

Б. С. Федоров, А. Н. Утенышев, А. А. Гидаспов<sup>а</sup>, Е. В. Качановская<sup>а</sup>,  
В. В. Бахарев<sup>а</sup>, М. А. Фадеев

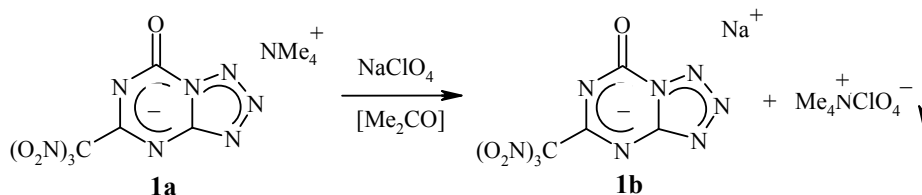
## КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ТЕТРАЗОЛО-1,3,5-ТРИАЗИНЫ

### 2\*. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В РЯДУ 5-ТРИНИТРОМЕТИЛТЕТРАЗОЛО[1,5-*a*]-1,3,5-ТРИАЗИН-7-ОНА

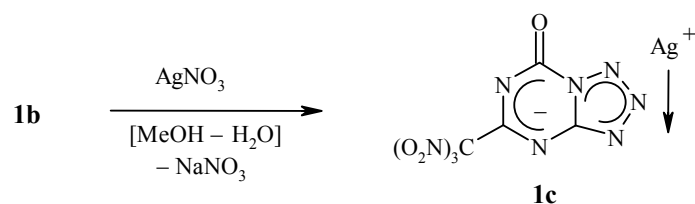
Осуществлен синтез нового гетероциклического соединения 3-метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она воздействием иодистого метила на серебряную соль 5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она. Проведено рентгеноструктурное исследование синтезированного соединения и показана возможность его использования в реакциях нуклеофильного замещения тринитрометильной группы под действием фенола, его замещенных и тиофенола.

**Ключевые слова:** конденсированные тетразола-1,3,5-триазины, 3-метил-5-арил-окси(тио)тетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-оны, 3-метил-5-нитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он, алкилирование, нуклеофильное замещение тринитрометильной группы.

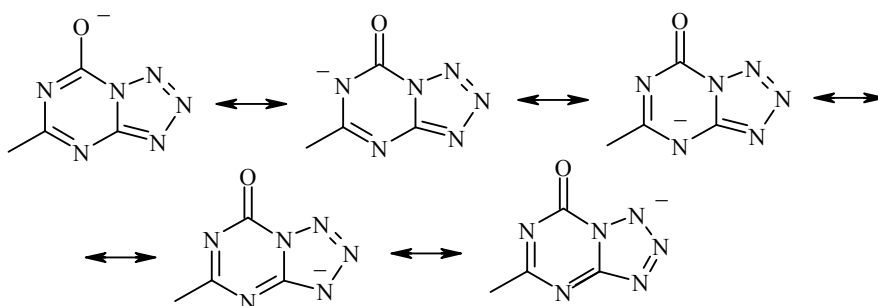
Продолжая работу в ряду конденсированных тетразола-1,3,5-триазинов [1], мы изучили возможность синтеза ковалентных производных замещенного тетразола[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она с использованием реакции алкилирования различных солей 5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она иодистым метилом в ДМФА и ацетонитриле. При использовании тетраметиламмониевой соли 5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она (**1a**) [1] получить продукты алкилирования не удалось, несмотря на широкое варьирование реакционных условий (растворитель, температура, время реакции), и лишь использование серебряной соли 5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она [2] позволило осуществить процесс алкилирования и выделить целевое соединение.



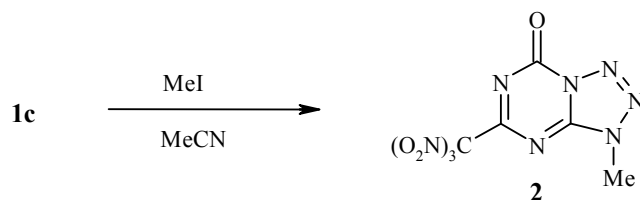
\* Сообщение 1 см. [1].



