

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ПОЛОЖЕНИИ N(2) ГЕТЕРОЦИКЛА НА ПРОЦЕСС НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУППЫ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ О-НУКЛЕОФИЛАМИ

И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, К.К. Босов, Ю.В. Филиппова,
Е.В. Пивоварова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Проведены исследования процесса S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы алкилзамещенных производных 3-нитро-1,2,4-триазола. Показано, что N(2)-изомерные производные нитротриазолы вступают в реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппы с метоксид-анионом с образованием соответствующих метокси-производных. Реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов метоксид-анионом практически селективны. Доля побочных продуктов не превышает 1,0 %.

Ключевые слова: 3-нитро-1,2,4-триазол, S_N^{ipso} -замещение, O-нуклеофил, N-C бицикл.

ВВЕДЕНИЕ

Нуклеофильное ароматическое замещение до сих пор остается наиболее интенсивно развивающейся областью органической химии, что обусловлено как многообразием механизмов реакций, так и богатым синтетическим потенциалом [1, 2]. Реакции нуклеофильного замещения, включая замещение водорода (S_N^H), ипсо-замещение (S_N^{ipso}) и родственные им процессы, являются преобладающими способами модификации структуры π -дефицитных ароматических систем.

К настоящему времени накоплены обширные данные по исследованию процессов нуклеофильного замещения в ряду ароматических соединений. Результаты таких исследований в полной мере приведены в ряде публикаций и обзорах [3, 4].

Под руководством академика О.Н. Чупахина активно развивается направление функционализации азинов с помощью нуклеофильной атаки на незамещенный атом углерода азинов – как новый метод синтеза широкого круга конденсированных азинов. Большое количество данных о реакциях такого типа получено в рамках проектов, финансируемых РФФИ, и обобщено в обзоре [5].

В ряду N-замещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы различными O-нуклеофилами мало изучены и ограничиваются работами ИПХЭТ СО РАН [6, 7] и других авторов [8].

Проведение исследований в этой области внесет вклад в развитие теории реакционной способности гетероциклов в реакциях S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы и в решение проблемы

региоселективной функционализации химических соединений, обладающих амбидентными свойствами.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Относительная устойчивость изомерных производных 3-нитро-1,2,4-триазола в различных процессах определяется структурой субстрата [9]. В зависимости от местоположения заместителя при атоме азота гетероцикла активность изомерных нитротриазолов в реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы различна.

N(2)-метилзамещенные производные 3-нитро-1,2,4-триазола в ряду N(1)-, N(2)- и N(4)-изомеров более активны в реакциях замещения нитрогруппы O-нуклеофилами [6]. В настоящей работе исследована сравнительная подвижность нитрогруппы N(2)-замещенных производных с алкильными заместителями различной структуры – первичного (Me, Et, n-Pr) и вторичного (iPr, sBu) типов в реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы метиловым спиртом. Реакцию проводили с порционной дозировкой эквимольного количества гидроокиси натрия. Контроль процесса осуществляли по расходованию щелочи (рН реакционной массы) и по количеству образовавшегося в ходе реакции нитрита натрия.

Изучение процесса нуклеофильного замещения нитрогруппы проводили в условиях кипячения в среде нуклеофильного реагента, в качестве которого выбран наиболее реакционноспособный из ряда алифатических спиртов – метиловый спирт [10], имеющий наименьшую кислотность (рКа = 15,2) в ряду первичных (рКа \approx 16), вторичных (рКа \approx 16,5) и третичных (рКа \approx 17) спиртов [11].

Установлено, что подвижность нитрогруппы в N(2)-изомерах – 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолах (**1-5**) в реакциях с O-анионами определяется строением субстрата. Различные электронные и пространственные эффекты в субстрате определяют подвижность нитрогруппы по отношению к одному и тому же нуклеофилу. Повышенная реакционная способность зафиксирована при использовании 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола (**1**). Уже за 3,5 часа наблюдается полное превращение субстрата. Реакция протекает с образованием 1-метил-5-метокси-1,2,4-триазола (**6**) с высоким выходом (таблица 1).

Табл. 1. Условия реакции 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов (**1-5**) с метиловым спиртом и выход образующихся 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (**6-10**).

