

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 1,4-ДИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНА ИЗ 1-МЕТИЛ-5-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ДИМЕТИЛСУЛЬФАТА*

Ключевые слова: 1,4-диметил-1,2,4-триазол-5-он, диметилсульфат, 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазол, алкилирование, региоселективность.

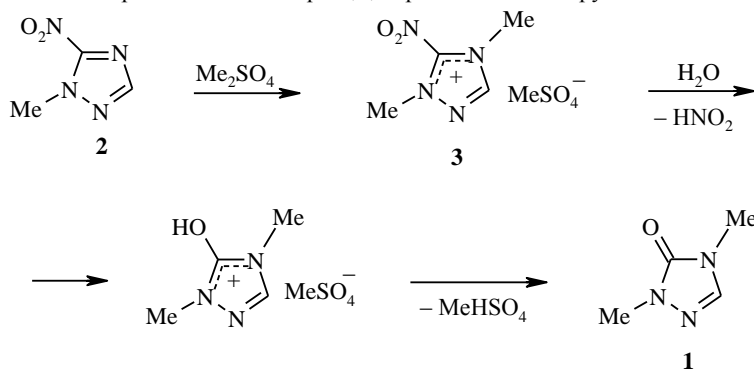
Алкилирование незамещенного 3-нитро-1,2,4-триазола диметилсульфатом протекает неселективно с образованием сложной смеси продуктов N-моно- (1-, 2- и 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов), N,N-дизамещения (нитротриазолиевых солей) и 1,4-диметил-1,2,4-триазол-5-она (**1**) [2]. При этом последний образуется в незначительном количестве. В случае проведения процесса в недостатке алкилирующего агента выход **1** не превышает 3%, в избытке – 7%.

При кватернизации N-монозамещенных нитротриазолов возникает вопрос о селективности реакции, определяющей в значительной мере ее путь и образующиеся продукты. Основными продуктами кватернизации N-монозамещенных нитротриазолов являются N,N-дизамещенные соли и образующиеся в результате превращения нитротриазолиевого цикла N,N-диалкилнитротриазолы.

Исследование процесса исчерпывающего алкилирования N-монометил-замещенных нитротриазолов диметилсульфатом показало возможность селективной кватернизации 2-метилзамещенного нитротриазола с образованием триазолонна **1**. При алкилировании 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола (**2**) диметилсульфатом для атаки электрофильным агентом доступны два неравноценных атома N₍₁₎ и N₍₄₎ гетероцикла. По-видимому, нитротриазолы с замещенными атомами азота, в частности, N₂-замещенными, не могут быть кватернизованы в α-положение к заместителю из-за пространственных затруднений и пониженной нуклеофильности. Это хорошо согласуется с данными по протонированию 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола, проходящему по атому N₍₄₎ [3]. Тогда наиболее вероятно процесс протекает следующим образом: на первом этапе атака электрофильным агентом азолового гетероцикла проходит по доступной для координации неподеленной паре электронов атома N₍₄₎ или по π-связи при нем с последующей локализацией заместителя на атоме N₍₄₎. Делокализация положительного заряда на атоме углерода при нитро-группе приводит к образованию неустойчивой реакционноспособной 1,4-диметил-5-нитро-1,2,4-триазолиевой соли **3**, чувствительной к действию нуклеофильных реагентов. Под воздействием воды соль **3** переходит в триазолон **1**.

Процесс проходит гладко при температуре 36–40 °С. При нагревании до 55–60 °С происходит неуправляемая экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением бурых газов и выбросом реакционной массы.

* Сообщение 4 серии "Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами". Сообщение 3 см. [1].



Анализ реакционной массы методом ГЖХ показал, что через 14 ч реакции выход триазолонна **1** составляет 20.4%, при увеличении времени реакции до 34 ч выход достигает 38.3%.

Синтезированный триазолон **1** охарактеризован ЯМР и ИК спектрами. В ИК спектре присутствует сильная полоса C=O при 1725 см⁻¹, характерная для карбонильного атома кислорода N,N-диалкил-

1,2,4-триазолонов-5 [4], а полосы антифазных и синфазных колебаний группы NO₂ при 1555 и 1320 см⁻¹, характерные для исходного триазола **1**, отсутствуют [1]. В спектре ЯМР ¹H имеются два синглета протонов метильных групп равной интенсивности при 3.55 и 3.58 м. д.

1,4-Диметил-1,2,4-триазол-5-он (3). Суспензию 9.6 г (0.075 моль) 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола и 18.9 г (0.15 моль) диметилсульфата перемешивают при 36–40 °С в течение 34 ч, охлаждают до 22 °С и выделяют одним из следующих способов: а) к реакционной массе при перемешивании добавляют 14.5 мл воды и 7.6 г соды; б) к реакционной массе при перемешивании добавляют 4.7 мл воды. Выпавший продукт отфильтровывают на воронке Шотта. Т. пл. 130–131 °С (из воды). ИК спектр (таблетка KBr), ν, см⁻¹: 1725 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 3.55 (3H, с, N-CH₃); 3.58 (3H, с, N-CH₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Ильясова, *ХГС*, 1378 (2006).
2. Г. Т. Суханов, Г. В. Сакович, А. Г. Суханова, А. Ю. Лукин, *ХГС*, 1168 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 994 (2005)].
3. Л. И. Багал, М. С. Певзнер, *ХГС*, 558 (1970). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **6**, 517 (1970)].
4. A. Bernardini, P. Viallefont, J. Daunis, M.-L. Roumestant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1191 (1975).

Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова^а, А. Г. Суханова

Федеральное государственное унитарное предприятие
Федеральный научно-производственный центр "Алтай",

Поступило 25.10.2005

Бийск Алтайского края 569322, Россия
e-mail: post@frpc.secna.ru

^аИнститут проблем химико-энергетических технологий
СО РАН, Бийск Алтайского края 569322
e-mail: ipc@ttadm@yorline.ru

ХГС. – 2006. – № 10. – С. 1584