Строение полидентантного аниона **1c** может быть отображено с помощью резонансных структур, имеющих единую сопряженную электронную систему, и допускает его алкилирование по пяти центрам: экзоциклическому атому кислорода и по четырем атомам азота циклической системы (1 и 3 тетразольного фрагмента, а также 4 и 6 триазинового цикла).



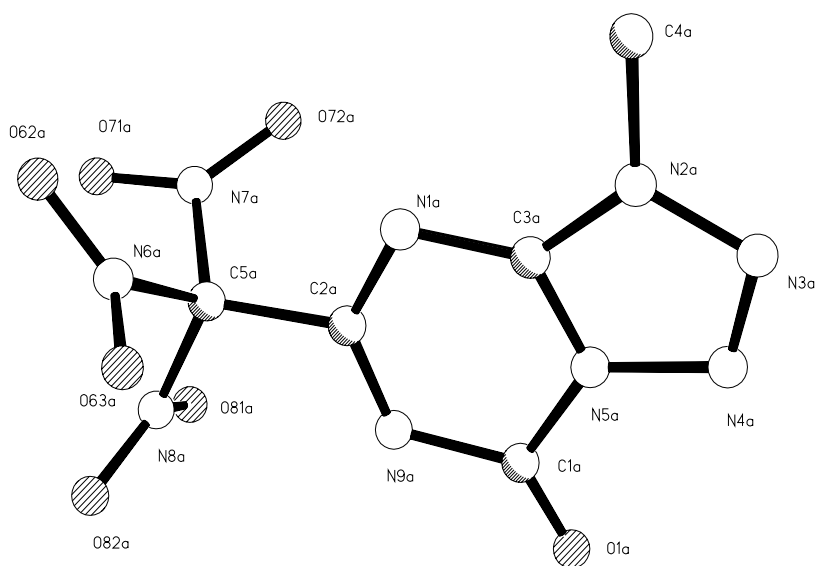
Алкилирование серебряной соли **1c** иодистым метилом протекает как в избытке алкилирующего агента, так и в растворе ацетонитрила. Единственным продуктом реакции является 3-метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он (**2**), т. е. в изученных условиях алкилирование идет по атому N<sub>(3)</sub> тетразольного фрагмента.



Экспериментально установлено, что выход продукта метилирования выше при проведении реакции в ацетонитриле.

Данные РСА (рисунок, табл. 1–3) соединения **2** четко подтверждают его строение.

Ковалентная гетероциклическая система тетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она и экзоциклические связи O<sub>(1a)</sub>–C<sub>(1a)</sub>, C<sub>(2a)</sub>–C<sub>(5a)</sub> лежат практически в одной плоскости. Экзоциклическая связь C<sub>(4a)</sub>–N<sub>(2a)</sub> выведена из плоскости гетероциклической системы (на угол порядка 4°). Длина экзоциклической связи O<sub>(1a)</sub>–C<sub>(1a)</sub> соответствует длине двойной связи [3]. В гетероциклической системе из десяти связей длина трех N<sub>(9a)</sub>–C<sub>(1a)</sub>, C<sub>(1a)</sub>–N<sub>(5a)</sub>, N<sub>(5a)</sub>–N<sub>(4a)</sub>



Структура 3-метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она (**2**)

