

Г. Т. Суханов*, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова

РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА
С АЛКИЛИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

9*. ПОЛУЧЕНИЕ *N*(1)-, *N*(2)- И *N*(4)-ЭТИЛ-5-*R*-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ
АЛКИЛИРОВАНИЕМ 5-*R*-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛАТ-АНИОНОВ
ДИЭТИЛСУЛЬФАТОМ

В продуктах реакции взаимодействия 5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолат-анионов (*R* = H, Me, Et) с диэтилсульфатом в водной среде наряду с основными *N*(1)- и *N*(2)-замещёнными 5-*R*-3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолами обнаружен продукт замещения по атому азота *N*(4). Доля 5-*R*-3-нитро-4-этил-1,2,4-триазолов зависит от температуры, соотношения исходных реагентов и степени конверсии алкилирующего реагента и изменяется от 1.3 до 6.7%.

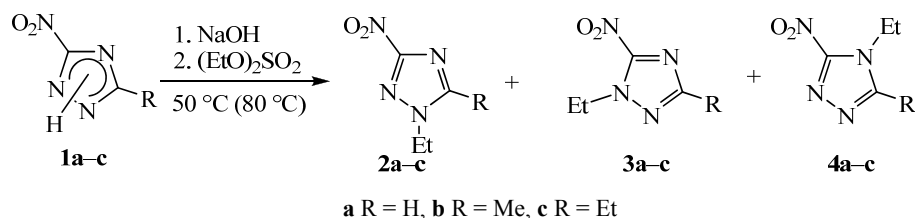
Ключевые слова: диэтилсульфат, 5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолы, 5-*R*-3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолы, алкилирование, селективность.

Важной проблемой при алкилировании незамещённых 5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолов в щелочной среде является амбидентность их анионов. Отрицательный заряд *N*-аниона нитротриазольного цикла делокализован, и большая часть отрицательного заряда сосредоточена на атомах азота, поэтому объектом атаки электрофила могут стать все три атома азота, по которым, наиболее вероятно, и должна протекать реакция алкилирования. Большинство литературных данных об алкилировании 5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолов свидетельствует об избирательности процесса. По данным работ [2–7], алкилирование 5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолов различными галогенпроизводными и диалкилсульфатами приводит к образованию лишь *N*(1)-изомера. Исключением является реакция с использованием в качестве алкилирующих агентов диазометана [2], диметилацетата диметилформамида [8] и бензилхлорида [9]. В первом случае выделены два изомера: *N*(1)- и *N*(2)-метил-5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолы, продукт метилирования по четвёртому положению обнаружен не был [2]. При алкилировании 3-нитро-1,2,4-триазола диметилацетатом диметилформамида [8] и бензилхлоридом [9] образуется смесь трёх изомерных *N*(1)-, *N*(2)-, *N*(4)-метил- или *N*(1)-, *N*(2)-, *N*(4)-бензилзамещённых 3-нитро-1,2,4-триазолов с содержанием *N*(4)-изомера 3–4%.

Ранее сообщалось, что взаимодействие натриевой соли нитротриазола **1a** с диэтилсульфатом (ДЭС) при температуре 20–25 °С в течение 24 ч проходит с образованием смеси продуктов с преимущественным содержанием 1- и 2-этилзамещённых 3-нитро-1,2,4-триазолов [10]. В рамках данной работы показано, что в смеси зафиксирована незначительная доля продукта замещения по атому азота *N*(4). Доля продукта замещения по атому азота *N*(4) в условиях, указанных в работе [10], по результатам спектроскопии ЯМР ¹N не превышает 1.3%.

* Сообщение 8 см. [1].

