

Л. И. Верещагин, Ф. А. Покатилов, В. Н. Кижняев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные по методам синтеза и свойствам замещенных 4(5)-нитро-1,2,3-триазолов.

Ключевые слова: гидразоноксимы, метазионовая кислота, нитровиниламины, 4(5)-нитро-1,2,3-триазолы, 1,2,3-триазолы, 1,2,3-триазол-1-оксиды, гетероциклизация, энергоемкие соединения.

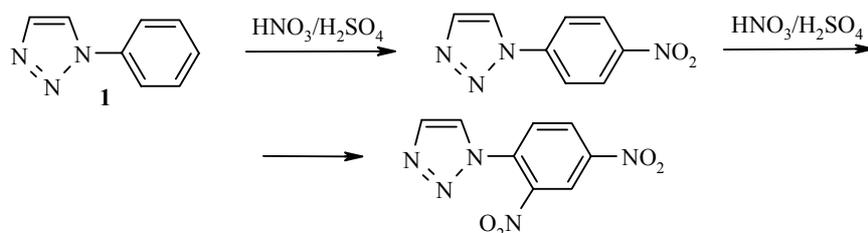
На фоне большого литературного материала, посвященного методам получения вицинальных триазолов и их свойствам, химия нитрозамещенных триазолов этого ряда находится в зачаточном состоянии. В то же время вицинальные нитротриазолы, согласно имеющимся данным, в перспективе могут найти применение в синтезе лекарственных веществ, красителей, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства, в качестве энергоемких компонентов реактивных топлив, порохов специального назначения и в других областях техники. Однако практическое использование этих соединений сдерживается отсутствием технологически удобных методов их получения. До настоящего времени не разработано достаточно эффективных препаративных методов их синтеза. Относительно свойств известно лишь то, что нитрогруппа триазола способна каталитически восстанавливаться до аминогруппы и замещаться на различные нуклеофильные фрагменты, а триазольное кольцо алкилируется алкилгалогенидами и присоединяется к активированной кратной связи. Вероятно, ограниченность сведений объясняется малой доступностью нитротриазолов вицинального ряда, что прежде всего связано с пассивностью 1,2,3-триазола в реакциях электрофильного замещения по углеродным атомам, в частности в процессах нитрования. В этой связи представляется целесообразным рассмотреть пути синтеза нитрозамещенных 1,2,3-триазолов прямым нитрованием с учетом условий, определяющих входение нитрогруппы в азольное кольцо, а также пути построения нитротриазола циклизацией открытоцепных нитросоединений и оценить их свойства.

1. Синтез нитро-1,2,3-триазолов

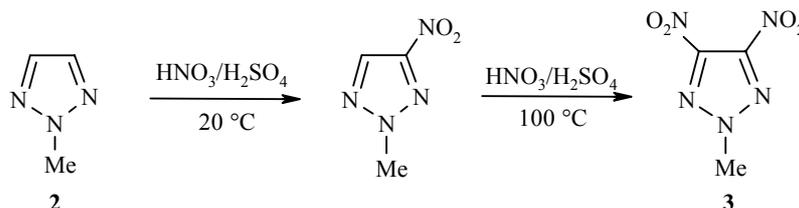
1.1. Нитрование 1,2,3-триазолов

Инертность атомов углерода триазольного цикла по отношению к электрофильным реагентам обусловлена таким распределением электронной плотности ядра, при которой атомы углерода несут частично положительный заряд, что препятствует присоединению катиона нитрония.

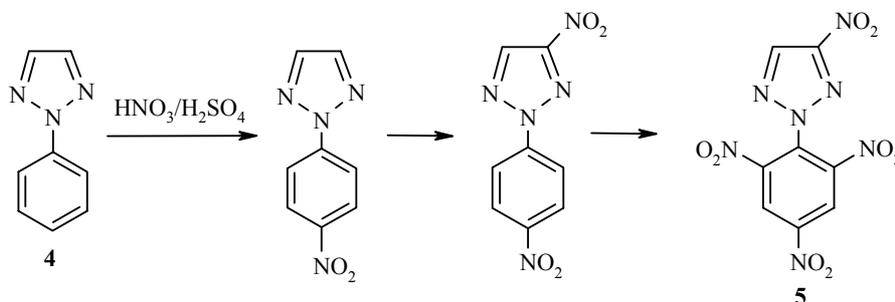
Поэтому путь прямого нитрования ядра незамещенного вицинального триазола до настоящего времени не осуществлен. Безуспешными оказались попытки введения нитрогруппы в ядро гетероцикла 1-фенил- и 4-фенил-1,2,3-триазолов. 1-Фенил-1,2,3-триазол (**1**) при нитровании даже в жестких условиях не образует 4(5)-нитрозамещенный триазол. При этом нитруется только фенильное кольцо, первоначально, в *para*-, а затем и в *ortho*-положение [1–3].



Наличие таких заместителей, как алкильный или *n*-нитрофенильный в положении 2 снимает запрет на прямое нитрование гетероцикла. В работе [4] описаны неожиданные результаты нитрования 2-метил-1,2,3-триазола (**2**) и его 1-оксида. Показано, что эти соединения при нитровании смесью серной и азотной кислот при 20 °С образуют 2-метил-4-нитротриазолы, а при 100 °С даже 4,5-динитротриазолы **3**, что является перспективным направлением получения новых энергоемких систем.

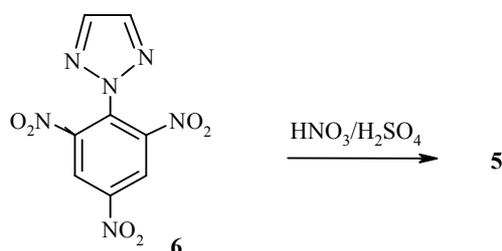


Нитрование 2-фенил-1,2,3-триазола (**4**) нитрующей смесью при температурах в пределах 115–125 °С протекает ступенчато с последовательным введением нитрогрупп первоначально в *para*-положение фенильного заместителя, а затем по одному из углеродных атомов гетероциклического фрагмента, и, наконец, с образованием 4-нитро-2-(2,4,6-тринитрофенил)-1,2,3-триазола (**5**) [5, 6].

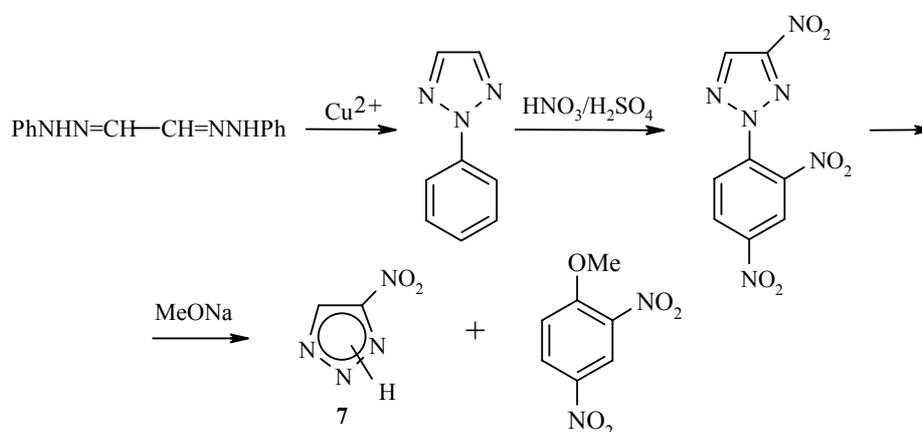


Нитрование триазола, имеющего одновременно два фенильных заме-

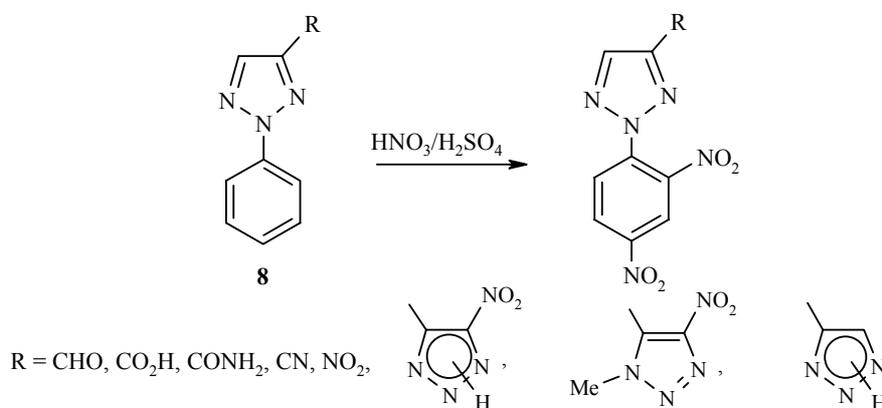
стителю в положениях 2 и 4 происходит только по фенильным кольцам [7]. В свою очередь, нитрование 2-(2,4,6-тринитрофенил)-1,2,3-триазола (**6**) при 85 °С завершается внедрением одной нитрогруппы в гетероцикл [1].



Учитывая, что ди- и тринитрофенильный фрагмент в положении 2 1,2,3-триазольного цикла легко отщепляется под действием алкоголятов щелочных металлов, можно считать этот метод наиболее приемлемым для препаративного получения 4-нитро-1,2,3-триазола (**7**) [5, 8, 9].



