

N-3,3,3-Трифторпропенильные производные азолов

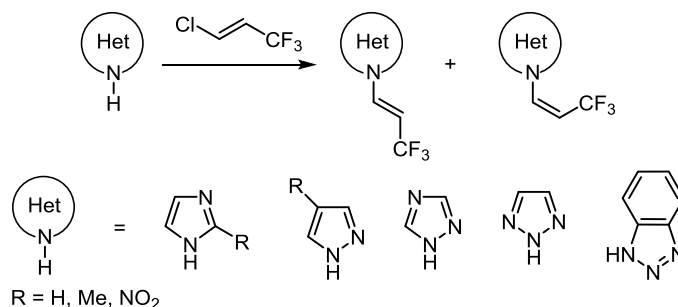
Кирилл И. Петко^{1*}, Андрей А. Филатов^{1,2}, Юрий Л. Ягупольский¹

¹ Институт органической химии НАН Украины,
ул. Мурманская, 5, Киев 02094, Украина, e-mail: kirpet@ukr.net

² НПО "Енамин",
ул. Красноткацкая, 78, Киев 02094, Украина

Поступило 27.01.2022

Принято 12.02.2022



Изучено взаимодействие *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с азотистыми гетероциклами, рассмотрены зависимости между природой гетероцикла, температурой реакции и соотношением *цис*- и *транс*-изомеров в конечных продуктах замещения. Выделены азолы, содержащие *транс*-3,3,3-трифторпропенильную группу у атома азота.

Ключевые слова: имидазолы, пиразолы, *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропен, триазолы, *цис-транс* изомерия.

Транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (HFCO-1233zd) – один из новых доступных промышленных фторхлоруглеводородов – обладает низким потенциалом влияния на озоновый слой и поэтому допустимый для использования и как агент для аэрозолей, и как растворитель¹ и, таким образом, пригодный как для лабораторных, так и для промышленных синтезов в качестве реагента. Наличие подвижного атома хлора, способного к замещению под действием нуклеофильных агентов, позволяет использовать это соединение в качестве синтона для введения трифторпропенильной группы в органические соединения. Такие соединения, обладающие неопределяемой фторированной группой, в свою очередь, могут служить исходными для различных функционализаций молекул. Однако до настоящего времени химические свойства *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена исследованы мало, а большая часть патентной литературы посвящена применению его как растворителя. Были изучены некоторые реакции *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с кислородсодержащими нуклеофилами,^{2–8} в том числе исследование реакций *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с фенолами было проведено в нашей лаборатории.⁹ С другой стороны, взаимодействие *транс*-1-хлор-3,3,3-

трифторпропена с азотсодержащими нуклеофилами до настоящего времени остается почти не исследованным. Имеется упоминание¹⁰ продукта замещения атома хлора в *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропене пиперидиновым фрагментом. Более систематическое изучение реакций *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с вторичными аминами недавно описано в патенте.¹¹ Единственный пример взаимодействия *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с азолами – имидазолом и пиразолом – описан в патенте,¹² однако конечные продукты, полученные с низкими выходами (10 и 11%), представляют собой смеси изомеров и не полностью охарактеризованы.

В нашей лаборатории в течение многих лет проводятся исследования по введению новых фторированных заместителей в молекулы азотсодержащих гетероциклов и изучению химических свойств полученных соединений. Так, ранее нами были впервые исследованы азолы с 2-бромтетрафторэтильной,¹³ 1,2,2-трифтортрихлорэтильной,¹⁴ 2-хлордифторвинильной,¹⁵ 2-метокси-2*H*-перфторэтильной¹⁶ и некоторыми другими группами у атома азота.

В продолжение этих исследований в настоящей работе мы провели изучение взаимодействия *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с различными азолами,

синтезировав новые соединения с 3,3,3-трифторпропенильной группой у атома азота.