В настоящем сообщении показано, что алкилирование 5-R-3-нитро-1,2,4-триазолов **1a–c** в виде триазолат-анионов диэтилсульфатом проходит по всем трём атомам азота гетероцикла, приводя к смеси изомерных *N*(1)- (**2a–c**), *N*(2)- (**3a–c**) и *N*(4)-этил-5-R-3-нитро-1,2,4-триазолов **4a–c**. Соотношение изомеров зависит от температуры, соотношения исходных реагентов (один из нитротриазолов **1a–c** : NaOH : ДЭС) и степени конверсии ДЭС.



Алкилирование нитротриазола **1a** диэтилсульфатом в водной среде при температуре 18 °С и эквимольном соотношении реагентов (нитротриазол **1a** : NaOH : ДЭС) 1 : 1 : 1, при длительной выдержке в течение 24 ч не обеспечивает полной конверсии ДЭС (табл. 1). Продукты реакции выделяли из реакционной смеси экстракцией дихлорметаном. В экстракте после водно-щелочной промывки до удаления растворителя методом ГЖХ зафиксированы: ДЭС, 3-нитро-*N*(1)- (**2a**), 5-нитро-*N*(1)- (**3a**) и 3-нитро-*N*(4)-этил-1,2,4-триазолы (**4a**), после удаления растворителя идентифицированы: ДЭС, триазолы **2–4 a** и 1,4-диэтил-1,2,4-триазол-5(4*H*)-он (**5**).

В условиях обработки органического экстракта (отгонка растворителя, вакуумирование остатка при нагревании) смесь продуктов **2–4 a** взаимодействует с непрореагировавшим ДЭС и приводит к образованию продуктов исчерпывающего алкилирования **5, 6**. Аналогичный процесс исчерпывающего алкилирования 3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 a** диэтилсульфатом без растворителя (в среде ДЭС) детально изучен в работах [11, 12].

Таблица 1

Алкилирование натриевой соли нитротриазолов **1a–c** диэтилсульфатом*

Нитро-триазол	<i>T</i> , °С	Время	Массовая доля по данным ГЖХ (спектроскопии ЯМР ¹ H), масс. %					Выход, %	
			ДЭС	Продукты <i>N</i> -монозамещения			Продукты <i>N,N'</i> -дизамещения		
				<i>N</i> (1)-изомер	<i>N</i> (2)-изомер	<i>N</i> (4)-изомер	Триазолон 5 ***		НТС 6 ***, *4
1a **	18	24 ч	5.10 (3.30)	74.6 (74.5)	24.1 (24.2)	1.3 (1.3)	1.3 (0.6)	– (3.7)	69
1a	50	80 мин	0.02	68.1	25.4	6.5	–	–	74
1a	80	3 мин	0.01	66.4 (66.6)	26.7 (26.7)	6.9 (6.7)	–	–	73
1b	80	3 мин	0.03	64.8 (62.8)	31.1 (31.3)	4.1 (5.9)	–	–	71
1c	80	15 мин	0.03	63.8 (62.0)	33.1 (32.8)	3.1 (5.2)	–	–	71

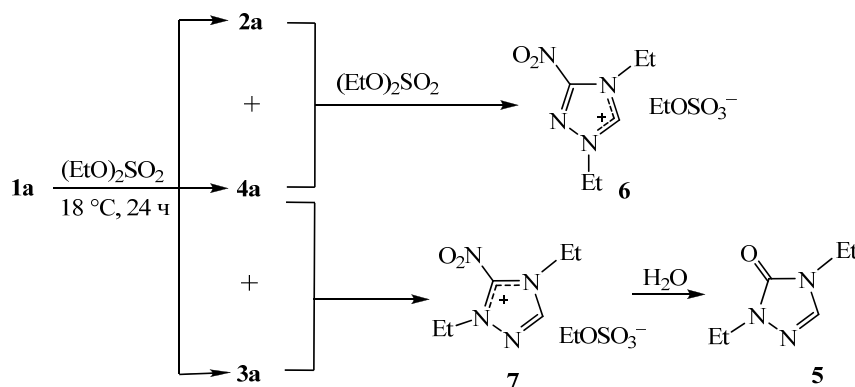
* Соотношение реагентов нитротриазол **1a–c** : NaOH : ДЭС = 1.0 : 1.0 : 0.85.

