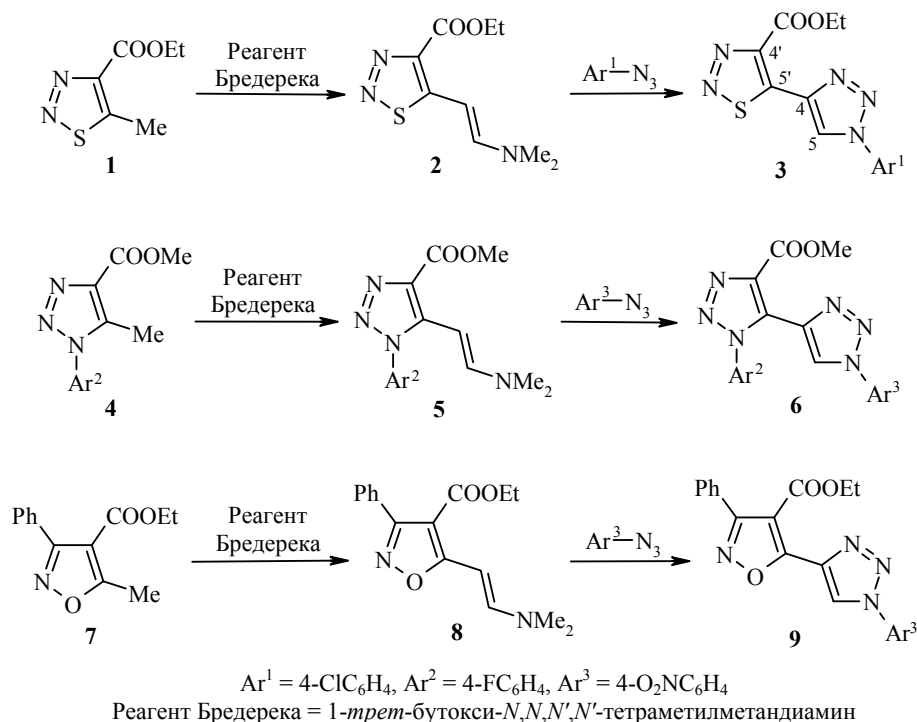


## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-(АЗОЛ-5-ИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

**Ключевые слова:** азиды, азолы, изоксазолы, 1,2,3-тиадиазолы, 1,2,3-триазолы, циклоприсоединение.

Мы предлагаем новый общий и эффективный метод синтеза 4-(азол-5-ил)-1,2,3-триазолов реакцией циклоприсоединения азидов к 2-азолилен-аминам. Показано, что енамины **2**, **5**, **8** вступают в реакцию [3+2]-циклоприсоединения при сплавлении с ароматическими азидами с образованием исключительно бициклических соединений **3**, **6**, **9** с высокими выходами. Региоспецифичность реакции, по-видимому, обусловлена "пуш-пульным" характером енаминов, взаимодействие которых с цвиттер-ионными азидами приводит к образованию одного из двух возможных региоизомеров. Следует отметить, что, в отличие от конденсированных 1,2,3-триазолов [1], бициклические ансамбли типа соединений **3**, **6**, **9** являются малодоступными [2]. Обнаруженное превращение представляет собой первый пример реакции циклоприсоединения 3-гетариленаминов к азидам [1, 3]. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и элементного анализа. Отнесение в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сделано на основании данных 2D HMBС эксперимента для соединений **3** и **8**.



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 ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ на С, Н, N проведён на автоматическом анализаторе Perkin Elmer 2400 II, анализ на серу – титрованием сульфат-аниона после сжигания в кислороде.

**Этил-5-[(E)-2-(диметиламино)этинил]-1,2,3-тиадиазол-4-карбоксилат (2).** К 0.172 г (1 ммоль) соединения **1** добавляют 0.553 г (3 ммоль) реактива Бредерера [4] и нагревают 2 ч при 50 °С. Реакционную массу охлаждают и приливают гексан. Осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.184 г (81%). Т. пл. 114–115 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.32 (3H, т, *J* = 7.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.99 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.34 (2H, к, *J* = 7.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.14 (1H, д, *J* = 13.0, =CH); 7.41 (1H, д, *J* = 13.0, =CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 39.5 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, низкая интенсивность); 60.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 84.3 (=CH); 141.1 (C-5); 153.9 (=CH); 161.5 (C=O); 163.6 (C-4). Найдено, %: С 47.80; Н 5.91; N 18.21; S 14.14. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 47.56; Н 5.77; N 18.49; S 14.11.

**Метил-5-[(E)-2-(диметиламино)этинил]-1-(4-фторфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (5).** Получают аналогично соединению **2**. Выход 0.249 г (86%). Т. пл. 145–146 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.77 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.82 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 13.4, =CH); 7.62–7.47 (4H, м, H Ar); 7.71 (1H, д, *J* = 13.4, =CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 39.4 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 52.2 (OCH<sub>3</sub>); 110.7 (=CH); 116.6 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 23.2, *m*-C Ar); 128.5 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 9.6, *o*-C Ar); 129.1 (C-5); 132.6 (*i*-C Ar); 142.1 (=CH); 149.0 (C-4); 162.1 (д, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 247.4, *p*-C Ar); 162.4 (C=O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –111.1. Найдено, %: С 57.87; Н 5.27; N 19.37. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.93; Н 5.21; N 19.30.