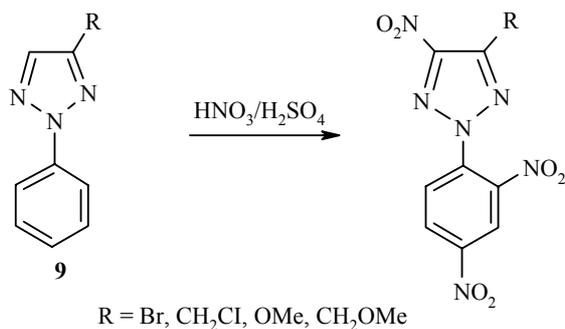
Электроноакцепторные заместители при одном из углеродных атомов триазольного цикла в 4-замещенных 2-фенил-1,2,3-триазолах **8**, понижая электронную плотность на другом углеродном атоме, препятствуют атаке гетероцикла катионом нитрония [10]. Поэтому нитрование, как правило, осуществляется по фенильному фрагменту.



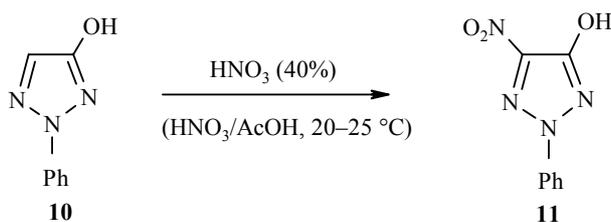
В случае фенилтриазолов **8**, содержащих в положении 4 гетероцикла

карбамидную или нитрильную группы, в качестве продуктов нитрования, наряду с указанными на схеме, была выделена 2-(2,4-динитрофенил)-1,2,3-триазол-4-карбоновая кислота, что свидетельствует о необычайной легкости гидролиза продуктов нитрования в момент их выделения.

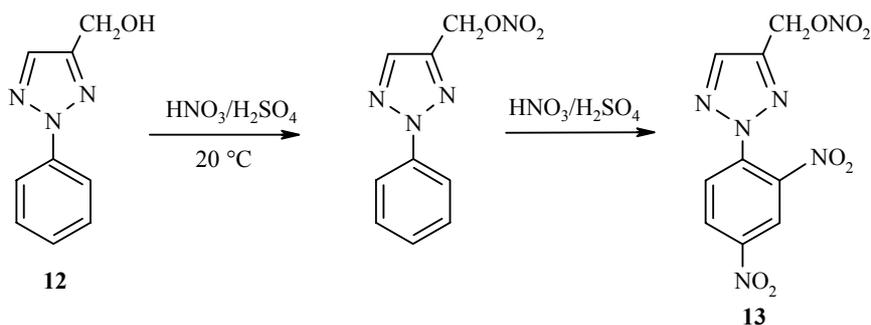
Электронодонорные заместители при углеродном атоме триазола, повышая электронную плотность в цикле, способствуют тому, что 2-фенилтриазолы **9** с легкостью нитруются смесью серной и азотной кислот уже при 20 °С как по ароматическому, так и триазольному циклу [10].



В то же время в работе [11] показано, что нитрование 4-гидрокси-2-фенил-1,2,3-триазола **10**, а также соответствующего триазол-1-оксида нитрующей смесью даже при охлаждении сопровождается разрушением молекулы. Тем не менее, гидроксильная группа в триазоле **10**, как и в феноле, создает столь благоприятные условия, что нитрование гетероцикла происходит под действием более мягких нитрующих агентов, таких, как разбавленная азотная кислота или смесь азотной и уксусной кислот. При этом нитрование протекает по гетероциклическому фрагменту, не затрагивая фенильного кольца, с образованием соединения **11** [12].

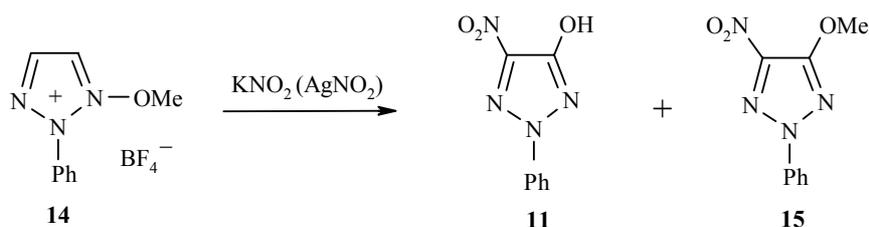


При разделении гидроксильной группы и триазольного цикла метиленовым мостиком исчезает влияние положительного мезомерного эффекта заместителя и, как следствие, резко понижается склонность гетероцикла к реакции нитрования. При действии нитрующей смеси на триазол **12** нитроний-ион атакует гидроксильную группу и затем фенильный заместитель с образованием соединения **13**.

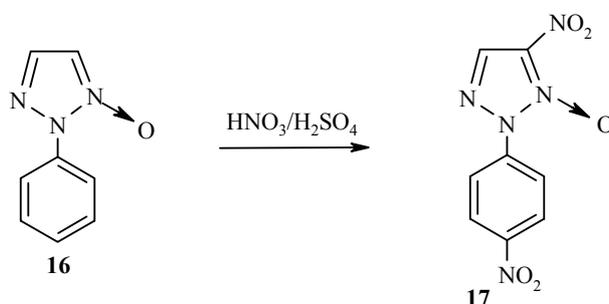


Таким образом, прослеживается основная закономерность нитрования 4-замещенных 2-фенил-1,2,3-триазолов, заключающаяся в активации одного из углеродных атомов электронодонорными заместителями при другом углеродном атоме гетероцикла и, наоборот, дезактивации углеродного атома в присутствии электроноакцепторных заместителей.

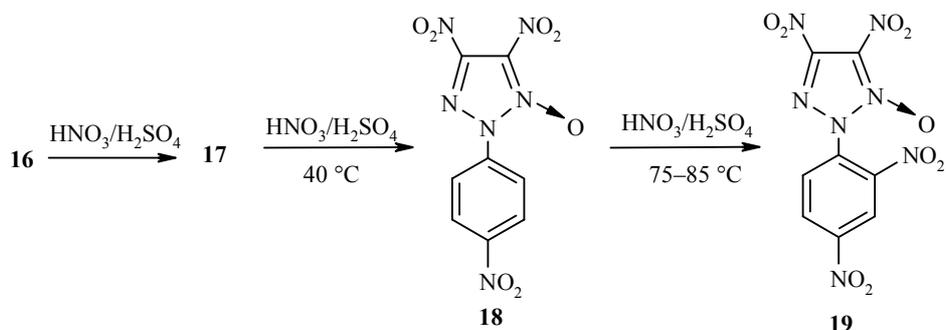
В 1983 г. опубликован еще один вариант введения нитрогруппы в триазольный цикл методом нитрования [13]. Обнаружено, что 1-метокси-2-фенил-1,2,3-триазолийтетрафторборат (**14**) способен присоединять нитрит-ион от нитритов калия или серебра с образованием гидрокси- (**11**) и метоксизамещенных (**15**) 4-нитро-2-фенилтриазолов.



Что касается реакционной способности 1,2,3-триазол-N-оксидов, то химические свойства этих соединений в определенной степени могут быть сопоставимы со свойствами 1,2,3-триазолов. В работе [14] высказано предположение, что в электрофильных реакциях триазолоксиды **16** протонируются первоначально по N-кислородному атому, что в конечном счете позволяет провести электрофильное замещение (в частности реакцию нитрования) в положение 5 с одновременной дезактивацией атома С-4, что препятствует вступлению второй нитрогруппы в триазольный цикл. В результате реакции образуется соединение **17**.

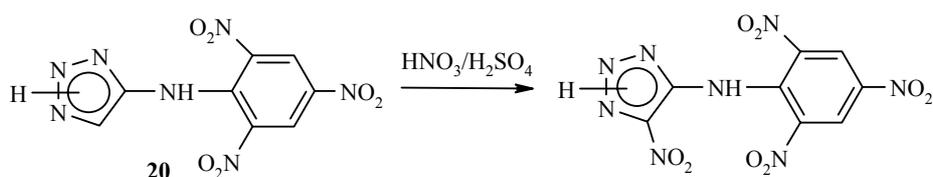


Однако позднее было показано [15], что электроотрицательная нитрогруппа в 5-нитро-2-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксиде (**17**) не препятствует нитрованию этого гетероцикла по второму атому углерода. В этом проявляется активирующее влияние N-оксидного фрагмента на триазольный цикл. Процесс нитрования соединения **16** может быть проведен поэтапно, при этом четко соблюдается порядок введения нитрогрупп.

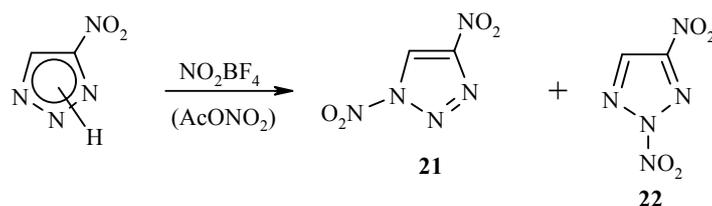


Первоначально, при 5 °С был получен мононитротриазолоксид **17**. Повышение температуры до 40 °С позволяет ввести вторую нитрогруппу в триазольный цикл с образованием 4,5-динитро-2-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксида (**18**). Конечный продукт нитрования 4,5-динитро-2-(2,4-динитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксид (**19**) получается только при температурах 75–85 °С [15].