Нас также интересовал вопрос сохранения исходной *транс*-конфигурации реагента после замещения атома хлора нуклеофилом, поскольку реакция замещения проходит через присоединение–отщепление. Такие реакции часто приводят к образованию смеси *транс*- и *цис*-изомеров.¹⁷ На примере производных пиразола мы изучили некоторые зависимости соотношения геометрических изомеров конечного продукта от условий проведения реакции и нуклеофильности гетероцикла. В качестве исходных соединений мы выбрали простейшие азолы, содержащие от одного до четырех атомов азота, а также азолы, монозамещенные донорной либо акцепторной группой. Однако оказалось, что пиррол в виде натриевой соли взаимодействует с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном очень активно и неоднозначно, а выход целевого продукта замещения не превышает 5%. Тетразол в виде тетразолида натрия не взаимодействует с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном даже при длительном нагревании в ампуле. Лучшие результаты были получены при исследовании производных имидазола, пиразола и триазолов. Нами были изучены азолы, сильно различающиеся по нуклеофильности и, соответственно, по реакционной способности. Так, вначале исследовались высоконуклеофильные гетероциклы – незамещенные либо содержащие донорную группу производные имидазола и пиразола: имидазол (**1a**), 2-метилимидазол (**1b**), пиразол (**1c**), 4-метилпиразол (**1d**). Затем были изучены и низконуклеофильные гетероциклы – содержащие нитрогруппу диазолы и производные триазола: 3(5)-нитроимидазол (**1e**), 3-нитропиразол (**1f**), 1,2,4-триазол (**1g**), 1,2,3-триазол (**1h**) и бензотриазол (**1i**).

Взаимодействие исходных соединений **1a–h** с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном проводили в различных условиях в зависимости от природы гетероцикла. Наиболее нуклеофильные субстраты – имидазол (**1a**) и 2-метилимидазол (**1b**) – взаимодействуют с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном при нагревании в ампуле до 120–130°C в течение 3 ч, образуя с высокими выходами соответствующие 3,3,3-трифторпропенильные производные **2a,b**. При этом *транс*-конфигурация исходного пропена сохраняется в конечных продуктах.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a,b** сигнал протона в положении 2 трифторпропенильной группы проявляется в области 5.72–5.91 м. д. в виде дублета кватетов с КССВ ³J_{HH} = 14.0 и ³J_{HF} = 7.0 Гц, который в картине спектра вырождается в секстет. Сигнал протона в положении 1 трифторпропенильной группы проявляется в виде дублета (иногда с мультиплетным расщеплением) с КССВ 14.0 Гц.

В отличие от производных имидазола, пиразол (**1c**) и 4-метилпиразол (**1d**) в описанных выше условиях взаимодействуют с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном крайне медленно с незначительной конверсией, выходы целевых продуктов при этом не превышают 2–5%. Для получения препаративных выходов нами были получены соответствующие натриевые соли

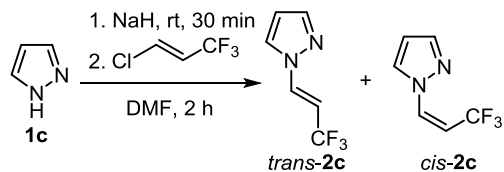
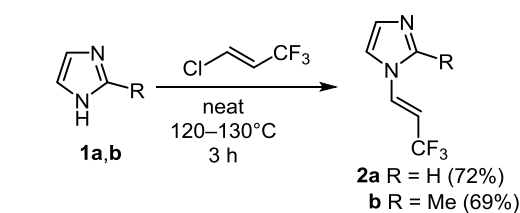
пиразола и 4-метилпиразола в высокополярном растворителе – ДМФА. Реакция натриевых солей пиразола и 4-метилпиразола **1c,d** с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном происходила очень легко и сопровождалась экзотермическим эффектом. Целевые соединения **2c,d** были выделены с высокими выходами (50–85%), однако продукты **2c,d** представляли собой смеси *цис*- и *транс*-изомеров.