** Соотношение реагентов нитротриазол **1a** : NaOH : ДЭС = 1.0 : 1.0 : 1.0.

*** Массовая доля свыше 100%.

*4 НТС **6** методом ГЖХ не обнаруживается.

Из *N*(1)-изомера **2a** и *N*(2)-изомера **3a** селективно образуются соответственно 3-нитро-1,4-диэтил- (НТС **6**) и 5-нитро-1,4-диэтил-1,2,4-триазолиевые соли (соединение **7**). Соль **7** нестабильна и при воздействии слабых нуклеофильных реагентов, таких как вода, трансформируется в триазолон **5** [11, 12]. Кватернизация *N*(4)-изомера **4a** протекает неселективно с образованием соли **6** и триазолон **5** [11]. Реакционная способность изомеров **2–4 а–с** в реакции исчерпывающего алкилирования увеличивается в ряду *N*(1)- < *N*(2)- < *N*(4)-изомер [11, 12]. Поэтому основной вклад в образование продуктов *N,N*-диалкилирования **5, 6** вносит кватернизация *N*(4)-изомера диэтилсульфатом. С этим связано низкое содержание *N*(4)-изомера в продуктах алкилирования нитротриазола **1a** диэтилсульфатом. Таким образом, при неполной степени конверсии ДЭС продуктом реакции является смесь 3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 а** и продуктов их дальнейшего превращения – нитротриазолиевых солей **6, 7** и триазолон-5-она **5**. Соотношение образующихся продуктов алкилирования нитротриазола **1a** диэтилсульфатом в указанных выше условиях составляет (ДЭС : **2a** : **3a** : **4a** : **5** : **6**) 3.1 : 69.2 : 22.5 : 1.2 : 0.6 : 3.4 (масс. %, по данным спектроскопии ЯМР ¹H).



Таким образом, соединения **5, 6** образуются не в основной реакции, а в процессе выделения и обработки целевых продуктов.

При экстракции целевых *N*-этилнитротриазолов **2–4 а–с** из водной реакционной смеси дихлорметаном *N*(2)-изомер как менее полярный экстрагируется из воды практически полностью, наиболее полярные *N*(1)- и *N*(4)-изомеры – частично остаются в водном растворе и извлекаются дополнительной экстракцией с повышенной долей (соотношение изомеров (**2a** : **3a** : **4a**) 61.3 : 2.3 : 36.4 (масс. %)) и незначительным выходом.

Увеличение температуры и введение избытка эквимольной смеси нитротриазолов **1a–с** и гидроокиси натрия по отношению к ДЭС в процессе алкилирования обеспечивает полную степень конверсии алкилирующего агента и существенно сокращает время реакции. Продуктами этой реакции, независимо от природы исходного нитротриазола **1a–с**, являются только изомерные *N*(1)- (**2a–с**), *N*(2)- (**3a–с**) и *N*(4)-этил-5-*R*-3-нитро-1,2,4-триазолы **4a–с**.

При температуре 50 и 80 °C время алкилирования нитротриазолов **1a–с** диэтилсульфатом составляет 80 и 3–15 мин соответственно (табл. 1).

При повышении температуры реакции с комнатной до 50 °C и использовании избытка эквимольной смеси нитротриазола **1a** и гидроокиси натрия по отношению к ДЭС происходит увеличение доли *N*(4)-изомера на 5.2% и

снижение доли *N*(1)-изомера на 6.4%. Изменение температуры реакции с 50 до 80 °С определяет только время реакции и практически не влияет на соотношение (максимальное отличие ≤ 1.5%) продуктов алкилирования **2–4 а** (табл. 1).