В литературе имеется несколько примеров нитрования N-незамещенных производных 1,2,3-триазолов, для которых было показано, что природа заместителя при одном из углеродных атомов гетероцикла определяет направление реакции нитрования по атому углерода или азота. Так, например, аминокрильный заместитель при одном из углеродов в триазоле **20** ориентирует атаку катионом нитрония по атому C-2 гетероцикла [16].



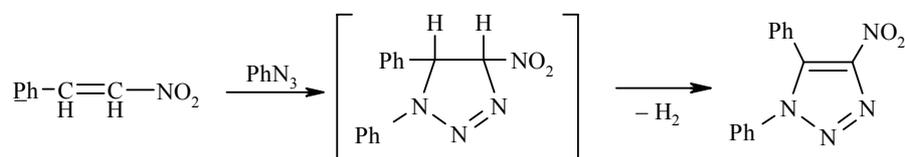
Наличие в положении 4 триазольного цикла нитрогруппы не позволяет осуществить нитрование 4-нитро-1,2,3-триазола и его 5-алкилзамещенных дымящей азотной кислотой или нитрующей смесью вследствие деструкции молекул субстратов [11]. В то же время при использовании таких нитрующих реагентов, как борфторид нитрония (в ацетонитриле при 0 °С, в хлористом метиле при 20 °С) и ацетилнитрат, происходит нитрование по атомам азота цикла с образованием 1,4-динитро- (**21**) и 2,4-динитро-1,2,3-триазолов (**22**).



2,4-Динитротриазол **22** термически малостабилен, разрушается в процессе выделения, и поэтому не был получен в чистом виде.

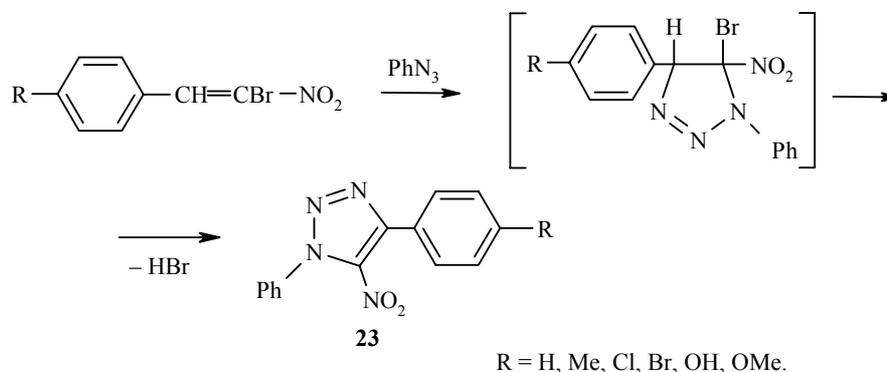
1.2. Взаимодействие азидов с нитроолефинами

В литературе описывается несколько вариантов формирования ядра 4-нитро-1,2,3-триазолов гетероциклизацией открытоцепных нитросоединений. В этом плане одним из наиболее часто используемых общих методов синтеза вицинальных триазолов является циклоприсоединение органических и неорганических азидов к нитроэтенам, имеющим при втором атоме углерода двойной связи легко уходящие группы, типа галоген (Cl, Br), RO (R = H, Alk, Ar, Ac), Alk₂N, NO₂. Предполагается, что процесс протекает через присоединение азид-иона по кратной связи нитроолефина с последующим замыканием триазилового цикла и выбросом одного из легко удаляющихся заместителей при кратной связи в виде нитрат или бром-ионов, циано-, алкокси(арокси)- и диалкиламиногрупп с одновременной самопроизвольной ароматизацией триазилового гетероцикла в триазольное кольцо. Обычно триазилоновые циклы довольно неустойчивы и легко трансформируются в триазолы, азиридины, диазосоединения и другие азотсодержащие структуры. Устойчивость их повышается с введением в кольцо ароматических циклов. При образовании термически устойчивых триазиолов они успешно дегидрируются действием таких окислителей как бром [17], оксид никеля [18] или марганцевокислый калий [19]. В принципе, для построения триазольного цикла совсем не обязательно наличие двух уходящих заместителей при двойной связи нитроэтенa. В работах [20, 21] показана возможность образования нитротриазолов реакцией органических азидов с β-нитростиролом нагреванием реакционной смеси до 130 °С.



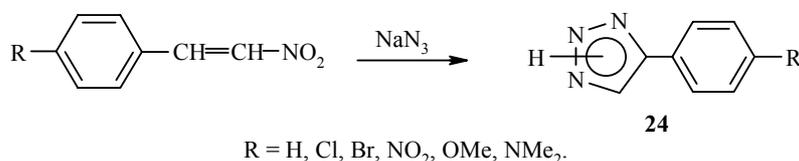
Наиболее вероятно, что взаимодействие протекает через стадию 1,3-ди-

полярного циклоприсоединения азида к двойной связи с последующим дегидрированием получающегося при этом триазиолина. Аналогично протекает реакция фенилазида с 2-арил-1-бром-1-нитроэтенами с образованием нитротриазолов **23** [22].

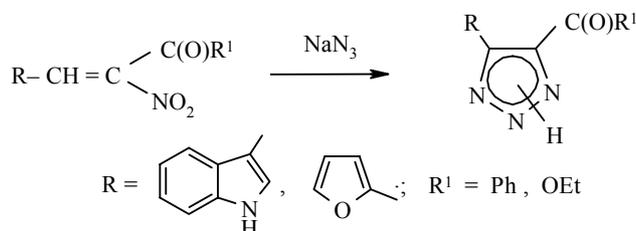


В данном случае формирование гетероароматической триазольной системы протекает за счет дегидробромирования промежуточного триазиолинового цикла.

Менее предсказуемые результаты получаются при использовании неорганических азидов. Согласно работам Н. С. Зефирова с сотрудниками [23–25], использование в реакции с арилнитроэтенами азидов натрия приводит к элиминированию нитрогруппы и образованию N-незамещенных 4-арил-1,2,3-триазолов **24**.

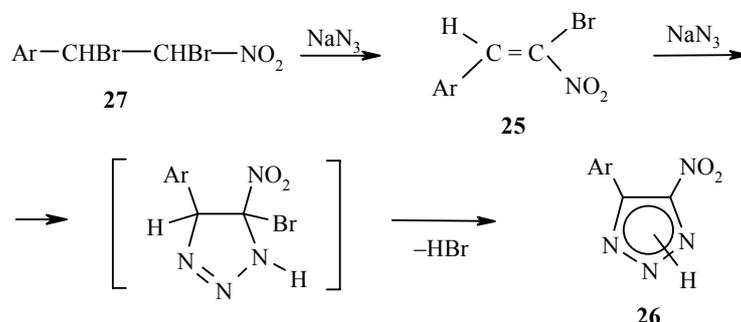


К сожалению, авторы не приводят детали эксперимента. Вполне возможно, такие различия в результатах подобных реакций от описанных ранее [20, 21] являются следствием различных условий их проведения или зависят от природы азидов. Элиминирование нитрогруппы наблюдалось и при реакции с азидом натрия нитроэтенон, имеющих при двойной связи электроноакцепторную карбонильную или карбоксилатную группы [26, 27].



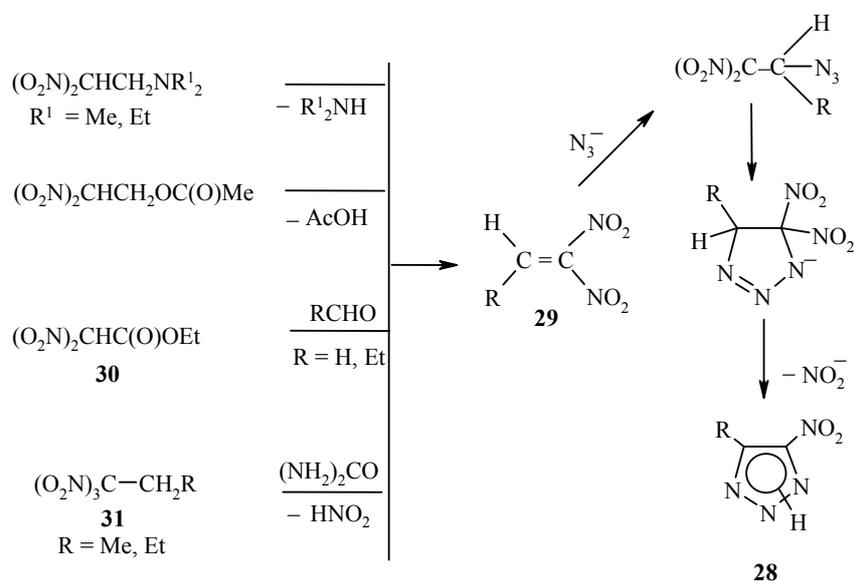
Однако наличие галогена в *гем*-положении относительно нитрогруппы

в арилнитроэтенах способствует сохранению нитрогруппы в конечном продукте. Реакция 2-арил-1-бром-1-нитроэтена **25** с азидом натрия протекает по формальной схеме [2+3]-циклоприсоединения с образованием 4-арил-5-нитро-1,2,3-триазолов **26** [28–30].