В спектрах ЯМР ¹H *цис*-изомеров **2c,d** сигналы протонов при двойной связи фторированной группы находится в более сильном поле. Сигнал протона в положении 1 трифторпропенильной группы проявляется в виде дублета с меньшей КССВ (около 10 Гц), по сравнению с *транс*-формами, что характерно именно для *цис*-форм олефинов. Сигнал протона в положении 2 трифторпропенильной группы вырожден и проявляется в виде пентета с КССВ около 10 Гц. Нам не удалось выделить чистые минорные *цис*-продукты методом хроматографии.

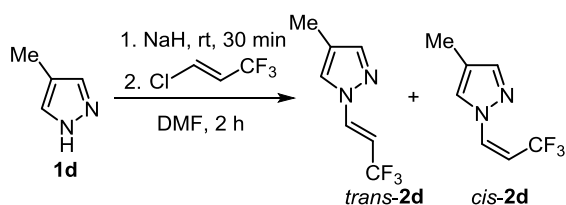
Соотношение изомеров в конечных продуктах реакции зависит как от температуры, так и от наличия донорного заместителя (метильной группы) в цикле. Так, взаимодействием пиразолида натрия с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном без охлаждения реакционной смеси (наблюдается саморазогрев реакционной смеси до 80–90°C после однократного добавления реагента при комнатной температуре) была получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении *транс/цис* = 4:1. Реакция сопровождалась осмолением, выход целевого продукта был около 50%. При охлаждении реакционной смеси, не допуская нагревания выше 40°C, был получен практически чистый *транс*-изомер **2c**, содержащий не более 1–2% примеси *цис*-изомера, с выходом 85%. Взаимодействие с 4-метилпиразолидом натрия даже при охлаждении реакционной смеси и проведении реакции при 30–40°C привело к смеси *цис*- и *транс*-изомеров **2d** в соотношении *транс/цис* = 2:1. Дальнейшее снижение температуры и проведение реакции при 5–10°C также привело к смеси изомеров, однако в соотношении *транс/цис* = 10:1. В обоих случаях выход смеси изомеров был высоким и составлял 75–85%. Использование охлаждения реакционной смеси до –5°C привело к получению практически чистого *транс*-изомера **2d**, хотя выход продукта снизился до 40% вследствие низкой конверсии. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение нуклеофильности соли гетероцикла (наличие донорной группы) и повышение температуры приводит к большей вероятности обращения геометрической конфигурации в конечном продукте (схема 1).

Натриевые соли гетероциклов **1e–i** почти не взаимодействуют в ДМФА с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном как при комнатной температуре, так и при таком нагревании, которое бы не позволило испариться из реакционной смеси легколетучему фторированному реагенту. Взаимодействие с натриевой солью **1f** в ДМФА в открытой колбе при 60–80°C в течение 2 ч привело к выходу целевого продукта около 7%. Для получения высоких выходов целевых продуктов,

Схема 1

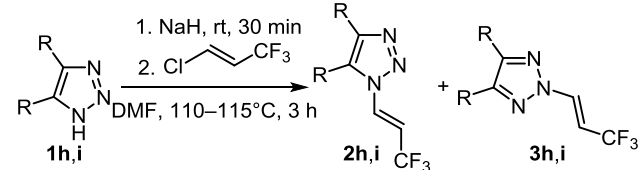
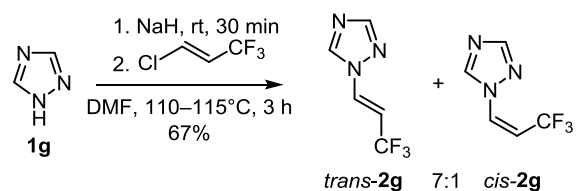
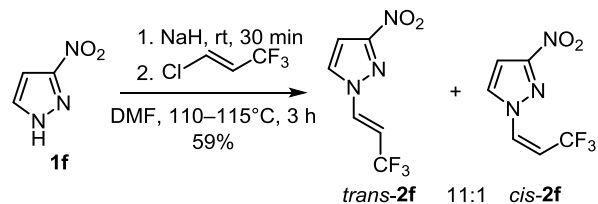
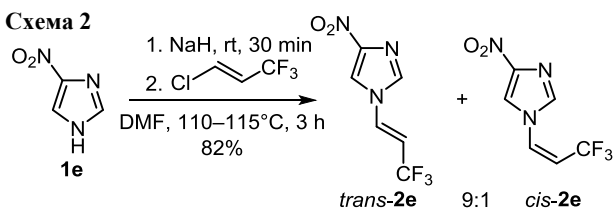