№ п/п	R	Время реакции	Выход (6-10), %
1	Me	3 ч 30 мин	91.0
2	Et	5 ч 00 мин	97.4
3	nPr	5 ч 20 мин	87.9
4	iPr	5 ч 40 мин	85.1
5	sBu	7 ч 10 мин	85.3

Очевидно, что электронное строение и увеличение стерических препятствий в субстрате приводит к снижению подвижности объемной нитрогруппы. С увеличением длины цепочки, положительного индукционного эффекта и объема алкильного

заместителя, в случае использования вторичных заместителей (i-пропил-, s-бутил-), наблюдается увеличение времени реакции (таблица 1). Процесс протекает с образованием соответствующих 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (**9, 10**).

В результате показано, что подвижность нитрогруппы в реакциях нуклеофильного замещения 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов с O-анионами увеличивается в ряду sBu < iPr < nPr < Et < Me (таблица 1).

Как правило, вследствие наличия в реакционной среде гидроксид-аниона реакции S_N^{ipso}-замещения нитрогруппы производных нитротриаолов сопровождаются образованием триазолонов [12]. В реакциях с низкой активностью реагентов, и как следствие длительных временах реакции, образующийся высоко реакционноспособный в реакциях гетерилирования триазолон вступает во взаимодействие с исходным субстратом с образованием соответствующего N-C бицикла (до 10,0%) [6].

Вследствие высокой реакционной способности 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазолов (**1-5**) с метоксид-анионом нуклеофильное замещение нитрогруппы протекает практически селективно (рисунок 1). Доля побочных продуктов (триазолонов и бициклов) не превышает 1,0 %.

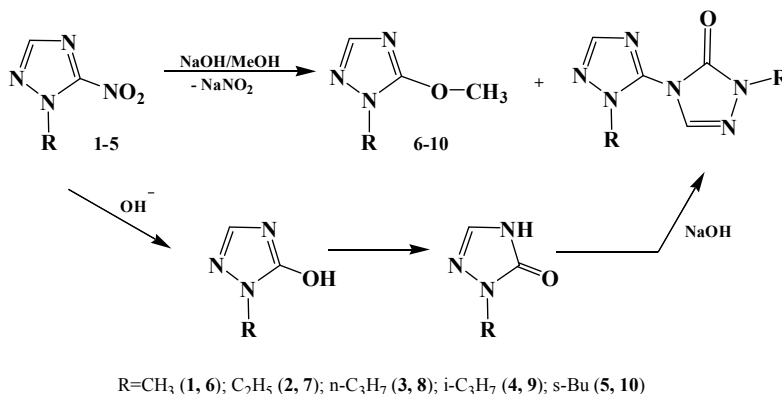


Рис. 1. Схема взаимодействия 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов с метоксид-анионом в присутствии гидроксида натрия

Структура новых полученных в ходе исследования метокси-производных (**6-10**) надежно установлена с применением современных методов спектрального анализа – ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ИК- и масс-спектропии.

В ЯМР ¹H-спектрах 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (**6-10**) регистрируются все протоны заместителей: синглет кольцевого протона при атоме углерода C₅ в области 7,50 м.д. ÷ 7,56 м.д., синглет протонов метокси-группы у атома углерода C₃ в области 3,99 м.д. ÷ 4,01 м.д., кроме того, присутствуют все характеристичные сигналы протонов алкильных заместителей у атома азота N(2).

В ЯМР ¹³C-спектрах 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (**6-10**) присутствуют характеристичные полосы поглощения C₅-H и C₃-O- в областях, соответственно 147,58 м.д. ÷ 147,79 м.д. и 158,39 м.д. ÷ 159,47 м.д. Сигнал углерода метокси-группы (-OCH₃) регистрируется в области 58,34 м.д. ÷ 58,52 м.д. В ЯМР ¹³C-спектрах (**6-10**) регистрируются сигналы углеродного скелета всех алкильных заместителей.

В ИК-спектрах 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (**6-10**) исчезают полосы поглощения нитрогруппы, характерные для исходных 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов (**1-5**) в области 1556 см⁻¹ и 1388 см⁻¹, и

регистрируется полоса поглощения С-О-С группы в области $1121 \div 1277 \text{ см}^{-1}$.

В масс-спектрах всех изученных 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (6-10) наблюдаются довольно интенсивные пики молекулярных ионов, что свидетельствует об их высокой стабильности под действием электронного удара с энергией ионизации 70 эВ. Интенсивность пиков молекулярных ионов закономерно снижается при увеличении длины алкильного заместителя в положении N(2) нитротриазольного цикла и при переходе от заместителей первичного типа к вторичным.