близка к длине одинарной связи (1.40–1.44 Å) [3]; длина пяти связей:  $C_{(2a)}-N_{(1a)}$ ,  $N_{(1a)}-C_{(3a)}$ ,  $C_{(3a)}-N_{(5a)}$ ,  $C_{(3a)}-N_{(2a)}$ ,  $N_{(2a)}-N_{(3a)}$  близка к длине полуторной связи (1.345–1.365 Å); длина связей  $N_{(9a)}-C_{(2a)}$ ,  $N_{(3a)}-N_{(4a)}$  близка к длине двойной связи (1.28–1.30 Å) [3]. Это свидетельствует о весьма своеобразном сопряжении  $\pi$ -связей в гетероцикле, что, вероятно, обусловлено электронным влиянием сильного электроноакцепторного заместителя – тринитрометильной группы – и наличием двойной экзоциклической связи  $O_{(1a)}-C_{(1a)}$ . В тринитрометильной группе соединения **2**, подобно другим ковалентным тринитрометильным соединениям [4, 5], плоскости нитрогрупп образуют конформацию *пропеллера*. Вследствие неполной эквивалентности нитрогрупп имеются небольшие различия в длинах связей O–N и C–N (до 0.3 Å) и в валентных углах O–N–O и O–N–C (до 4°), углы поворота плоскостей нитрогрупп  $A = C_{(5A)}-N_{(6A)}-O_{(62A)}-O_{(63A)}$ ,  $B = C_{(5A)}-N_{(7A)}-O_{(71A)}-O_{(72A)}$  и  $C = C_{(5A)}-N_{(8A)}-O_{(81A)}-O_{(82A)}$  несколько различаются и составляют между A и B – 64.9°, B и C – 68.7°, A и C – 67.8°.

Соединение **2** кристаллизуется в виде двух независимых молекул **2A** (рисунок) и **2Б**, которые различаются длинами связей на 0.01–0.05 Å и валентными углами на 1–3°. Однако в молекуле **2Б** нитрогруппы в тринитрометильной группе разупорядочены, что может быть обусловлено проявляющейся в момент съемки нестабильностью либо кристалла, либо самого соединения **2**. Вероятно, отмеченное является причиной достаточно высокого значения R-фактора. В связи с этим данные по структуре **2Б** в настоящей статье не приведены и не обсуждаются.

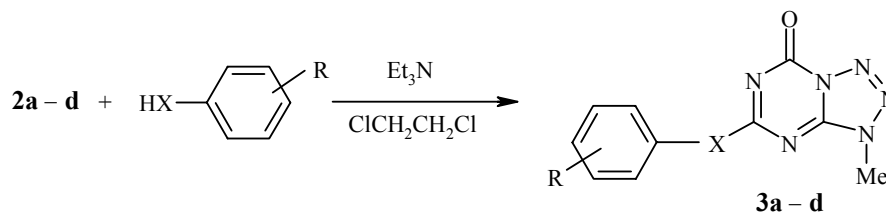
Длины связей ( $d$ ) в структуре 2

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	1.345(3)	N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	1.548(3)
N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>	1.347(3)	N <sub>(7A)</sub> -O <sub>(72A)</sub>	1.223(4)
N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>	1.362(3)	N <sub>(7A)</sub> -O <sub>(71A)</sub>	1.234(4)
N <sub>(2A)</sub> -N <sub>(3A)</sub>	1.367(3)	N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	1.548(3)
N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(4A)</sub>	1.461(3)	N <sub>(8A)</sub> -O <sub>(81A)</sub>	1.218(4)
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub>	1.281(3)	N <sub>(8A)</sub> -O <sub>(82A)</sub>	1.227(4)
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	1.401(3)	N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	1.523(3)
N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>	1.343(3)	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	1.301(3)
N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	1.446(3)	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	1.411(3)
N <sub>(6A)</sub> -O <sub>(63A)</sub>	1.198(4)	O <sub>(1A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	1.171(3)
N <sub>(6A)</sub> -O <sub>(62A)</sub>	1.202(4)	C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	1.553(3)