Temperature, °C	trans/cis	Yield, %
80–90	4:1	50
30–40	98:2	85



Temperature, °C	trans/cis	Yield, %
30–40	2:1	85
5–10	10:1	75
–7÷–5	99:1	40

Схема 2



h R = H 2h/3h 9:1, Yield 79%
i R + R = CH=CH–CH=CH 2i/3i 4:1, Yield 95%

необходимо проводить реакции в ампуле при 110–115°C. В случае соединений **1e–g** реакция идет исключительно по одному из двух возможных атомов азота вследствие сильной разницы в нуклеофильности реакционных центров, однако получаются смеси *транс*- и *цис*-изомеров со значительным преобладанием *транс*-формы (схема 2). Смеси изомеров выделены с выходами 59–82%. Конечные продукты представляют собой кристаллы. Во всех случаях нам удалось выделить чистые *транс*-изомеры путем кристаллизации из гексана с выходами 42–65%.

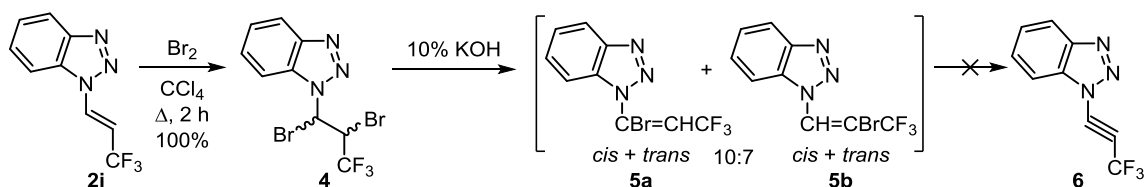
В отличие от вышеописанных субстратов, взаимодействие 1,2,3-триазола (**1h**) и бензотриазола (**1i**) с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном происходит по обоим реакционным центрам. Основными являются продукты замещения по положению 1 (соединения **2h,i**), а продукты замещения по положению 2 (соединения **3h,i**) – минорные. Соединения **2** и **3 h,i** были разделены хроматографически. Особенностью последних гетероциклов является отсутствие обращения конфигурации при трифторпропенилировании атома азота. Примесей *цис*-изомеров **2** и **3 h,i** нами обнаружено не было.

Двойная связь в трифторпропенильной группе азолов более устойчива к действию электрофильных агентов по сравнению с нефторированными олефинами. Так, реакция присоединения Br₂ в соединении **2i** проходит только в кипящем CCl₄ при облучении реакционной смеси лампой накаливания в 500 Вт в течение 2 ч. Был выделен 1-(1,2-дибром-3,3,3-трифтор-

пропил)бензотриазол (**4**) в виде смеси двух диастереомерных форм в соотношении 5:1 с практически количественным выходом.

Мы предприняли попытку получить соответствующее трифторэтинильное производное путем отщепления двух молекул бромоводорода при взаимодействии соединения **4** с водной щелочью, однако неудачно. Согласно спектральным данным, полученным при записи спектра ПМР пробы из реакционной смеси, отщепление первой молекулы бромоводорода происходит очень легко под действием 10% раствора щелочи с образованием смеси четырех соединений: *цис*- и *транс*-форм 1-(1-бром-3,3,3-трифторпропенил)бензотриазола (**5a**) и 1-(2-бром-3,3,3-трифторпропенил)бензотриазола (**5b**), которые нами не разделялись. Соотношение соединений **5a/5b** составляло 10:7 судя по соотношению интенсивностей мультиплетного сигнала при 6.7 м. д (*цис*- и *транс*-СВг=CHCF₃) и двух отдельно стоящих синглетов при 7.24 и 7.84 м. д (*цис*- и *транс*-CH=СВгCF₃). Общая интенсивность ароматических сигналов соответствовала четырем суммарным интенсивностям упомянутых выше сигналов, что указывает на то, что реакция монодегидробромирования протекала однозначно. Соединения **5a,b** не были выделены и полностью охарактеризованы, поскольку нас интересовало выделение индивидуального соединения **6**, а не разделение смеси, и изучение возможности бисдегидробромирования. Однако постепенное нагревание до 100°C и повышение концентрации щелочи до 20–50% не

Схема 3



привело к получению соединения **6**, а закончилось разложением (схема 3).