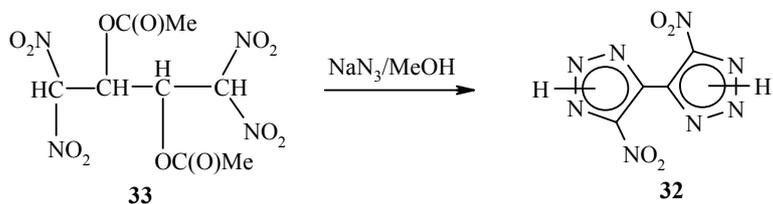
В качестве исходных соединений в подобном превращении могут быть использованы дибромнитроэтаны **27**. В этом случае реакция протекает через стадию образования промежуточных бромнитроэтен, а азид натрия выполняет функции дегидробромирующего агента. Выходы арилнитротриазолов достаточно высоки. К сожалению, труднодоступность соединений **27**, получаемых бромированием нитроэтен, ограничивает синтетические возможности этого метода.

Еще одним вариантом сохранения нитрогруппы в конечном триазоле **28** при действии азиды натрия является использование в качестве субстрата геминальных динитроэтен **29**. В этом случае гетероциклизация сопровождается элиминированием одной из нитрогрупп [11, 31, 32]. Причем, по мнению авторов, реакция динитроалкенов с азидом натрия протекает как двухстадийная внутримолекулярная циклизация.

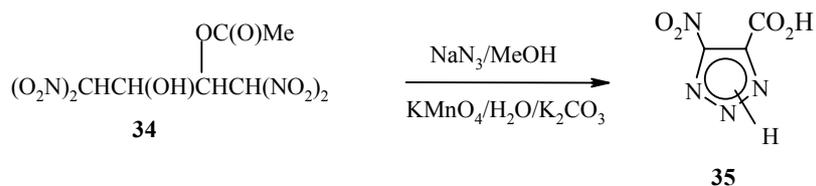


В поисках препаративного метода синтеза N-незамещенных нитротриазолов в этих работах было предложено несколько вариантов подхода к

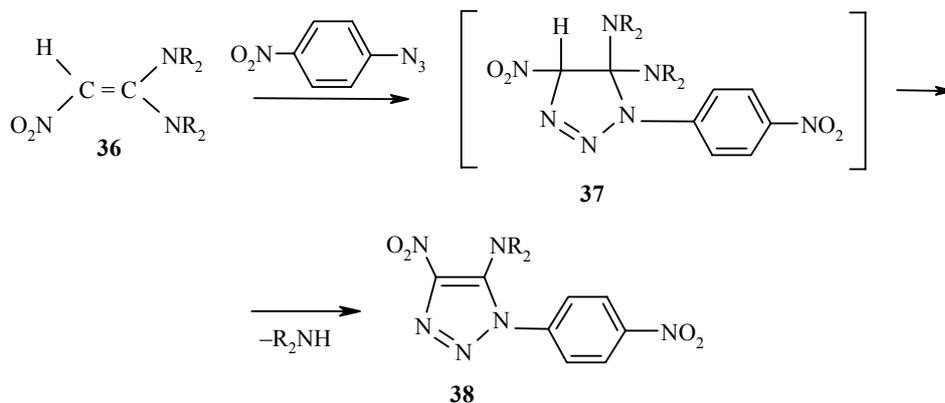
ключевым динитроэтенам **29** [33]. В качестве исходных *гем*-динитро-этенон были использованы эфиры динитроуксусной кислоты **30**, различные производные 1,1-динитро- и 1,1,1-тринитроалканов **31** [11]. Подобный подход был применен при синтезе бис(4-нитро-1,2,3-триазол-5-ила) (**32**) взаимодействием диацетата 1,1,4,4-тетранитробутан-2,3-диола (**33**) с азидом натрия в метанольном растворе при 20 °С.



По мнению авторов, реакция протекает через образование промежуточного тетранитробутадиена [31]. В отличие от диацетата, моноацетат тетранитробутандиола (**34**) с азидом натрия в метаноле образует 5-замещенный 4-нитро-1,2,3-триазол, который без выделения авторами работы был окислен перманганатом калия до 5-нитро-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (**35**).



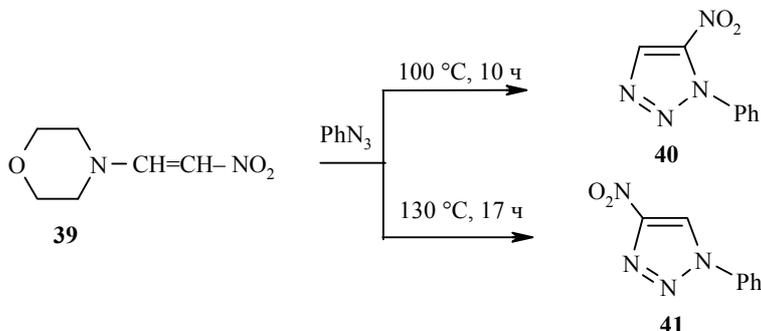
Из реакций циклоприсоединения азидов к двойной связи необходимо отметить довольно часто используемое взаимодействие органических азидов с 1-амино-2-нитроэтенами [21, 34–43], которые обычно получают реакцией вторичного амина и нитрометана с ортоэфирами [42] или нитрометана с аминокетонами [44]. Циклоприсоединение азидов к нитроэнам **36** сопровождается отщеплением амина от промежуточного неустойчивого триазиолина **37** при сохранении нитрогруппы в образующемся гетероцикле **38**.



В работах [21, 45, 46] рассмотрены особенности этой реакции. Метод является единственным для однозначного получения 1-арилзамещенных

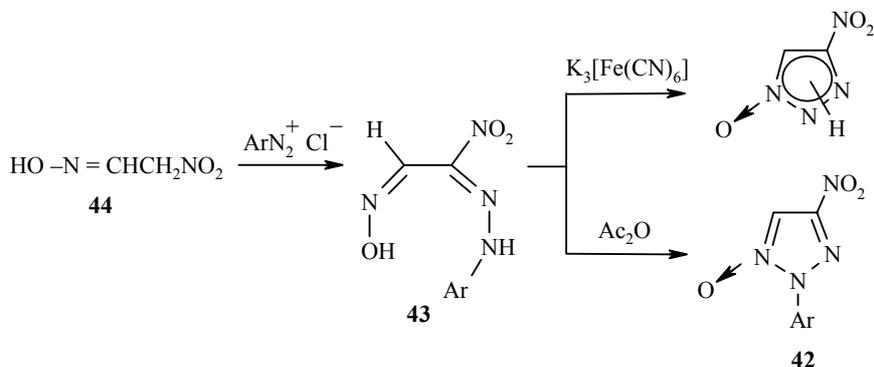
4-нитротриазолов.

Однако необходимо иметь в виду, что реакции подобного типа в зависимости от температурных условий могут протекать в двух направлениях. Так, 1-морфолино-2-нитроэтилен (**39**) и фенилазид при 100 °С за 10 ч дает с выходом 60% 5-нитро-1-фенил-1,2,3-триазол (**40**) [36], тогда как при нагревании в толуольном растворе в запаянной ампуле при 130 °С за 17 ч был получен исключительно 4-нитро-1-фенил-1,2,3-триазол (**41**) [41].



1.3. Гетероциклизация нитросодержащих азотистых производных 1,2-дикарбонильных соединений

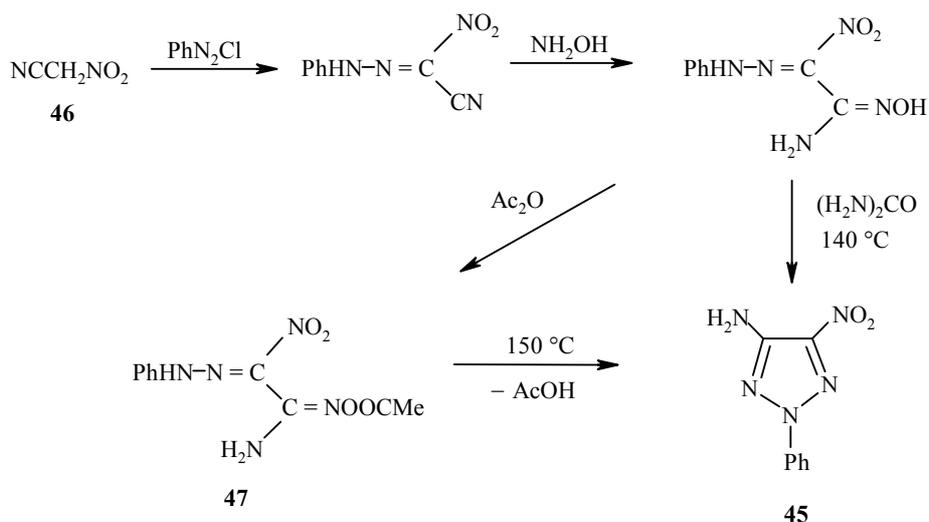
В синтетической практике довольно активно используется окислительная циклизация α -гидразоноксимов карбонильных соединений в присутствии солей меди в 1,2,3-триазолы и в соответствующие N-оксиды. Этот подход был применен для синтеза 2-арил-4-нитротриазол-1-оксидов **42**, исходя из 2-арилгидразоно-2-нитроацетоксимов **43** [47], которые получают взаимодействием солей диазония с метаэновой кислотой (**44**).