Валентные углы ( $\omega$ ) в структуре 2

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>	109.76(19)	O <sub>(82A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	119.0(3)
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -N <sub>(3A)</sub>	110.75(19)	C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	119.7(2)
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(4A)</sub>	127.1(2)	O <sub>(1A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(9A)</sub>	127.9(2)
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(4A)</sub>	122.0(2)	O <sub>(1A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	120.8(3)
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub>	108.8(2)	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	111.3(2)
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	106.4(2)	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	131.4(2)
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -N <sub>(4A)</sub>	111.11(19)	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	115.21(19)
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	122.0(2)	N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	113.39(19)
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	126.8(2)	N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	125.71(19)
O <sub>(63A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -O <sub>(62A)</sub>	125.2(3)	N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub>	103.0(2)
O <sub>(63A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	114.3(3)	N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub>	131.3(2)
O <sub>(62A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	120.5(3)	N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	104.4(2)
O <sub>(72A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -O <sub>(71A)</sub>	129.6(3)	N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	108.16(19)
O <sub>(72A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	116.3(3)	N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	107.8(2)
O <sub>(71A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	114.1(2)	N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	112.2(2)
O <sub>(81A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -O <sub>(82A)</sub>	126.5(3)	N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	111.86(19)
O <sub>(81A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	114.4(2)	N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	112.0(2)

В присутствии основания (триэтиламина) тринитрометильная группа в соединении **2** легко замещается под действием нуклеофилов различной природы – фенола, замещенных фенолов и тиофенола, в результате чего образуются соответствующие ковалентные 3-метил-5-арилокси(тио)тетраазоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-оны **3a-d**:



**3a** X = O, R = H, **b** X = S, R = H, **c** X = O, R = *p*-NHAc, **d** X = O, R = *p*-*t*-Bu

Т а б л и ц а 3

Торсионные углы ( $\varphi$ ) в структуре 2

Угол	$\varphi$ , град.	Угол	$\varphi$ , град.
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub>	-1.9	O <sub>(62A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	6.1
C <sub>(4A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub>	-177.7	O <sub>(62A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(8A)</sub>	-106.2
N <sub>(2A)</sub> -N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	1.2	O <sub>(62A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	129.6
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>	-179.8	O <sub>(63A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	-171.8
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>	-0.2	O <sub>(63A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(8A)</sub>	75.9
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(9A)</sub>	-178.9	O <sub>(63A)</sub> -N <sub>(6A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	-48.3
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -O <sub>(1A)</sub>	0.5	O <sub>(71A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	-66.8
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(9A)</sub>	1.6	O <sub>(71A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(8A)</sub>	48.1
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -O <sub>(1A)</sub>	-179.0	O <sub>(71A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	169.6
C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	-1.0	O <sub>(72A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	113.8
C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -O <sub>(1A)</sub>	179.7	O <sub>(72A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(8A)</sub>	-131.4
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(9A)</sub>	2.6	O <sub>(72A)</sub> -N <sub>(7A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	-9.8
C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	-179.3	O <sub>(81A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	158.1
C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	-1.2	O <sub>(81A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	43.4
C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>	-179.3	O <sub>(81A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	77.9
C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub>	179.7	O <sub>(82A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	-25.7
C <sub>(2A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	-1.8	O <sub>(82A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	-140.3
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	-179.6	O <sub>(82A)</sub> -N <sub>(8A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>	98.4
N <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	1.7	N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	-52.2
C <sub>(4A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	-4.0	N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	69.0
C <sub>(4A)</sub> -N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(5A)</sub>	77.3	N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(8A)</sub>	-174.1
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	-179.8	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(6A)</sub>	126.2
N <sub>(4A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub>	-0.9	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(7A)</sub>	-112.6
C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(1A)</sub>	-0.1	N <sub>(9A)</sub> -C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(5A)</sub> -N <sub>(8A)</sub>	4.3
C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(5A)</sub> -C <sub>(3A)</sub> -N <sub>(2A)</sub>	78.7		

Ранее [1, 6, 7] способность тринитрометильной группы к замещению под действием различных нуклеофильных агентов (амины, спирты, азиды) была показана для тринитрометильных производных 1,3,5-триазина.