Таким образом, нами изучено взаимодействие *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена с азотистыми гетероциклами, рассмотрены зависимости между природой гетероцикла, температурой реакции и соотношением *цис*- и *транс*-изомеров в конечных продуктах замещения. Выделены азолы, содержащие *транс*-3,3,3-трифторпропенильную группу у атома азота.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance DRX-500 (125 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ^{19}F зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance DRX-500 (470 МГц), Bruker Avance 400 (376 МГц) или Varian Gemini 200 (188 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт CCl_3F . Элементный анализ выполнен в лаборатории аналитической химии Института органической химии НАН Украины. Содержание брома определено по методу Шёнигера.¹⁸ Температуры плавления определены в открытом капилляре и не исправлены. Хроматографическое разделение изомеров проведено с использованием колонки с силикагелем 70–230 меш (Aldrich), элюент пентан– CH_2Cl_2 , 1:2. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинках Silufol 254, визуализация в УФ свете при 254 нм.

Взаимодействие имидазола (1a) и 2-метилимидазола (1b) с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном. В стеклянной ампуле емкостью 100 мл, содержащей эффективный магнитный якорь, помещают 13.6 г (0.2 моль) имидазола (**1a**) или 16.4 г (0.2 моль) 2-метилимидазола (**1b**) и при охлаждении в ледяной бане добавляют 13.0 г (0.1 моль) *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена. Ампулу герметично закрывают и при интенсивном перемешивании постепенно нагревают, поднимая температуру до 120–130°C в течение 1 ч, нагревают в течение еще 3 ч при этой температуре и затем охлаждают. Образуется гетерогенная смесь, состоящая из целевого продукта и не смешивающегося с ним гидрохлорида исходного гетероцикла, после охлаждения образующего плотную кристаллическую массу. Добавляют 100 мл H_2O , целевой продукт экстрагируют МТБЭ (2 × 100 мл), органический слой промывают 100 мл H_2O , сушат K_2CO_3 , растворитель отгоняют, остаток перегоняют при пониженном давлении.

***Транс*-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-имидазол (2a).** Выход 11.7 г (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 55–57°C, т. кип. 81–82°C (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.91 (1H, д, к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$,

$=\text{CHCF}_3$); 7.16 (1H, с, H-4); 7.20 (1H, с, H-5); 7.42 (1H, д, $J = 14.0$, N–CH=CHCF₃); 7.72 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 105.1 (к, $^2J_{\text{CF}} = 35.0$, =CHCF₃); 116.0; 123.1 (к, $^1J_{\text{CF}} = 266.0$, CF₃); 130.6 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, N–CH=CHCF₃); 131.9; 137.4. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): –62.07––62.05 (м, CF₃). Найдено, %: C 44.70; H 3.22; N 17.33. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: C 44.45; H 3.11; N 17.28.

2-Метил-*транс*-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-имидазол (2b). Выход 12.2 г (69%), бесцветная жидкость, застывающая в холодильнике, т. пл. 17–18°C, т. кип. 88–90°C (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.45 (3H, с, CH₃); 5.72 (1H, д, к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, =CHCF₃); 6.93 (1H, с, H-4); 7.09 (1H, с, H-5); 7.32 (1H, д, $J = 14.0$, N–CH=CHCF₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 12.5; 104.1 (к, $^2J_{\text{CF}} = 35.0$, =CHCF₃); 114.7; 122.7 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF₃); 129.3; 129.4; 129.6 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, N–CH=CHCF₃); 145.6. Спектр ЯМР ^{19}F (188 МГц), δ , м. д. (J , Гц): –62.3 (д, $J = 6.0$, CF₃). Найдено, %: C 47.70; H 3.92; N 16.03. $\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: C 47.73; H 4.01; N 15.90.