Синтез метаэновой кислоты хорошо известен, в реакции сочетания кислоту используют без выделения и специальной очистки. В реакцию могут быть вовлечены различные ароматические и гетероциклические диазониевые соли [48–50]. Выход оксимов **43**, как правило, количественный. Так, например, реакцией метаэновой кислоты с фенилдиазонием, а также с солями замещенного фенилдиазония с последующей циклизацией 2-арилгидразоно-2-нитроацетоксимов в уксусном ангидриде получены с выходом 65% 2-арил-4-нитро-1,2,3-триазолы с различными

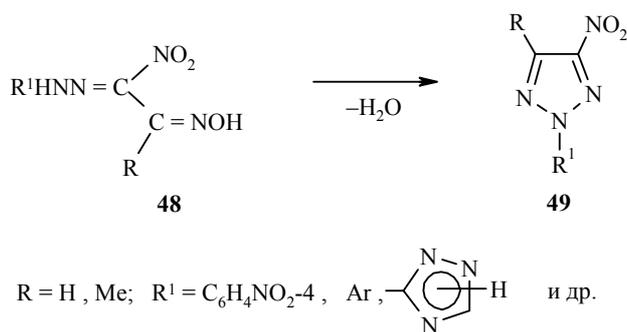
заместителями в фенильном кольце. Следует отметить, что в процессе циклизации гидразоноксинов **43** в присутствии окислителя $K_3[Fe(CN)_6]$ был получен 4-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид [15, 51]. Однако стадия циклизации капризна и требует в каждом конкретном случае тщательной оптимизации условий. Выходы продуктов циклизации составляют 60–90%.

Общий принцип построения триазольного кольца циклизацией замещенных фенилгидразоноацетамидоксинов лежит в основе получения 4-амино-5-нитро-2-фенил-1,2,3-триазола (**45**). В качестве исходного соединения так же, как и в описанных выше случаях, была использована метаазотная кислота, дегидратацией которой был получен нитроацетонитрил (**46**) [47].



4-Амино-5-нитротриазол (**45**) также может быть синтезирован с выходом 50% при возгонке ацетата **47** в вакууме при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

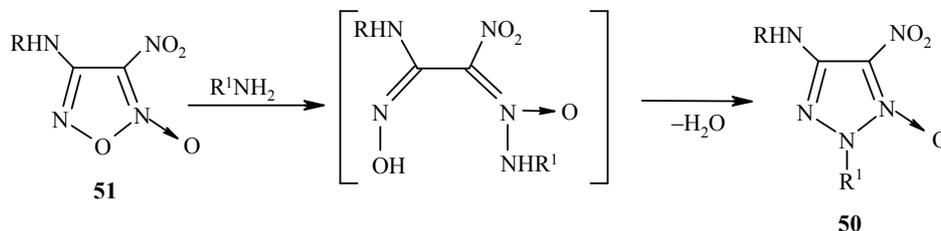
Дегидратация гидразоноксинов **48** под действием различных дегидратирующих агентов приводит к получению 4-нитротриазолов **49** с различными заместителями в положении 2 триазольного цикла [52, 53].



По данным патента [53] 2-арил-4-нитро-1,2,3-триазолы были получены из α -нитрооксиминоарилгидразонов нагреванием их при $100\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$ с мочевиной, которую, вероятно, используют в качестве дегидратирующего

средства.

В работах [54–56] приводится метод получения 4-амино-5-нитро-2- R^1 -1,2,3-триазол-1-оксидов **50** замещением атома кислорода гетероцикла в 1,2,5-оксадиазол-5-оксидах **51** на азот по предполагаемой схеме.



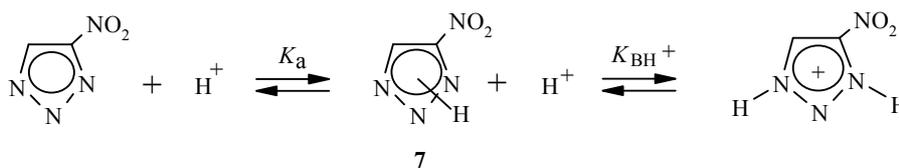
Приведенный материал по синтезу нитрозамещенных 1,2,3-триазолов, вероятно, не исчерпывает все возможности формирования нитротриазольного кольца. Как видно, большинство методов сложны, многостадийны и находятся на уровне лабораторных, теоретических исследований. Для детального изучения химических свойств нитротриазолов с целью поиска путей возможного практического применения требуется проведение глубоких исследований по разработке наиболее рациональных и эффективных методов их получения.

2. Химические свойства 4(5)-нитро-1,2,3-триазолов

Триазольное кольцо достаточно устойчиво к воздействию различных реагентов и, как правило, не разрушается под действием в нормальных условиях такими мощными окислителями, как азотная кислота или перманганат калия. Это позволяет проводить химические превращения нитротриазолов как по гетероциклу, так и по заместителям, находящимся в кольце.

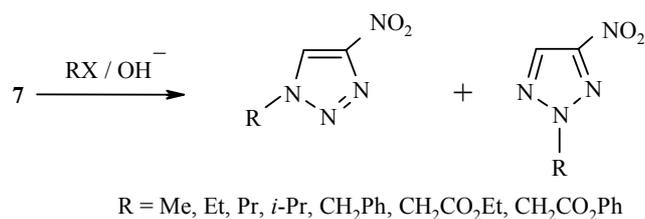
2.1 Введение заместителей в гетероцикл

Присутствие сильной электроноакцепторной нитрогруппы при атоме углерода триазольного цикла существенно понижает электронную плотность на кольцевых атомах по сравнению с незамещенным 1,2,3-триазолом. Это, в свою очередь, сказывается на реакционной способности нитротриазолов. Будучи амфотерными соединениями, производные 1,2,3-триазола могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Следовательно, для триазола (**7**) возможны протолитические равновесия [57].



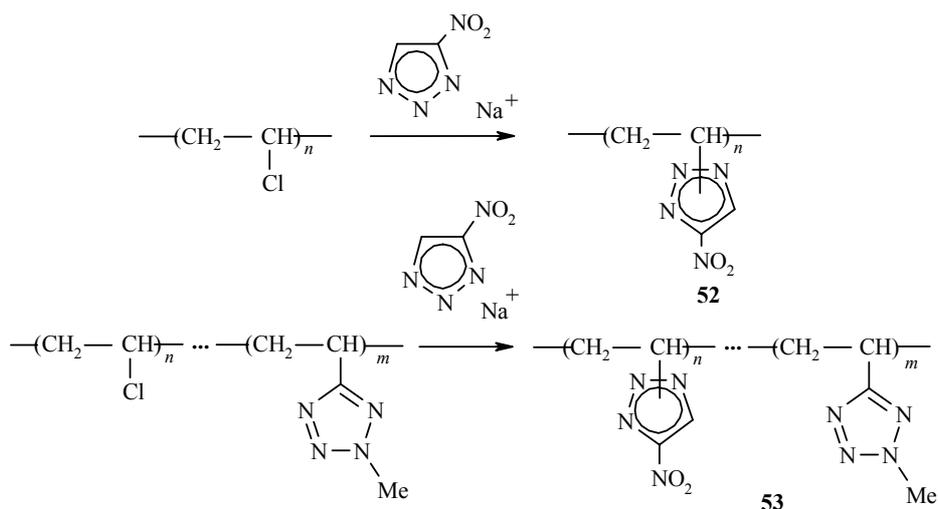
Влияние нитрогруппы проявляется в резком возрастании кислотных свойств триазольного цикла: pK_a для нитротриазола **7** равно 4.8 (по сравнению с 9.4 для незамещенного 1,2,3-триазола). Поэтому N-незамещенные 4-нитро-1,2,3-триазолы с легкостью образуют при взаимодействии с основаниями соли и в виде триазолат-аниона подвергаются атаке различными электрофильными реагентами с образованием продуктов N-замещения. Влияние нитрогруппы на основность триазольного цикла противоположно: константа основности нитропроизводного **7** ($pK_{\text{вн}}^+ -6.80$ [57]) меньше константы основности незамещенного 1,2,3-триазола (по разным источникам $pK_{\text{вн}}^+$ равна -0.16 [57] или 1.17 [58]). Подобное понижение основности при введении нитрогруппы в гетероцикл отмечалось ранее для 1,2,4-триазолов [58, 59] и тетразолов [60]. Вследствие пониженной основности и пониженной электронной плотности на атоме углерода в положении 5, 4-нитро-1,2,3-триазолы инертны в реакциях электрофильного присоединения по атому азота, а также электрофильного замещения при углеродном атоме.

В форме триазолат-аниона нитротриазол **7** алкилируется алкилгалогенидами или диметилсульфатом с предпочтительной ориентацией заместителя в положение 1 цикла [61, 62]. Природа растворителя на соотношение изомеров существенного влияния не оказывает.