Таким образом, нами впервые получены ковалентные производные 3,5-ди-замещенных тетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-онов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ГМДС ( $\delta = 0.055$  м. д.) и ТМС ( $\delta = 2.00$  м. д.) соответственно, ИК спектры – на спектрометре Specord M-80 в таблетках КВг. Исходное соединение **1a** получали известным способом [1].

**Серебряная соль 5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она (1c).** К раствору 3.60 г (0.01 моль) соли **1a** в 25 мл ацетона при перемешивании и температуре 20–25 °С прибавляют 1.29 г (0.0105 моль)  $\text{NaClO}_4$ , выдерживают 2 ч, осадок перхлората тетраметиламмония отфильтровывают и ацетон, содержащий соль **1b**, испаряют. К раствору в 25 мл воды кристаллического остатка после испарения ацетона при перемешивании и температуре 20–25 °С прибавляют 1.79 г (0.0105 моль)  $\text{AgNO}_3$ , выдерживают 30 мин, выпавший осадок соли **1c** отфильтровывают и сушат на воздухе под черной бумагой. Выход соли **1c** 3.35 г (85%), т. пл. 158 °С (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1734, 1626, 1612, 1592, 1572, 1518, 1476, 1436, 1368, 1332, 1300, 1168, 1144, 932, 844, 802, 776. Найдено, %: С 12.26; N 31.92.  $\text{C}_4\text{AgN}_9\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 12.19; N 32.00.

**3-Метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он (2).** К суспензии 3.94 г (0.01 моль) соли **1c** в 40 мл ацетонитрила приливают 1.52 мл (0.03 моль) иодистого метила. Реакционную массу нагревают 6 ч при 55–65 °С. Осадок  $\text{AgI}$  отфильтровывают, промывают на фильтре  $2 \times 10$  мл ацетонитрила. Объединенный фильтрат упаривают. Остаток обрабатывают водой при перемешивании, кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе. Выход соединения **2** 2.11 г (70%), т. пл. 159–161 °С (из дихлорэтана). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2880, 1770, 1628, 1596, 1534, 1476, 1420, 1380, 1342, 1296, 1238, 1148, 1056, 1018, 926, 848, 806, 772. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.15 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 158.74 ( $\text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ); 151.85 ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ); 144.88 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 34.07 ( $\text{NCH}_3$ ). Найдено, %: С 19.97; Н 1.06; N 41.79.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_9\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 19.94; Н 1.00; N 41.86.

**5-Арокси(тио)-3-метилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-оны 3a–d** (общая методика). К раствору 3.01 г (0.01 моль) соединения **2** в 30 мл дихлорэтана при 20–25 °С и перемешивании прибавляют 0.011 моль соответствующего фенола или тиофенола. Затем, поддерживая температуру не выше 25 °С, прибавляют 1.68 мл (0.012 моль) триэтиламина. Реакционную массу выдерживают при температуре 20–25 °С и перемешивании до исчезновения исходного соединения **2** по данным ТСХ (~1–3 ч). Затем реакционную массу, не фильтруя, испаряют и остаток обрабатывают водой при перемешивании. Кристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе.

**5-Фенокси-3-метилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он (3a),** выход 1.85 г (76%), т. пл. 250–252 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3064, 2964, 1748, 1664, 1654, 1598, 1520, 1482, 1456, 1396, 1318, 1252, 1222, 1040, 1016, 816, 774. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.92 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.09–7.45 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 168.90 ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ); 151.86 ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ); 146.37 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 152.36, 129.54, 125.85, 121.41 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ); 32.97 ( $\text{NCH}_3$ ). Найдено, %: С 49.24; Н 3.35; N 34.35.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 49.18; Н 3.30; N 34.41.