Взаимодействие пиразола (1c) и 4-метилпиразола (1d) с *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном. К раствору 6.7 г (0.1 моль) пиразола (**1c**) или 8.4 г (0.1 моль) 4-метилпиразола (**1d**) в 70 мл безводного ДМФА порциями добавляют 5.0 г (2.5 г в пересчете на чистый гидрид, 0.11 моль) NaH в виде 50% суспензии в минеральном масле и перемешивают при комнатной температуре до прекращения выделения газа (около 30 мин). Затем охлаждают реакционную смесь и добавляют в один прием 20 г (0.155 моль) *транс*-1-хлор-3,3,3-трифторпропена. Если добавление проводить без предварительного охлаждения начинается весьма экзотермическая реакция и в течение 5–6 мин реакционная смесь саморазогревается до 80–90°C и сильно темнеет. При предварительном охлаждении ледяной баней (0°C в бане) до 3–6°C внутри реакционной смеси, после добавления реагента разогрев происходит до 30–40°C. При охлаждении баней –10°C (лед с солью) и начальной температурой внутри реакционной смеси около –3–0°C происходит разогрев до 5–10°C, а при предварительном охлаждении внутри реакционной смеси до –10°C или ниже реакция идет медленно, саморазогрев незначителен. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при указанных температурах, добавляют 200 мл H_2O , продукт экстрагируют МТБЭ (2 × 100 мл), промывают H_2O от ДМФА (3 × 200 мл). Растворитель отгоняют, остаток перегоняют.

***Транс*-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-пиразол (2c).** Выход 13.8 г (85%, при проведении реакции при 30–40°C), бесцветная жидкость, застывающая в холодильнике, т. пл. 10–11°C, т. кип. 147–148°C (760 мм рт. ст.).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.25 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 6.44 (1H, с, Н-4); 7.50 (1H, д, $J = 14.0$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 7.60 (1H, с, Н-3); 7.71 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 104.0 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 108.8; 123.6 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 133.5 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 143.2. Спектр ЯМР ^{19}F (188 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.3 (д, $J = 6.0$, CF_3). Найдено, %: С 44.54; Н 3.17; N 17.27. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: С 44.45; Н 3.11; N 17.28.

4-Метил-транс-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-пирозол (2d). Выход 15.0 г (85%, 90+% чистоты с примесью цис-изомера, при проведении реакции при 5–10°C), бесцветные тонкие пластинки, т. пл. 36–37°C (гексан), т. кип. 58–60°C (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.10 (3H, с, CH_3); 6.10 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.34 (1H, с, Н-3); 7.40 (1H, д, $J = 14.0$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 7.50 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 8.6; 102.2 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 119.6; 123.5 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 127.9; 133.8 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 144.2. Спектр ЯМР ^{19}F (188 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.3 (д, $J = 6.0$, CF_3). Найдено, %: С 47.54; Н 3.98; N 15.83. $\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: С 47.73; Н 4.01; N 15.90.

Взаимодействие низконуклеофильных азолов 1e–i с транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропеном. К раствору 0.1 моль азолов 1e–i в 70 мл безводного ДМФА в ампуле емкостью 150 мл порциями добавляют 5.0 г (2.5 г в пересчете на чистый гидрид, 0.11 моль) NaNH_2 в виде 50% суспензии в минеральном масле и перемешивают при комнатной температуре до прекращения выделения газа (около 30 мин). Затем добавляют в один прием 20 г (0.155 моль) транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропена. Ампулу закрывают и при интенсивном перемешивании постепенно нагревают, поднимая температуру до 110–115°C, перемешивают в течение 3 ч при этой температуре. Из первоначально практически прозрачного раствора выпадает обильный осадок NaCl . Добавляют 200 мл H_2O , целевой продукт экстрагируют МТБЭ (2 \times 100 мл), органический слой промывают H_2O от ДМФА (3 \times 300 мл), сушат K_2CO_3 , растворитель отгоняют. Остаток в виде твердого продукта кристаллизуют из гексана, выделяя соответственно транс-формы соединений 2e–i. Хроматографией маточных растворов после кристаллизации соединений 2h,i выделяют соединения 3h,i, элюент CH_2Cl_2 –пентан, 2:1. Соединение 3h имеет характерный запах и является весьма летучим. Его можно очистить возгонкой при атмосферном давлении.