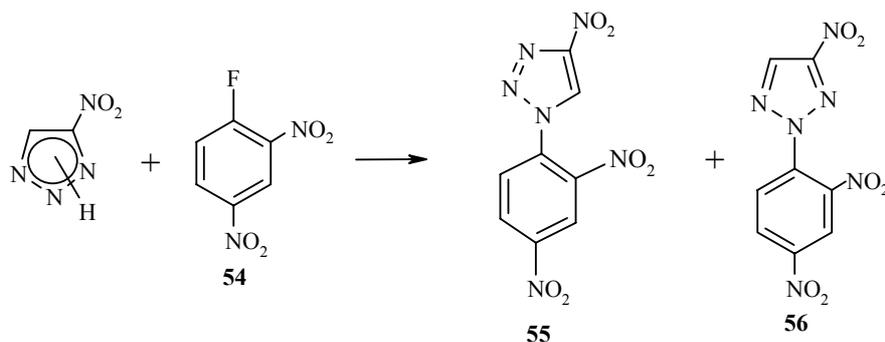


В качестве алкилирующего агента возможно использование и высокомолекулярных соединений, имеющих при основной цепи заместители способные к замещению под действием нуклеофильных реагентов, одним из которых может выступать нитротриазолат-анион. Так, реакция замещения галогена была использована в синтезе высокоэнергетических полимеров **52**, **53**, которые могут быть использованы в качестве высокоэффективных связующих компонентов твердого реактивного топлива. Такие полимерные соединения были получены при взаимодействии 4-нитро-1,2,3-триазолат-аниона натрия с поливинилхлоридом или сополимером винилхлорида с 5-винил-2-метилтетразолом в ДМФА при $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ [63].

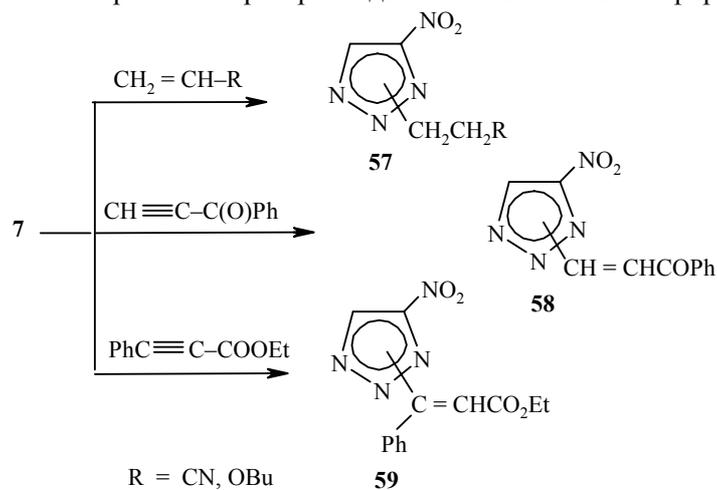
В получаемых полимерах присутствуют два изомерных винилнитротриазольных мономерных звена.



В качестве нуклеофильного реагента нитротриазол **7** способен реагировать с ди-4,4-динитрофторбензолом (**54**). В результате были получены 1-арил-4-нитро- (**55**) и 2-арил-4-нитротриазол (**56**) [64].

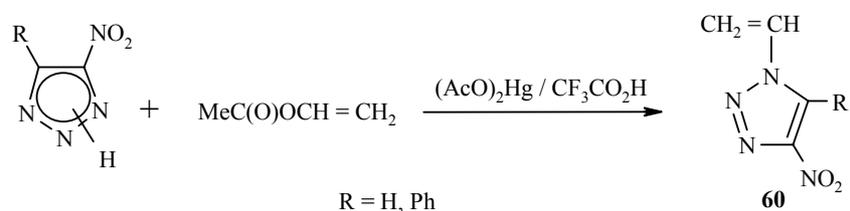


Нитротриазол **7** способен также к реакциям нуклеофильного присоединения к активированным алкенам типа акрилонитрила, α -карбонил- и карбоксиалкеновых соединений, а также может выступать в качестве электрофильного реагента при присоединении к виниловым эфирам.



В указанных реакциях, как и при алкилировании, образуется смесь двух изомерных нитротриазолзамещенных соединений **57–59** с преобладанием изомера с заместителем в положении 1 цикла. Исключением является реакция с акрилонитрилом, при которой соотношение получаемых изомеров близко к эквимолярному. Еще одной особенностью продуктов присоединения нитротриазола к акрилонитрилу является возможность трансформации N(1)-изомера в N(2)-изомер. Специально поставленные опыты показали, что переход одного изомера в другой при комнатной температуре протекает очень медленно; по истечении двух лет содержание N(2)-изомера в смеси возросло всего на 15%. При нагревании в течение 8 ч в ДМСО при 120 °С соотношение изомеров изменяется на 4–5% [61, 65, 66].

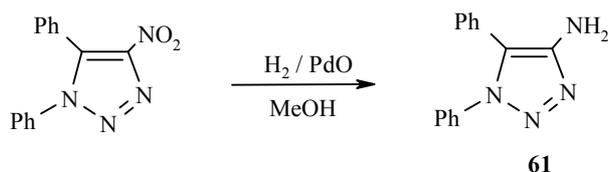
N-Незамещенные 4-нитро-1,2,3-триазолы способны вступать в реакцию винильного обмена с винилацетатом в условиях электрофильной активации винильной группы координацией с катионами металлов, в частности с Hg^{2+} .



В присутствии каталитической системы ацетат ртути–трифторуксусная кислота при 70 °С реакция протекает с полным отсутствием побочных процессов с получением 1-винил-4-нитро-5-R-1,2,3-триазолов **60** с выходами 70–88% [67].

2.2. Реакции заместителей

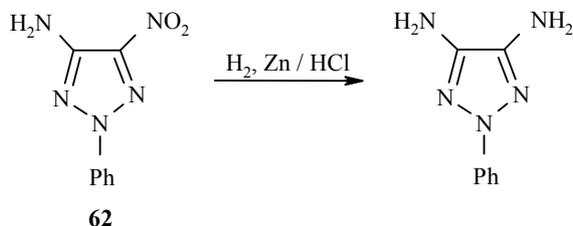
Классическая реакция восстановления нитрогруппы характерна и для нитротриазолов. Восстановление осуществляется в присутствии палладиевых и платиновых катализаторов при комнатной температуре, как при атмосферном, так и повышенном давлении [16, 36, 22]. Так 4-амино-1,5-дифенил-1,2,3-триазол (**61**) был получен с выходом 93% восстановлением 4-нитро-1,5-дифенил-1,2,3-триазола на оксиде палладия в метаноле [22].



Подобным образом из 4-нитро-2-β-D-рибофуранозил-1,2,3-триазола

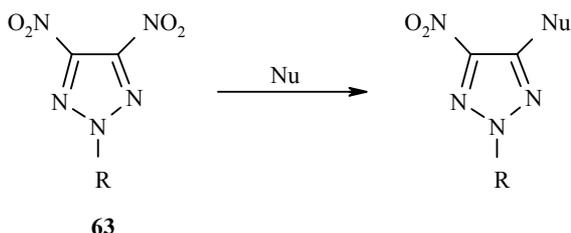
был синтезирован 4-амино-2-β-D-рибофуранозил-1,2,3-триазол [68].

Хорошие результаты получены при некаталитическом восстановлении 4-нитро-2-фенил- и 5-амино-4-нитро-2-фенил-1,2,3-триазола (**62**) водородом в момент выделения в системах цинковая пыль или SnCl₂ в соляной кислоте, а также в системе Fe/H₂SO₄ в водно-спиртовом растворе.



Реакция завершается в течение 1–2 ч и приводит к соответствующим аминотриазолам с выходом 50–75% [48].

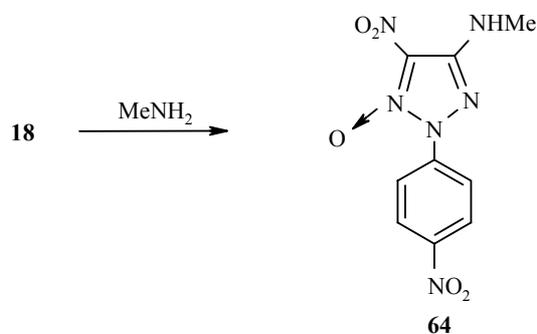
π-Электронодефицитные 2-алкил-4,5-динитро-1,2,3-триазолы **63** вступают в реакции нуклеофильного замещения, в которых уходящей группой является одна из нитрогрупп [69].



Реакция с наиболее активными нуклеофилами, например с метоксид-анионом протекает экзотермично. При этом происходит замещение одной из нитрогрупп с образованием 2-алкил-4-метокси-5-нитро-1,2,3-триазолов с высоким выходом. Метоксигруппа в нитротриазолах заметно снижает π-электронодефицитность гетероциклической системы, что ведет к потере реакционной способности второй нитрогруппы в реакциях нуклеофильного замещения. Аналогичная дезактивация оставшейся нитрогруппы происходит в присутствии электронодонорного аминного фрагмента в 2-алкил-4-амино-5-нитро-1,2,3-триазолах, которые гладко получают в результате нуклеофильного замещения нитрогруппы под действием более мягких нуклеофилов – аммиака, первичных и вторичных алифатических аминов в апротонных растворителях.

