>), 1312, 1257, 1234, 1122, 1045, 1024, 846, 715, 691, 657. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.73 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 1.74 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 159.8; 154.3; 62.4; 28.6; 15.2. Найдено, %: С 45.78; Н 6.49; N 31.56. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.64; Н 6.57; N 30.42.

**1-(трет-Бутил)-3-нитро-5-этил-1H-1,2,4-триазол (5c)**. Выход 1.60 г (81%), белые кристаллы, т. пл. 70–71 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3627, 3405, 2988, 2947, 2159, 1548 (NO<sub>2</sub>), 1509, 1474, 1404, 1374 (NO<sub>2</sub>), 1316, 1254, 1214, 1110, 1072, 1019, 988, 845, 815, 656. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.11 (2H, к, *J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.75 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.39 (3H, т, *J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 159.1; 154.0; 62.4; 28.8; 22.3; 11.2. Найдено, %: С 48.56; Н 7.18; N 28.02. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 48.47; Н 7.12; N 28.26.

**1-(Втор-бутил)-3,5-динитро-1H-1,2,4-триазол (2d)** получают по методике синтеза 1,2,4-триазолов **2–5 a** из 1.59 г (10.0 ммоль) 1,2,4-триазола **1d** и 1.0 мл (11.2 ммоль) *s*-BuOH при 25 °C в течение 1 ч. Выход 1.90 г (89%), белые кристаллы, т. пл. 96–97 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3507, 3439, 2983, 2927, 2887, 2854, 1738, 1709, 1578 (NO<sub>2</sub>), 1509, 1461, 1419, 1369, 1330 (NO<sub>2</sub>), 1319, 1277, 1212, 1114, 1002, 965, 860, 830, 657. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.31–5.26 (1H, м, NCH); 2.04–1.86 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.55 (3H, д, *J* = 6.6, CHCH<sub>3</sub>); 0.91 (3H, т, *J* = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 157.6; 151.4; 62.4; 29.0; 19.7; 10.4. Найдено, %: С 33.34; Н 4.26; N 33.10. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 33.49; Н 4.22; N 32.55.

**Комплекс 6**. К раствору 11.9 г (70 ммоль) смеси 1,2,4-триазолов **2–5 a** (соотношение **2a:3a:4a:5a** =

= 25.5:1.3:27.1:46.1) в 18 мл 96% EtOH добавляют раствор 2.80 г (16.4 ммоль) CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в 18 мл EtOH. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, затем добавляют 72 мл Et<sub>2</sub>O. Раствор перемешивают до выпадения осадка. Полученный комплекс отфильтровывают, промывают 10 мл Et<sub>2</sub>O и сушат на воздухе. Выход комплекса **6** рассчитывают на основе мольной доли *N*<sup>4</sup>-изомера **4a** в смеси соединений **2–5 а**. Выход 3.17 г (71%), бирюзовые кристаллы, т. пл. 178–179 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3399, 3255, 3194, 2975, 2938, 1673, 1566 (NO<sub>2</sub>), 1526, 1462, 1396, 1324 (NO<sub>2</sub>), 1293, 1195, 1108, 1001, 903, 840, 750. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.24 (2H, с, 2H-5); 4.86 (2H, уш. с, 2NCH); 1.78 (4H, уш. с, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.41 (6H, уш. с, 2CHCH<sub>3</sub>); 0.75 (6H, уш. с, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 162.9; 153.0; 57.2; 29.5; 20.6; 10.6. Найдено, %: С 30.42; Н 4.45; Cl 15.24; N 23.56. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 30.36; Н 4.25; Cl 14.93; N 23.60.