4-Нитро-транс-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-имидазол (2e). Выход 13.2 г (64%), желтые кристаллы, т. пл. 72–74°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.27 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.54 (1H, д. д, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 7.81 (1H, с, Н-5); 8.14 (1H, с, Н-2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 110.1 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 116.7–116.9 (м); 122.4 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 130.0; 130.4 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 135.9; 149.0. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.9 (д. д, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, CF_3). Найдено, %: С 34.97; Н 2.02; N 20.33. $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 34.80; Н 1.95; N 20.29.

3-Нитро-транс-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-пирозол (2f). Выход 9.4 г (45%), желтые кристаллы, т. пл. 68–69°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.52 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.02 (1H, д, $J = 2.0$, Н-5); 7.49 (1H, д. д, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 7.55 (1H, д, $J = 2.0$, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 104.8; 109.4 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 122.6 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 133.2 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 158.8. Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.1 (д. д, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, CF_3). Найдено, %: С 35.02; Н 1.82; N 20.31. $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 34.80; Н 1.95; N 20.29.

Транс-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-1,2,4-триазол (2g). Выход 6.9 г (42%), бесцветные кристаллы, т. пл. 61–63°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.50 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.56 (1H, д. м, $J = 14.0$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 8.05 (1H, с, Н-3); 8.31 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 108.4 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 124.1 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 129.7 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 144.3; 153.5. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.6 (д. д, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, CF_3). Найдено, %: С 36.71; Н 2.42; N 25.58. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3$. Вычислено, %: С 36.82; Н 2.47; N 25.76.

Транс-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-1,2,3-триазол (2h). Выход 10.6 г (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 83–84°C. R_f 0.4. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.50 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.79 (1H, с, Н-4); 7.82 (1H, д, $J = 14.0$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 7.92 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 108.9 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 122.3 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 122.5; 130.8 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 134.8. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.7 (д. д, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, CF_3). Найдено, %: С 36.69; Н 2.54; N 25.81. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3$. Вычислено, %: С 36.82; Н 2.47; N 25.76.

Транс-2-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-2H-1,2,3-триазол (3h). Выход 0.7 г (4%), бесцветные кристаллы, т. пл. 42–43°C. R_f 0.8. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.58 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.81 (1H, д. м, $J = 14.0$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 7.83 (2H, с, Н-4,5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 107.3 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 123.1 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 133.8 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 137.2. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.7 (д. д, $^3J_{\text{HF}} = 6.0$, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$, CF_3). Найдено, %: С 36.77; Н 2.42; N 25.69. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3$. Вычислено, %: С 36.82; Н 2.47; N 25.76.

Транс-1-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-1H-бензотриазол (2i). Выход 14.9 г (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 112–114°C. R_f 0.3. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.67 (1H, д. к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, $=\text{CHCF}_3$); 7.48–7.52 (1H, м, Н Ar); 7.64–7.70 (2H, м, Н Ar); 8.05 (1H, д. м, $J = 14.0$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 8.17 (1H, д, $J = 5.0$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 106.5 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, $=\text{CHCF}_3$); 109.5; 120.7; 123.1 (к, $^1J_{\text{HF}} = 266.0$, CF_3); 125.4; 129.4; 129.8 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 131.4; 145.4. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): -62.7 (д, $J = 6.0$, CF_3). Найдено, %: С 50.80; Н 2.77; N 19.77. $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3$. Вычислено, %: С 50.71; Н 2.84; N 19.71.