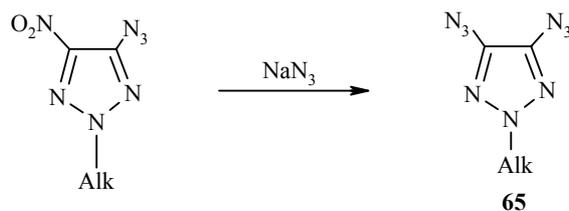
Аналогично ведут себя в реакциях нуклеофильного замещения 2-арил-

4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксиды, причем замещение нитрогруппы в триазолоксидах протекает исключительно по положению 4 гетероцикла. Направление нуклеофильной атаки показано на примере реакции с метиламином 4,5-динитро-2-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксида (**18**), содержащего меченую группу $^{15}\text{NO}_2$ в положении 5.

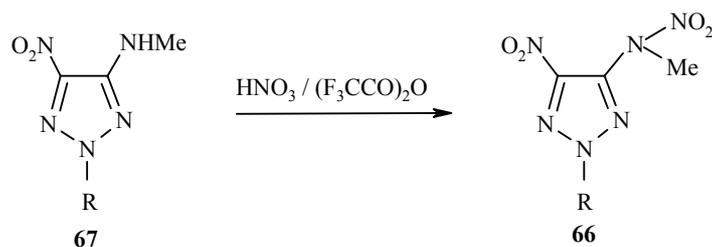


В спектрах ЯМР ^{15}N продукта нуклеофильного замещения **64** сохраняется сигнал меченного атома азота нитрогруппы, расположенной в положении 5 гетероцикла [69]. Замещение второй нитрогруппы под действием нуклеофилов не происходит даже в жестких условиях из-за дезактивации гетероцикла в результате электродонорного воздействия аминогруппы.

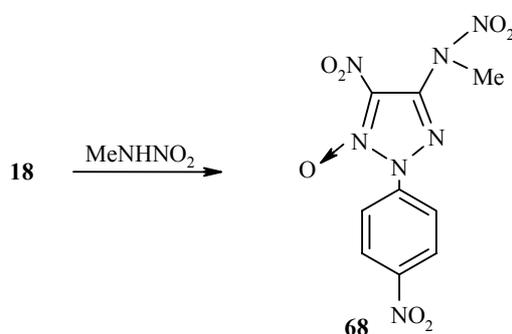
Нуклеофильное замещение одной из нитрогрупп на азидный фрагмент протекает достаточно легко. В образующихся 4-азидо-2-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолах электроноакцепторная азидогруппа способствует тому, что при продолжительном проведении реакции возможно замещение второй нитрогруппы и получение 4,5-диазидо-2-алкил-1,2,3-триазолов **65** [69].



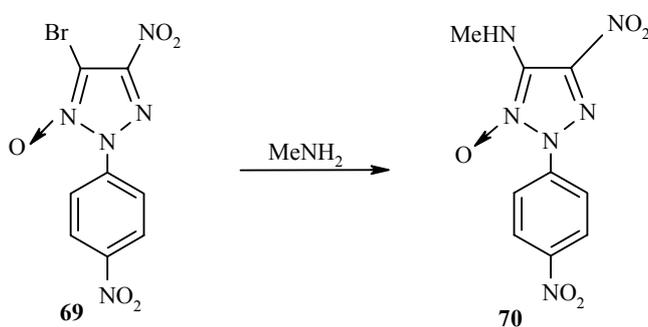
Более трудно реагируют динитротриазолы **63** с анионом метилнитрамина. Замещение даже одной из нитрогрупп протекает с образованием 2-алкил-4-метилнитрамино-5-нитро-1,2,3-триазола **66** с выходом в пределах 10%. Для получения этого соединения целесообразнее воспользоваться нитрованием 2-алкил-4-метиламино-5-нитро-1,2,3-триазола **67** конц. HNO_3 в трифторуксусном ангидриде.



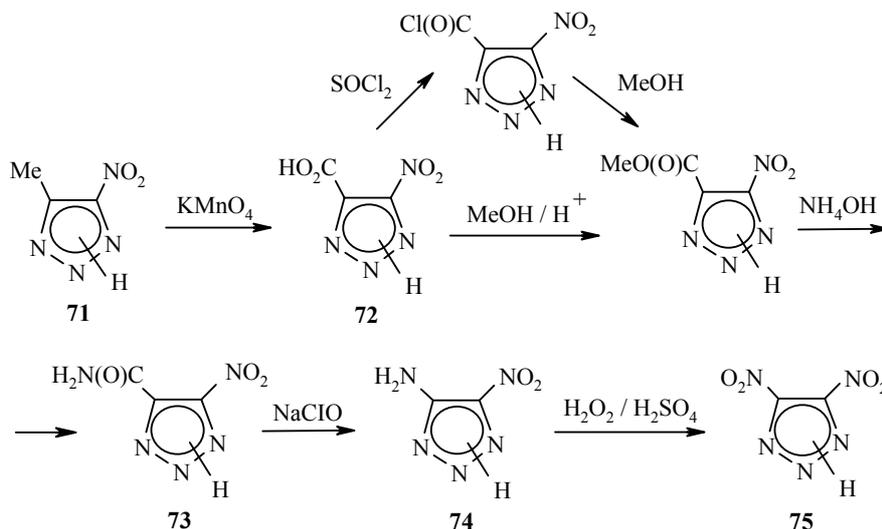
Гораздо легче протекает нуклеофильное замещение нитрогруппы под действием такого слабого нуклеофила, как анион метилнитрамина, в 4,5-динитро-2-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксиде (**18**) с образованием 4-метилнитрамино-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксида (**68**) [69].



Как и в реакции с метиламином нуклеофильному замещению подвергается нитрогруппа в положении 4 триазолоксидного цикла. Однако регионаправленность нуклеофильного замещения при атомах углерода в гетероцикле во многом зависит от различной реакционной способности замещаемых групп. Так, в 5-бром-4-нитро-2-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазол-1-оксиде (**69**) при реакции с метиламином селективно замещается только атом галогена в положении 5 [69].



Помимо нитрогруппы, в литературе описаны химические модификации и других заместителей в молекулах нитротриазолов. Так, последовательной трансформацией функциональных групп был синтезирован целый ряд производных N-незамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов, включая труднодоступный 4,5-динитро-1,2,3-триазол [11].



Стартовым соединением для этих превращений послужил 5-метил-4-нитро-1,2,3-триазол (**71**). Метильная группа при углероде легко окисляется перманганатом калия по общим методикам окисления боковых цепей ароматических соединений. Получаемая при этом нитротриазолкарбоновая кислота **72** без осложнений этерифицируется спиртами через соответствующий хлорангидрид или в присутствии минеральных кислот. Перегруппировкой Гофмана из амида **73** в присутствии гипохлорита или гипобромита натрия синтезирован 5-амино-4-нитротриазол (**74**). Этот же аминотриазол был получен с незначительным выходом действием на 4-амино-1,2,3-триазол-5-карбоновую кислоту дифенилфосфорилазидом [70]. Окислением 4-амино-5-нитротриазола смесью 30% перекиси водорода и конц. H_2SO_4 авторами работы [11] впервые удалось получить 4,5-динитро-1,2,3-триазол (**75**), который по внешнему виду представляет собой некристаллизующееся желтое масло, достаточно стабильное при 20 °С, но разлагающееся при 110 °С. Получены калиевая, натриевая и аммониевая соли этого триазола.

В заключение следует сказать, что свойства этих соединений изучены далеко недостаточно, что, возможно, обусловлено отсутствием экспериментально удобных методик их получения. Вероятно, именно поэтому мало что известно об их практической ценности и применимости в народном хозяйстве. Внешне, оценивая структуру этой молекулы, несущей эксплозифорные нитрогруппы, можно предположить ее высокие энергетические свойства, что послужило основанием предложить их в качестве компонентов взрывчатых композиций и компонентов реактивных топлив