Алкилирование нитротриазолов **1b,c** диэтилсульфатом в литературе не описано. Показано, что в условиях, аналогичных взаимодействию нитротриазола **1а** с ДЭС в водной среде при температуре 80 °С, при алкилировании диэтилсульфатом нитротриазолов **1b,c** также образуется смесь *N*(1)- (**2b**), *N*(2)- (**3b**) и *N*(4)-этил-5-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов (**4b**) *N*(1)- (**2c**), *N*(2)- (**3c**) и *N*(4)-этил-3-нитро-5-этил-1,2,4-триазолов (**4c**) соответственно. Положительный индукционный и стерический эффекты алкильного заместителя в положении 5 нитротриазолов **1b,c** по сравнению с нитротриазолом **1а** приводят к снижению селективности алкилирования по атомам азота *N*(1) и *N*(4). Доля *N*(1)-изомеров **2b,c** и *N*(4)-изомеров **4b,c** снижается на 3.8–4.6 и 0.8–1.5% соответственно. При этом доля *N*(2)-изомеров **3b,c** пропорционально увеличивается на 4.6–6.1% (табл. 1).

Сравнительный анализ состава смеси продуктов этилирования натриевых солей нитротриазолов **1а–с** методом ГЖХ и спектроскопией ЯМР ¹Н показал хорошую сходимость результатов для продуктов этилирования нитротриазола **1а** (табл. 1). В хроматограмме смеси продуктов этилирования нитротриазолов **1b,c** пики *N*(1)- и *N*(4)-изомеров частично накладываются, и при достаточно высокой доле *N*(4)-изомеров в смеси для продуктов **2–4 b** и **2–4 c** происходит заметное расхождение результатов спектроскопии ЯМР ¹Н и ГЖХ (*N*(1)-изомеров **2b,c** – до 2.0%, *N*(4)-изомеров **4b,c** – до 2.1%, табл. 1).

В спектрах ЯМР ¹Н 5-*R*-3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 a,b,c** сигналы заместителей при кольцевых атомах углерода отличаются по форме и находятся в характерной для соответствующих исходных нитротриазолов **1а–с** области (табл. 2). В спектрах ЯМР ¹Н изомерных 3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 а** регистрируются сигналы кольцевых протонов в виде синглетов в области слабых полей 8.17–8.92 м. д., протоны алкильных заместителей 5-*R*-3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 b,c**, напротив, – в области сильных полей. Метильные группы изомерных триазолов **2–4 b** зафиксированы в спектре в виде синглетов в области 2.31–2.51 м. д., этильные заместители изомерных соединений **2–4 c** – в виде триплетов метильных и квадруплетов метиленовых групп в области 1.21–1.27 и 2.68–2.87 м. д. соответственно.

В спектрах ЯМР ¹Н соотношение изомерных 3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 а** определяли по интенсивности синглетных сигналов кольцевых протонов. Протон Н-5 *N*(1)-изомера **2а** регистрируется в спектре ЯМР ¹Н при 8.81 м. д. и находится в более слабом поле по отношению к сигналу того же протона *N*(2)-изомера **3а** (8.17 м. д.) и в более сильном поле относительно сигнала протона *N*(4)-изомера **4а** (8.92 м. д.) (табл. 2). Такое распределение сигналов кольцевых протонов в спектре ЯМР ¹Н согласуется с литературными данными для *N*-метил- [8, 9, 13], *N*-этил- [10, 14] и *N*-бензилзамещенных [9] 3-нитро-1,2,4-триазолов.