После выделения комплекса **6** из фильтрата, содержащего изомеры **2a**, **3a** и **5a**, растворители упаривают при пониженном давлении. К остатку добавляют 45 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, выпавший осадок отфильтровывают. Органический экстракт промывают 4.5 мл H<sub>2</sub>O и сушат безводным MgSO<sub>4</sub>. Выход смеси соединений **2a** и **5a** рассчитывают на основе их мольной доли в исходной смеси. Выход 7.40 г (85%), вязкое желтое масло, т. кип. 135 °С (0.6 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1.4993. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): соединение **2a** (47.7%): 8.90 (1H, с, H-5); 4.62–4.53 (1H, м, NCH); 1.89–1.64 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.49 (3H, д, *J* = 6.7, CHCH<sub>3</sub>); 0.75 (3H, т, *J* = 7.5, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); соединение **5a** (52.3%): 8.75 (1H, с, H-5); 1.73 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**4-(Втор-бутил)-3-нитро-1H-1,2,4-триазол (4a)**. К раствору 3.17 г (6.7 ммоль) комплекса **6** в 35 мл H<sub>2</sub>O добавляют 50 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 20 мин. После завершения реакции органический слой разделяют и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> упаривают при пониженном давлении. Выход 1.70 г (75%), вязкое желтое масло, т. кип. 138–140 °С (0.7 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1.5090. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3119, 2974, 2939, 2884, 1551, 1503 (NO<sub>2</sub>), 1455, 1371, 1316 (NO<sub>2</sub>), 1188, 1048, 999, 955, 833, 673, 648. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.92 (1H, с, H-5); 5.06–5.01 (1H, м, NCH); 2.01–1.89 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.66 (3H, д, *J* = 6.7, CHCH<sub>3</sub>); 0.95 (3H, т, *J* = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 154.1; 144.6; 56.63; 29.0; 19.9; 9.7. Найдено, %: С 42.43; Н 5.95; N 33.08. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 42.35; Н 5.92; N 32.92.

**Перхлорат 1-(трет-бутил)-4-(втор-бутил)-3-нитро-1,2,4-триазолия (7)**. Раствор 2.13 г (12.5 ммоль) смеси 1,2,4-триазолов **2–5 а** (соотношение **2a:3a:4a:5a** = 25.5:1.3:27.1:46.1) и 1.2 мл (12.5 ммоль) *t*-BuOH в 2 мл 72% HClO<sub>4</sub> перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч, затем разбавляют 2.5 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 1 мл H<sub>2</sub>O и сушат на воздухе. Выход продукта **7** рассчитывают на основе мольной доли *N*<sup>4</sup>-изомера **4a** в смеси

соединений **2–5 а**. Выход 0.50 г (78%), белые кристаллы, т. пл. 210 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3286, 3116, 3087, 2987, 1591, 1552 (NO<sub>2</sub>), 1467, 1380, 1312 (NO<sub>2</sub>), 1209, 1087, 1007, 848, 705, 625. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 10.44 (1H, с, H-5); 5.43–5.38 (1H, м, NCH); 2.29–2.08 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.07 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.82 (3H, д, *J* = 6.7, CHCH<sub>3</sub>); 1.07 (3H, т, *J* = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 152.6; 142.7; 67.3; 62.1; 28.9; 27.5; 18.8; 9.7. Найдено, %: С 36.92; Н 5.65; Cl 11.05; N 17.31. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 36.76; Н 5.86; Cl 10.85; N 17.15.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 7** проведено на дифрактометре Bruker Карра Apex II с CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\lambda$  0.71073 Å,  $\phi$ ,  $\omega$ -сканирование, температура 295(2) К). Кристаллы соли **7**, пригодные для PCA, получены медленным упариванием при комнатной температуре раствора соединения **7** в EtOH–H<sub>2</sub>O, 4:1. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по *F*<sup>2</sup> комплексом программ SHELXT-2014<sup>17</sup> и SHELXL-2018.<sup>18</sup> Полуэмпирический учет поглощения проведен по программе SADABS.<sup>19</sup> Рисунки выполнены с помощью программ MERCURY<sup>20</sup> и PLATON.<sup>21</sup> Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения **7** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2015427).

*Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск).*

*Авторы работы выражают благодарность Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение рентгеноструктурного анализа (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск).*

### Список литературы

- Larina, L.; Lopyrev, V. *Topics in Applied Chemistry. Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications*; Springer: Dordrecht, 2009.
- Agisho, H. A.; Esatu, H.; Hairat, S.; Zaki, M. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151989.
- (a) Degtyarik, M. M.; Lyakhov, A. S.; Ivashkevich, L. S.; Voitekhovich, S. V.; Sukhanov, G. T.; Grigoriev, Yu. V. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 950. (b) Григорьев, Ю. В.; Дегтярик, М. М.; Ивашкевич, О. А.; Григорьева, И. М. В кн. *Свиридовские чтения: сб. ст.*; БГУ: Минск, 2012, вып. 8, с. 189.
- (a) Xu, Z.; Cheng, G.; Zhu, S.; Lin, Q.; Yang, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2239. (b) Tolstyakov, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 719. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 719.] (c) Hasratyan, A. H.; Sukoyan, A. A.; Shakhmatuni, A. G.; Danagulyan, G. G.; Attaryan, H. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 1100. [Химия гетероцикл. соединений **2020**, *56*, 1100.]
- (a) Bagal, L. I.; Pevzner, M. S.; Sheludyakova, N. I.; Korusov, V. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *6*, 245. [Химия гетероцикл. соединений **1970**, 265.] (b) Samet, A. V.; Shestopalov, A. M.; Struchkova, M. I.; Nesterov, V. N.; Struchkov, Yu. T.; Semenov, V. V. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*,