[48, 50, 71]. В патенте [62] указывается, что 4-нитротриазолы с различными заместителями при азоте, могут найти применение как радиосенсибилизаторы в противораковой радиационной терапии. По-видимому, наиболее реальные и перспективные пути использования вицинальных нитротриазолов представляются в синтезе на их основе новых лекарственных веществ [2], красителей, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства [72] и в других отраслях, связанных с проблемами тонкого органического синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Neuman, *J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 51 (1971).
2. O. Livi, G. Biagi, M. Ferretti, A. Lucacchini, L. Berili, *Eur. J. Med. Chem.*, **18**, 171 (1983); *РЖХим*, 15Ж266 (1985).
3. E. Kadem, H. Mansour, *J. Chem. Soc.*, 1330 (1968).
4. M. Begtrup, H. Nytoft, *Acta Chem. Scand.*, **B40**, 262 (1986).
5. T. Eages, M. Khan, B. Lynch, *Org. Prep. Proced.*, **2**, 117 (1970); *Chem. Abstr.*, **73**, 109746 (1970).
6. B. Lynch, M. A. Khan, *Canad. J. Chem.*, **41**, 274 (1963).
7. E. Ghigi, T. Pozzo-Ball, *Gazz. Chim. Ital.*, **71**, 228 (1941); *Chem. Abstr.*, **36**, 2862 (1941).
8. Ю. А. Наумов, *Методы получения химических реактивов и препаратов*, Химия, Москва, 1969, вып. 18, с. 196.
9. J. L. Riebsomer, *J. Org. Chem.*, **13**, 807 (1948).
10. В. И. Мещеряков, Д. В. Микия, Л. П. Кириллова, В. М. Шульгина, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **33**, 1724 (1997).
11. А.Т. Барышников, В. И. Ерашко, Н. И. Зубанова, Б. И. Утрак, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, А. Л. Лайхтер, Л. Г. Мельникова, В. В. Семенов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 958 (1992).
12. Л. П. Кириллова, В. М. Шульгина, Г. А. Гареев, Л. Н. Ситчихина, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **24**, 657 (1988).
13. M. Begtrup, N. O. Knudsen, *Acta Chem. Scand.*, **37**, 97 (1983).
14. M. Begtrup, I. Holm, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 503 (1981).
15. М. А. Шафеев, А. А. Альмухамедов, В. В. Щербаков, Г. А. Гареев, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **30**, 918 (1994).
16. F. N. Neumann, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1159 (1970).
17. T. M. Krulle, C. De La Fuente, L. Picktring, R. T. Aplin, K. E. Tsitsanou, S. E. Zographos, N. G. Oikonamagos, R. J. Nash, R. C. Griffiths, G. N. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 3807 (1997).
18. G. Le. Hetet, H. Benhaona, R. Carrie, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 189 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 10710 (1996).
19. P. K. Kadaba, M. V. Edelstein, *Synthesis*, 191 (1990).
20. P. Callaghan, M. S. Gibson, *Chem. Commun.*, 918 (1967).
21. N. Grassivaro. Rossi, R. Stradi, *Synthesis*, 1010 (1986).
22. G. Rembarz, B. Kirchnoff, G. Dongowaki, *J. Prakt. Chem.*, **B 33** [3–4], 199 (1966).
23. Н. С. Зефи́ров, Н. К. Чаповская, *Вест. МГУ, Серия Химия*, 115 (1969).
24. N. S. Zefirov, N. R. Chapovskaja, V. V. Kolesnikov, *Chem. Commun.*, **71**, 1001 (1971).
25. Н. С. Зефи́ров, Н. К. Чаповская, У. Р. Апсалон, В. В. Колесников, *ЖОрХ*, **8**, 1335 (1972).

26. В. Вележаев, Ю. Ерофеев, Н. Суворов, *ЖОрХ*, **16**, 2157 (1980).
27. А. И. Ситкин, В. И. Клименко, Г. Х. Хисамутдинов, *Укр. хим. журн.*, **45**, 180 (1979).
28. Г. Х. Хисамутдинов, О. А. Бондаренко, Л. А. Куприянова, В. Г. Клименко, Л. А. Демина, *ЖОрХ*, **15**, 1307 (1979).
29. Г. Х. Хисамутдинов, О. А. Бондаренко, А. с. СССР 469702; *Б. И.*, № 52, 67 (1975).
30. Г. Х. Хисамутдинов, О. А. Бондаренко, Л. А. Куприянова, *ЖОрХ*, **11**, 2445 (1975).
31. А. Т. Барышников, В. И. Ерашко, Н. И. Зубанова, Б. И. Уграк, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, В. В. Семенов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2123 (1992).
32. Л. И. Хмельницкий, В. И. Соловецкий, Ю. М. Голуб, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, *Изв. АН, Сер. хим.*, 338 (1997).
33. А. Л. Лейхтер, Т. И. Черкасов, Л. Г. Мельникова, Б. И. Уграк, А. А. Файнзильберг, В. В. Семенов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1849 (1991).
34. S. Chose, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 775 (1991).
35. N. Poulekros, A. Derdour, *J. Chem. Alder. Chim.*, **7**, 49 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 30734 (1997).
36. D. Pocar, S. Maiorana, P. Dalla Croce, *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 949 (1968); *Chem. Abstr.*, **70**, 37725 (1969).
37. S. Maiorana, D. Pocar, P. Dalla Croce, *Tetrahedron Lett.*, 6043 (1966).
38. N. I. Viswanathan, V. Balakrishnan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2361 (1979).
39. Л. В. Батог, В. И. Рожков, Ю. А. Стреленко, О. В. Лебедев, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 406 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 343 (2000)].
40. A. Albert, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **40**, 129 (1986).
41. P. D. Callaghan, M. S. Gibson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 918 (1967).
42. M. Faulgues, L. Rene, R. Royer, *Synthesis (BRD)*, 200 (1982); *РЖХим*, 21Ж110 (1982).
43. C. D. Hurd, D. T. Sherwood, *J. Org. Chem.*, **13**, 471 (1948).
44. H. Meerwein, W. Florian, *Liebigs Ann. Chem.*, **641**, 1 (1961).
45. B. Lin, M.-X. Wang, L.-B. Wang, Z.-T. Huang, *Heteroat. Chem.*, **11**, 387 (2000).
46. Z.-T. Huang, M.-X. Wang, *J. Org. Chem.*, **57**, 184 (1992).
47. В. М. Никитин, А. В. Заводов, А. Л. Верещагин, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **28**, 2334 (1992).
48. H. H. Licht, H. Ritter, *J. Energ. Mater.*, **12**, 223 (1994); *Chem. Abstr.*, 122, 137599 (1995).
49. R. Mohr, M. Zimmermann, FRG Pat. 1168437; *Chem. Abstr.*, **61**, 1873 (1964).
50. H. H. Licht, H. Ritter, *Propelants Explos. Pirotech.*, **22**, 333 (1997).
51. Т. И. Годовикова, Е. Л. Игнатъева, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 147 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 113 (1989)].
52. U. Claussen, H. Gold, J. Schroeder, Ger. Offen., 2210261; *Chem. Abstr.*, **79**, 137160. (1973).
53. Farbenfabriken Bayer A.-G., 1577760, *Chem. Abstr.*, **72**, 100716 (1970).
54. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, М. В. Поворин, Т. С. Пивина, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 203 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 180 (1999)].
55. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, М. В. Поворин, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 675 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 580 (1996)].
56. T. I. Godovikova, S. P. Golova, S. A. Vozchikova, E. L. Ignateva, M. V. Povorin, L. I. Khmel'nitskii, *Mendeleev Commun.*, 194 (1995).
57. Р. Е. Трифонов, В. А. Островский, Л. И. Верещагин, М. В. Щербинин, Н. П. Широкова, А. О. Корень, *ЖОрХ*, **31**, 928 (1995).
58. В. А. Островский, Г. И. Колдобский, *Слабые органические основания*, Изд-во Ленинградского ун-та, Ленинград, 1990, с. 102.

59. Н. П. Широкова, Н. Б. Митюкова, М. С. Певзнер, В. А. Островский, Г. И. Колдобский, Г. Б. Ерусалимский, *ЖОрХ*, **25**, 2003 (1989).
60. К. Джонсон, *Уравнение Гаммета*, Мир, Москва, 1997, с. 240.
61. Л. И. Верещагин, Н. И. Кузнецова, Л. П. Кириллова, В. В. Щербаков, Г. Т. Суханов, Г. А. Гареев, *ХТС*, 932 (1986). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **22**, 745 (1986)].
62. Т. Kagitani, М. Minagawa, Y. Nakahara, R. Kimura, Т. Tsubakimoto, R. Oshiumi, К. Sakano, Jpn Pat. 6239525; *Chem. Abstr.*, **107**, 59040 (1987).
63. Т. Л. Петрова, В. Н. Кижняев, Н. А. Цыпина, Л. И. Верещагин, А. И. Смирнов, Пат. России 2261873; *Б. И.*, № 10 (2005).
64. М. А. Khan, В. М. Lynch, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1237 (1970).
65. Р. Magnus, I. Lacour, Р. Evans, М. В. Roe, С. Hulmt, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3406 (1996).
66. Р. Ykman, G. Labbe, G. Smets. *Tetrahedron Lett.*, 5225 (1970).
67. В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Н. А. Цыпина, А. И. Смирнов, *ЖОрХ*, **38**, 1099 (2002).
68. F. Lehmkuhl, I. T. Witkowski, R. K. Robins, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 1195 (1972).
69. М. А. Шафеев, В. И. Мещеряков, А. А. Альмухамедов, Г. А. Гареев, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **30**, 915 (1994).
70. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*, Мир, Москва, 1970, т. 3, с. 64.
71. Н. Н. Licht, S. Braun, М. Schafer, В. Wanders, Н. Ritter, in *Abstr. of 29 th Int. Ann. Conf. of ICT (Energetic Materials)*, Karlskruhe, 1998, p. 47.
72. С. С. Новиков, Г. А. Швейхгеймер, В. А. Севостьянова, *Химия алифатических и алициклических нитросоединений*, Химия, Москва, 1974.

Иркутский государственный университет,
Иркутск 664003, Россия
e-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

Поступило 01.11.2007