Отнесение изомерных 5-*R*-3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 b,c** проводили на основании распределения сигналов метиленовых групп этильных заместителей при циклических атомах азота. Так же, как и для изомерных 3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолов **2–4 а**, сигналы метиленовых групп для

5-R-3-нитро-4-этил-1,2,4-триазолов **4b,c**, расположены в спектре ЯМР ^1H в области более сильных полей (4.29 м. д.) по сравнению с сигналами протонов метиленовых групп NCH_2CH_3 для $N(2)$ -изомеров **3b,c** (4.48–4.49 м. д.) и в более слабом поле по сравнению с сигналами $N(1)$ -изомеров **2b,c** (4.26 м. д.) (табл. 2) [10, 13]. Соотношение 5-R-3-нитро- N -этил-1,2,4-триазолов **2–4 b** и **c** определяли по интенсивности сигналов протонов NCH_2CH_3 . Последние хорошо разрешимы в отличие от сигналов метильных групп NCH_2CH_3 и алкильных заместителей кольцевого атома углерода (5- CH_3 или 5- CH_2CH_3).

В смеси продуктов алкилирования нитротриазола **1a** ДЭС при неполной конверсии ДЭС методом спектроскопии ЯМР ^1H зафиксированы триазолон **5** и нитротриазолиевая соль **6**. Триазолон **5** синтезирован ранее гетероциклизацией гидрохлорида 2,4-диэтилсемикарбазида с триэтилортоформиатом [15]. В работе [15] приведены его выход, температура плавления и элементный анализ без указания спектральных данных.

В данном сообщении идентификацию соединений **5** и **6** в смеси продуктов алкилирования натриевой соли нитротриазола **1a** диэтилсульфатом проводили на основании сигналов кольцевых протонов, находящихся в характеристичных для 1,4-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей, 1,2,4-триазол-3(2H)-онов и 2-алкил-1,2,4-триазол-3(2H)-онов областях. Диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевым солям характерно значительное смещение сигналов кольцевых протонов в область слабых полей (9.55–10.42 м. д. [11]), а 1,2,4-триазол-3(2H)-онам (в том числе 2-этилзамещённым) – в область более сильных полей (7.53–7.70 м. д. [16]) по отношению к сигналам протонов всех изомерных N -этилнитротриазолов **2–4 a**. Для соли **6** сигнал протона кольцевого атома углерода находится при 10.57 м. д., триазолон **5** – при 7.80 м. д.

Таким образом, показано, что алкилирование 5-R-3-нитро-1,2,4-триазолов диэтилсульфатом протекает неселективно по всем трём атомам азота. Доля $N(4)$ -изомеров с повышением температуры изменяется в интервале 1.3–7.8%.

Таблица 2

Спектры ЯМР ^1H соединений **2–4 a–c** и соединения **5**

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)
2a	1.46 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 4.37 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 8.81 (1H, с, 5-H)
2b	1.39 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 4.26 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 2.51 (1H, с, CH_3)
2c	1.26 (3H, т, $J = 7.5$, 5- CH_2CH_3); 1.40 (3H, т, $J = 7.3$, NCH_2CH_3); 2.87 (2H, к, $J = 7.5$, 5- CH_2CH_3); 4.26 (2H, к, $J = 7.3$, NCH_2CH_3)
3a	1.46 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 4.56 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 8.17 (1H, с, 3-H)
3b	1.41 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 2.31 (1H, с, CH_3); 4.48 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3)
3c	1.21 (3H, т, $J = 7.5$, 3- CH_2CH_3); 1.42 (3H, т, $J = 7.3$, NCH_2CH_3); 2.68 (2H, к, $J = 7.5$, 3- CH_2CH_3); 4.49 (2H, к, $J = 7.3$, NCH_2CH_3)
4a	1.44 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 4.40 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 8.92 (1H, с, 5-H)
4b	1.35 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 2.51 (1H, с, 5- CH_3); 4.29 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3)
4c	1.27 (3H, т, $J = 7.5$, 5- CH_2CH_3); 1.35 (3H, т, $J = 7.3$, NCH_2CH_3); 2.86 (3H, к, $J = 7.5$, 5- CH_2CH_3); 4.29 (2H, к, $J = 7.3$, NCH_2CH_3)
5	1.19 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 1.23 (3H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 3.59 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 3.64 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 7.80 (1H, с, 3-H)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт остаточные сигналы растворителя (δ 2.50 м. д.). Масс-спектры регистрировали с использованием газового хроматографа/масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI (США) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) в режиме электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне 20–1000 а. е. м. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 масс. % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина плёнки 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:200, расход через колонку 1 мл/мин. Температура колонки – начальная 70 °С (выдержка 2 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 130 °С (выдержка 40 мин), температура испарителя 230 °С, температура источника 230 °С, ионизационной камеры 230 °С, квадруполь 150 °С, переходной камеры 280 °С. Ввод 1 мкл ацетонового раствора. Анализ ГЖХ продуктов реакции проводили методом внутреннего стандарта на хроматографе Кристалл-2000 с пламенно-ионизационным детектором, колонкой 5% SE-54 (l 2 м, d 2 мм) с насадкой хромосорб W HP-80/100, газ-носитель азот (30 мл/мин), температура колонки с программированием от 70 °С (2 мин) до 130 °С, температура испарителя 230 °С, детектора 240 °С. Элементный анализ проводили на анализаторе Flash EA seria 1112. Температуры плавления определены на приборе SMP 30 фирмы Stuart.