1945. [Иzv. AN, Ser. khim. **1996**, 2050.] (с) Терпигорев, А. Н.; Щербинин, М. Б.; Базанов, А. Г.; Целинский, И. В. *Журн. орган. химии* **1982**, 18, 463. (d) Остапкович, А. М.; Кофман, Т. П.; Лисицина, Л. В.; Певзнер, М. С. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология* **1979**, 402. (e) Nagao, Y.; Sano, S.; Ochiai, M.; Fujita, E. *Tetrahedron* **1990**, 46, 3211. (f) Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Ayvazyan, A. G.; Tamazyan, R. A.; Panosyan, H. A.; Danagulyan, G. G.; Attaryan, H. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 253. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 253.]
6. (a) Middleton, R. W.; Monney, H.; Parrick, J. *Synthesis* **1984**, 740. (b) Holzer, W. *Tetrahedron* **1991**, 47, 5471. (c) Sukhanov, G. T.; Filippova, Yu. V.; Sukhanova, A. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 1340. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1438.]
7. (a) Koren, A. O. *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, 39, 1111. (b) Koren, A. O.; Gaponik, P. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 1366. [Химия гетероцикл. соединений **1990**, 1643.] (с) Сачивко, А. В.; Твердохлебов, В. П.; Целинский, И. В. *Журн. орган. химии* **1986**, 22, 1112. (d) Koren, A. O.; Gaponik, P. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 1315. [Химия гетероцикл. соединений **1990**, 1574.] (e) Сараев, В. В.; Гаврилов, А. С.; Голод, Е. Л. *Журн. орган. химии* **1999**, 35, 1093. (f) Gaponik, P. N.; Voitekhovich, S. V.; Lyahov, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, 36, 326. [Химия гетероцикл. соединений **2000**, 387.] (g) Grigor'ev, Yu. V.; Gaponik, P. N.; Koldobskii, G. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1670. [Журн. орган. химии **2001**, 37, 1740.] (h) Gaponik, P. N.; Voitekhovich, S. V.; Klyaus, B. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, 40, 598. [Журн. орган. химии **2004**, 40, 624.]
8. Grigoriev, Yu. V.; Voitekhovich, S. V.; Ivashkevich, O. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 610. [Журн. орган. химии **2012**, 48, 611.]
9. Sukhanova, A. G.; Sakovich, G. V.; Sukhanov, G. T. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, 44, 1368. [Химия гетероцикл. соединений **2008**, 1680.]
10. (a) Brinkevich, S. D.; Maliborskii, A. Ya.; Kapusto, I. A.; Sverdlov, R. L.; Grigor'ev, Yu. V.; Ivashkevich, O. A.; Shadyro, O. I. *High Energy Chem.* **2019**, 53, 147. (b) Saraev, V. V.; Kanakina, T. P.; Pevzner, M. S.; Golod, E. L.; Ugrak, B. I.; Kachala, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, 32, 928. [Химия гетероцикл. соединений **1996**, 1078.]
11. (a) Gavrilov, A. S.; Golod, E. L.; Kachala, V. V.; Ugrak, B. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1741. [Журн. орган. химии **2001**, 37, 1822.] (b) Voitekhovich, S. V.; Gaponik, P. N.; Lyahov, A. S.; Ivashkevich, O. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 949. [Химия гетероцикл. соединений **2001**, 1035.]
12. Bagal, L. I.; Pevzner, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, 6, 517. [Химия гетероцикл. соединений **1970**, 558.]
13. Ингольд, К. *Теоретические основы органической химии*; Мир: Москва, 1973.
14. Ivashkevich, O. A.; Matulis, V. E.; Elkind, P. D.; Gaponik, P. N.; Sukhanov, G. T.; Sukhanova, A. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 70. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 83.]
15. Elnajjar, F. O.; Binder, J. F.; Kosnik, S. C.; Macdonald, C. L. B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 1251.
16. Кофман, Т. П. *Иzv. СПбГТИ (ТУ)* **2010**, 7, 43.
17. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, A71, 3.
18. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.
19. Sheldrick, G. M. *SADABS*, v. 2008-1; Bruker AXS Inc.: Madison, 2008.
20. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Stree, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453.
21. Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 9.