**5-Фенилтио-3-метилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он (3b),** выход 1.56 г (68%), т. пл. 238–240 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3068, 1734, 1620, 1596, 1498, 1466, 1448, 1434, 1408, 1380, 1348, 1340, 1330, 1280, 1232, 1192, 1138, 1090, 1032, 1012, 948, 768. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.86 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.50 (5H, уш. с,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 180.32 ( $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ); 150.24 ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ); 144.25 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 134.95, 129.78, 129.19, 127.64 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ); 32.97 ( $\text{NCH}_3$ ). Найдено, %: С 46.10; Н 3.18; N 32.36.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{OS}$ . Вычислено, %: С 46.15; Н 3.10; N 32.29.

**5-(*n*-Ацетиламинофенокси)-3-метилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он (3c),** выход 1.96 г (65%), т. пл. 236–258 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3304, 3280, 3152, 3080, 2964, 1756, 1666, 1622, 1570, 1520, 1486, 1392, 1330, 1318, 1276, 1254, 1220, 1036, 1016, 980, 968, 852, 774. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.98 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3.90 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.00–7.10 и 7.53–7.63 (4H, оба д, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.97 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 169.12 ( $\text{CH}_3\text{CONH}$ ); 168.17 ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ); 152.38 ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ); 146.40 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 147.02, 137.06, 121.56, 119.87 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 32.98 ( $\text{NCH}_3$ ); 23.82 ( $\text{NHCOCH}_3$ ). Найдено, %: С 47.78; Н 3.65; N 33.63.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 47.84; Н 3.68; N 32.55.

**5-(*n*-трет-Бутилфенокси)-3-метилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-он (3d)**, выход 2.19 г (73%), т. пл. 248–251 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3060, 2960, 2872, 1758, 1642, 1518, 1466, 1390, 1312, 1274, 1254, 1224, 1184, 1120, 1032, 1016, 944, 850, 812, 776. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.26 (9H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.93 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 6.99–7.10 и 7.37–7.48 (4H, оба д, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 168.98 ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ); 152.37 ( $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ ); 146.39 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 149.59, 148.20, 126.22, 120.76 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 34.16 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 32.96 ( $\text{NCH}_3$ ); 31.08 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Найдено, %: С 59.90; Н 5.42; N 28.01.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 55.99; Н 5.37; N 27.98.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 2.** Кристаллы соединения **2** (из дихлорэтана):  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_9\text{O}_7$ ,  $M$  301.1, моноклинные, пространственная группа  $P$ ,  $a = 24.466(5)$ ,  $b = 14.673(3)$ ,  $c = 6.730(1)$  Å,  $\beta = 90.70(3)^\circ$ ,  $V = 2415.8$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 1.651$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Интенсивности 4019 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  были получены на автоматическом 4-кружном дифрактометре КМ-4 ( $\lambda = 0.71069$  Å,  $\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ ). Структура определена прямым методом (SHELX-86) и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении. Атомы водорода были локализованы из геометрических соображений и для них уточнялись лишь позиционные параметры. Конечное значение  $R$ -фактора составило 0.072.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-04-97042) и Министерства промышленности и науки Московской области.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. С. Федоров, М. А. Фадеев, А. А. Гидаспов, Е. А. Косарева, В. В. Бахарев, *ХГС*, 259 (2005).
2. К. Ингольд, *Теоретические основы органической химии*, Мир, Москва, 1973, 1055 с.
3. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 541 с.
4. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников, *Химия алифатических и алициклических нитросоединений*, Химия, Москва, 1974, 416 с.
5. И. В. Целинский, И. В. Шугалей, М. Б. Щербинин, *Физическая химия нитросоединений. Геометрия молекул и спектроскопия нитросоединений*, ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1985, 186 с.
6. А. В. Шагин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 674 (1995).
7. А. В. Шагин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, М. В. Поворин, Д. Е. Дмитриев, М. О. Декаприлевич, Ю. А. Стреленко, Ю. Т. Стручков, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 679 (1995).

*Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 142432, Московская обл.  
e-mail:boris@icp.ac.ru*

*Поступило в редакцию 19.12.2002*

*<sup>a</sup>Самарский государственный технический  
университет, Самара 443010, Россия  
e-mail: knil@sstu.smr.ru*