5-R-3-нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолы **2–4 a,b**, являющиеся образцами сравнения и свидетелями при изучении спектров ЯМР ^1H и ГЖХ, синтезированы по методикам [10, 14]. Диэтилсульфат для удаления примеси кислоты промывают 3% раствором Na_2CO_3 , затем дистиллированной водой, сушат и перегоняют в вакууме (основное вещество $\geq 99.9\%$, кислота в расчёте на серную $\leq 0.1\%$). Нитротриазолы **1a,b** дважды перекристаллизовывают из воды, получая соединения с т. пл. 213–214 °С и 196–197 °С соответственно (т. пл. 210 и 194 °С соответственно [17]), нитротриазол **1c** перекристаллизовывают из CHCl_3 , т. пл. 132–133 °С (т. пл. 121 °С [17]).

3-Нитро-*N*-этил-1,2,4-триазолы 2–4 а–с (общая методика). А. К суспензии 11.4 г (0.1 моль) нитротриазола **1a** в 60 мл H_2O последовательно дозируют 4.0 г (0.1 моль) NaOH и 15.4 г (0.1 моль) диэтилсульфата, поддерживая температуру реакционной смеси 18–20 °С. Процесс проводят при температуре 18 °С в течение 24 ч. По окончании выдержки проводят экстракцию CH_2Cl_2 . Экстракт промывают водным раствором Na_2CO_3 и водой до нейтрального pH, высушивают над безводным MgSO_4 , растворитель отгоняют при нагревании и пониженном давлении. Остаток нагревают до 60–70 °С и выдерживают при пониженном давлении в течение 30–60 мин. В реакционной смеси методами ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^1H идентифицируют ДЭС, **2a, 3a, 4a**, триазолон **5** и соль **6** в соотношениях, указанных в табл. 1. Суммарный выход продуктов реакции – 9.8 г (69% от теоретического).

Б. К суспензии 0.100 моль соответствующего нитротриазола **1a–c** в 60 мл воды последовательно дозируют 4.0 г (0.100 моль) NaOH и 13.1 г (0.085 моль) диэтилсульфата. Температура и время реакции указаны в табл. 1. По окончании выдержки реакционную смесь охлаждают до 25 °С, продукт выделяют по описанной выше методике А. В продукте методами ГЖХ и ЯМР ^1H спектроскопии идентифицируют 1-, 2- и 4-этилзамещённые, 5-R-3-нитро-1,2,4-триазолы **2–4 а–с**. Выход и соотношение смеси продуктов в зависимости от условий реакции указаны в табл. 1.