**Этил-5-[(E)-2-(диметиламино)этинил]-3-фенилизоксазол-4-карбоксилат (8).** Получают аналогично соединению **2**. Выход 0.238 г (83%). Т. пл. 85–87 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.13 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.01 (6H, уш. с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.08 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.75 (1H, д, *J* = 13.5, =CH); 7.35–7.46 (2H, м, H Ph); 7.50 (1H, д, *J* = 13.5, =CH); 7.53–7.68 (3H, м, H Ph). Найдено, %: С 67.18; Н 6.39; N 9.71. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.12; Н 6.34; N 9.78.

**Этил-5-[1-(4-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-1,2,3-тиадиазол-4-карбоксилат (3).** К 0.227 г (1 ммоль) соединения **2** добавляют 0.153 г (1 ммоль) 4-хлорфенилазида и нагревают 1 ч при 120–140 °С. Реакционную массу охлаждают и приливают гексан. Осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.291 г (87%). Т. пл. 227–228 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.52 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.59–7.76 (2H, м, H Ar); 7.90–8.09 (2H, м, H Ar); 9.37 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 62.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 122.0 (*m*-C Ar); 123.3 (C-5); 130.2 (*o*-C Ar); 134.9 (*p*-C Ar); 135.5 (*i*-C Ar); 137.0 (C-4); 146.5 (C-5'); 152.2 (C-4'); 161.4 (C=O). Найдено, %: С 46.03; Н 2.98; N 20.84; S 9.62. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 46.50; Н 3.00; N 20.86; S 9.55.

**Метил-1-(4-нитрофенил)-3'-(4-фторфенил)-1H,3'H-4,4'-би-1,2,3-триазол-5'-карбоксилат (6).** Получают аналогично соединению **3**. Выход 0.376 г (92%). Т. пл. 237–239 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.82 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.34 (2H, т, *J* = 8.6, H Ar); 7.59 (2H, д, *J* = 8.8, *J* = 4.7, H Ar); 8.20 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 8.42 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 9.46 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 52.7 (OCH<sub>3</sub>); 116.4 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 23.2, *m*-C 3'-Ar); 121.0 (*m*-C 1-Ar); 125.6 (*o*-C 1-Ar), 126.5 (C-5); 128.4 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 9.1, *o*-C 3'-Ar); 131.4 (*i*-C 3'-Ar); 132.2 (C-4); 133.7 (C-5'), 136.7 (*i*-C 1-Ar); 140.2 (C-4'); 147.1 (*p*-C 1-Ar); 160.6 (C=O); 162.6 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 248.6, *p*-C 3'-Ar). Найдено, %: С 53.01; Н 2.89; N 23.99. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>FN<sub>7</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 52.82; Н 2.95; N 23.95.

**Этил-5-[1-(4-нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-3-фенилизоксазол-4-карбоксилат (9).** Получают аналогично соединению **3**. Выход 0.319 г (79%). Т. пл. 241–243 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.17 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.27 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.46–7.57 (3H, м, H Ar); 7.63–7.69 (2H, м, H Ar); 8.34–8.40 (2H, м, H Ar); 8.45–8.52 (2H, м, H Ar); 9.70 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 61.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 109.1 (C-4'); 121.1 (*o*-C Ar); 124.6 (C-5); 125.7 (*m*-C Ar); 128.2 (*o*-C Ph); 129.5 (*m*-C Ph); 130.1 (*p*-C Ph); 137.1 (*i*-C Ar); 140.5 (*i*-C Ph); 140.7 (C-4); 147.8 (*p*-C Ar); 162.0 (C=O); 162.9 (C-3'); 164.3 (C-5'). Найдено, %: С 59.55; Н 3.59; N 17.24. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 59.26; Н 3.73; N 17.28.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 11-03-00579-а) за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. А. Шафран, В. А. Бакулев, Ю. А. Розин, Ю. М. Шафран, *ХГС*, 1295 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1040 (2008)].
2. В. П. Кривопапов, О. П. Шкурко, *Успехи химии*, **74**, 369 (2005).
3. W. Peng, S. Zhu, *Tetrahedron*, **59**, 4395 (2003).
4. H. Brederick, G. Simchen, H. Hoffmann, P. Horn, R. Wahl, *Angew. Chem.*, **79**, 311 (1967).

**В. А. Бакулев\***, **И. В. Ефимов**, **Н. А. Беляев**,  
**Ю. А. Розин**, **Н. Н. Волкова**, **О. С. Ельцов**

Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: vasilij.bakulev@toslab.com

Поступило 24.09.2011

ХГС. – 2011. – № 12. – С. 1900

#### СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ТРИОДИДА ОКСАЗОЛО[3,2-*a*]ХИНОЛИНИЯ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛ-1-(3-МЕТИЛБУТ-2-ЕНИЛ)ХИНОЛИН-2(1*H*)-ОНА

**Ключевые слова:** 1-бром-3-метилбут-2-ен, 4-метилхинолин-2(1*H*)-он, триодид 2-(1-иод-1-метилэтил)-5-метил-1,2-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-*a*]хинолиния.

Известно [1, 2], что *S*-пренильные производные гетероциклов реагируют с галогенами с образованием шестичленных циклов, что связано с электрофильной атакой на  $\beta$ -углеродный атом. Нами установлено, что при взаимодействии 4-метил-1-(3-метилбут-2-енил)хинолин-2(1*H*)-она (**1**) с иодом электрофильная атака галогена идёт по концевому  $\gamma$ -углеродному атому двойной связи и при этом образуется триодид 2-(1-иод-1-метилэтил)-5-метил-1,2-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-*a*]хинолиния (**2**).

Соединение **1** получено реакцией 4-метилхинолин-2(1*H*)-она с 1-бром-3-метилбут-2-еном в 2-PrOH в присутствии щёлочи.