Транс-2-(3,3,3-трифторпроп-1-ен-1-ил)-2H-бензотриазол (3i). Выход 3.6 г (17%), бесцветные кристаллы,

т. пл. 72–74°C. R_f 0.7. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.95 (1H, д, к, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HF}} = 7.0$, =CHCF₃); 7.42–7.45 (2H, м, H Ar); 7.40–7.50 (2H, м, H Ar); 8.04 (1H, д, $J = 14.0$, N–CH=CHCF₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 111.5 (к, $^2J_{\text{HF}} = 35.0$, =CHCF₃); 118.5; 122.5 (к, $J = 266.0$, CF₃); 129.4; 135.1 (к, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$, N–CH=CHCF₃); 145.5. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): –62.7 (д, $J = 6.0$, CF₃). Найдено, %: С 50.63; Н 2.91; N 19.88. С₉H₆F₃N₃. Вычислено, %: С 50.71; Н 2.84; N 19.71.

1-(1,2-Дибром-3,3,3-трифторпропил)-1H-бензотриазол (4) получают в виде смеси диастереомеров в соотношении 5:1. Раствор 2.13 г (0.01 моль) соединения **2i** и 1.75 г (0.011 моль) Br₂ в 50 мл ССl₄ кипятят при освещении лампой дневного света в 500 Вт в течение 2 ч. Промывают от остатков Br₂ 50 мл 3% раствора Na₂SO₃, органический слой отделяют. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Выход 3.73 г (100%), т. пл. 45–60°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.32–5.36 и 5.55–6.62 (1H, оба м, 5:1, –CHBrCF₃); 7.02 и 7.15 (1H, оба д, 5:1, $J = 9.0$, N–CHBr–CHCF₃). 7.45–7.55 (1H, м, H Ar); 7.60–7.70 (2H, м, H Ar); 8.15–8.18 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц), δ , м. д. (J , Гц): –67.72÷–67.70 и –65.03÷–65.01 (оба м, 5:1, CF₃). Найдено, %: С 29.13; Н 1.90; Br 42.19. С₉H₆Br₂F₃N₃. Вычислено, %: С 28.98; Н 1.62; Br 42.85.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

1. Sicard, A. J.; Baker, T. R. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 9164.
2. Ruh, R. P. US Patent 2739987, 1956.
3. Komata, T.; Hosoi, K.; Akiba, S. WO Patent 2007/37119A1.
4. Komata, T.; Hosoi, K.; Akiba, S. EP Patent 1950191 A1, 2008.
5. Yamazaki, T.; Miyazaki, E.; Takada, N. JP Patent 5816037B2, 2015.
6. Paul, S. A.; Doran, M.; Hodgson, E. J.; Murray, J. H.; Flaherty, S. WO Patent 2016/132111.
7. Liu, Y. Q.; Huang, H. M.; Liu, J.; Singh, R. R. US Patent 2017/349519A1.
8. Yasuyuki, G.; Kenji, H. JP Patent 6299011B2, 2018.
9. Mushta, O. I.; Kremlev, M. M.; Filatov, A. A.; Yagupolskii, Yu. L. *J. Fluorine Chem.* **2020**, 232, 109456.
10. Miyagava, A.; Naka, M.; Yamazaki, T.; Kawasaki-Takasuka, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4395.
11. Komata, T.; Fujiwara, M.; Akiba, S.; Hosoi, K.; Narizuka, S. WO Patent 2006/046417 A1.
12. Chen, B. B.; Syvret, R. G.; Polsz, C. A.; Liu, H.; Miller, J. F.; Clarkson, L. WO Patent 2019/067394 A1.
13. Petko, K. I.; Kot, S. Y.; Yagupolskii, L. M. *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 301.
14. Petko, K. I.; Sokolenko, T. M.; Kot, S. Yu.; Kasyanchuk, T. A.; Yagupol'skii, L. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 563.
15. Petko, K. I.; Kot, S. Yu.; Yagupol'skii, L. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 546.
16. Petko, K. I.; Filatov, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 666.
17. Rappoport, Z. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 474.
18. *Методы количественного органического анализа*; Гельман, Н. Е., Ред.; Химия: Москва, 1987.