Изомерные этилнитротриазолы **2–4 а** и соль **6** по спектральным характеристикам (спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК, УФ) соответствуют соединениям, синтезированным и охарактеризованным ранее в работах [10, 11, 14]. Методы синтеза соединений **3b, 4b**, триазолона **5** описаны в работах [14, 15], где также приведены выходы, температуры плавления и элементный анализ без указания спектральных данных. В настоящей работе приведены спектры ЯМР ^1H триазолов **2–4 b** и триазолона **5** (табл. 2). Для

соединений **2–4 с**, ранее неупомянутых в литературе, приводятся также данные элементного анализа и масс-спектры.

Триазолы 2–4 с. Смесь изомеров. Найдено, %: С 42.77; Н 5.90; N 33.41. $C_6H_{10}N_4O_2$. Вычислено, %: С 42.35; Н 5.92; N 32.92. Соотношение изомеров **2с** : **3с** : **4с** и общий выход указаны в табл. 1.

3-Нитро-1,5-диэтил-1,2,4-триазол (2с). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 170 $[M]^+$ (100), 153 (35), 142 (57), 141 (70), 124 (45), 97 (62), 81 (81), 69 (52), 56 (35), 29 (50).

5-Нитро-1,3-диэтил-1,2,4-триазол (3с). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 170 $[M]^+$ (29), 124 (15), 69 (100), 57 (52), 56 (24), 41 (13), 30 (13), 29 (55), 28 (13), 27 (17).

3-Нитро-1,4-диэтил-1,2,4-триазол (4с). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 170 $[M]^+$ (7), 141 (18), 126 (100), 97 (18), 81 (28), 68 (21), 56 (44), 54 (17), 29 (19), 27 (17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Т. Суханов, Г. В. Сакович, А. Г. Суханова, Ю. В. Филиппова, Ю. Ю. Олещенко, *ХГС*, 75 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 55 (2011).]
2. Л. И. Багал, М. С. Певзнер, Н. И. Шелудякова, В. М. Керусов, *ХГС*, 265 (1970). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **6**, 245 (1970).]
3. А. В. Самет, А. М. Шестопалов, М. И. Стручкова, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, В. В. Семенов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2050 (1996).
4. А. Н. Терпигорев, М. Б. Щербинин, А. Г. Базанов, И. В. Целинский, *Журн. орган. химии*, **18**, 463 (1982).
5. А. М. Остапкович, Т. П. Кофман, Л. В. Лисицина, М. С. Певзнер, *Извест. ВУЗов. Химия и хим. технология*, **22**, 402 (1979).
6. В. В. Семенов, Б. И. Уграк, С. А. Шевелев, М. И. Канищев, А. Т. Барышников, А. А. Файнзильберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1827 (1990).
7. Y. Nagao, S. Sano, M. Ochiai, E. Fujita, *Tetrahedron*, **46**, 3211 (1990).
8. R. W. Middleton, H. Monney, J. Parrick, *Synthesis*, 740 (1984).
9. W. Holzer, *Tetrahedron*, **47**, 5471 (1991).
10. Г. Т. Суханов, А. Ю. Лукин, *ХГС*, 1020 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 861 (2005).]
11. Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Шейков, *ХГС*, 927 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 786 (2007).]
12. Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова, *ХГС*, 1584 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1370 (2006).]
13. Г. Т. Суханов, Г. В. Сакович, А. Г. Суханова, А. Ю. Лукин, *ХГС*, 1168 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 994 (2005).]
14. Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Ильясова, *ХГС*, 1378 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1197 (2006).]
15. С.-F. Kroeger, P. Selditz, M. Mutscher, *Chem. Ber.*, **98**, 3034 (1965).
16. N. A. Al-Awadi, Yehia A. Ibrahim, Kamini Kaul, Hicham, *Heteroatom Chemistry*, **14**, 50 (2003).
17. Л. И. Багал, М. С. Певзнер, Н. И. Фролов, Н. И. Шелудякова, *ХГС*, 259 (1970). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **6**, 240 (1970).]

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
ул. Социалистическая, 1, Бийск 659322, Россия
e-mail: admin@ipcet.ru

Поступило 22.08.2011