Метокси-триазолы (6-8) с первичным типом заместителя претерпевают фрагментацию преимущественно в направлении разрыва связи с эфирным кислородом. В результате элиминирования метокси-группы в спектрах регистрируются пики с $m/z [M - OCH_3]^+$, относящиеся к соответствующим 1-алкил-1,2,4-триазолам.

Основным направлением фрагментации метокси-триазолов с заместителями вторичного типа (изопропил-, вторбутил-) (9, 10) является элиминирование метильных групп алкильного заместителя. В результате в спектре присутствуют интенсивные пики с m/z , соответствующие фрагментам $[M - CH_3]^+$, $[M - CH_2 - CH_3]^+$, $[M - CH_2 - CH_2 - CH_3]^+$ и т.д.

Характеристичным направлением фрагментации 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов является элиминирование обоих эндоциклических заместителей и появление в спектре интенсивного пика с m/z 69, соответствующего структуре незамещенного 1,2,4-триазола.

Кроме того, в спектре присутствует ряд осколочных ионов гомологических «алкановой» (15, 29, 43, 57, 71) и «алкиленовой» серий (27, 41, 55, 69).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400.13 МГц и 100.61 МГц для ядер ^1H и ^{13}C , растворитель – ДМСО- d_6 . ИК-спектры соединений записывали на приборе Фурье-спектрометр ФТ-801 в таблетках КВг. Температуры плавления определены на приборе фирмы Stuart, модель SMP 30. 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 % мас. 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, квадруполя – 150 °С, переходной камеры – 280 °С. Ввод 1 мкл дихлорметанового раствора.

1-Алкил-5-нитро-1,2,4-триазолы (1-5). Получали путем алкилирования 3-нитро-1,2,4-триазола соответствующим диалкилсульфатом в щелочной среде или соответствующим спиртом в кислой среде с последующим выделением N(2)-изомера из смеси продуктов по методикам [13, 14].

Общая методика получения 1-алкил-5-метокси-1,2,4-триазолов (6-10). Раствор 0.01 М соответствующего 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазола (1-5) в 6.0 мл метилового спирта нагревают при интенсивном перемешивании. К кипящему раствору порционно прибавляют 0.01 М NaOH (по 0.001М NaOH). По окончании реакции массу охлаждают до комнатной температуры, неорганические соли отфильтровывают. Органический раствор упаривают при пониженном давлении. Остаток обрабатывают хлористым метиленом, отфильтровывают осадок. Раствор продукта в хлористом метиле промывают водным раствором Na_2CO_3 и водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают над безводным MgSO_4 , растворитель отгоняют при пониженном давлении.

1-метил-5-метокси-1,2,4-триазол (6). $T_{\text{пл}} = 50-52$ °С. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.50 (с., 1H, $\text{C}_5\text{-H}$); 3.99 (с., 3H, OCH_3); 3.52 (с., 3H, $\text{N}_2\text{-CH}_3$). ЯМР ^{13}C , ДМСО- d_6 , δ , м.д.: 159.47 (C_3); 147.67 (C_5); 58.52 (O-CH_3); 33.03 (N-CH_3). ИК (С-О-С), см^{-1} : 1266. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн, %): 128 (91), 112 (11), 98 (18), 69 (42), 53 (36), 46 (22), 43 (100), 42 (48), 30 (80), 28 (25), 15 (18).

1-этил-5-метокси-1,2,4-триазол (7). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.55 (с., 1H, $\text{C}_5\text{-H}$); 4.55 (кв., 2H, N-CH_2); 4.01 (с., 3H, OCH_3); 1.26 (т., 3H, $-\text{CH}_3$). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 158.93 (C_3); 147.73 (C_5); 58.42 (O-CH_3); 41.02 (N-CH_2); 14.56 ($-\text{CH}_3$). ИК (С-О-С), см^{-1} : 1196. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн, %): 127 (100), 112 (62), 99 (90), 98 (63), 85 (11), 69 (27), 70 (25), 58 (23), 28 (15), 27 (15).

1-н-пропил-5-метокси-1,2,4-триазол (8). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.54 (с., 1H, $\text{C}_5\text{-H}$); 4.00 (с., 3H, O-CH_3); 3.81 (т., 2H, N-CH_2); 1.69 (м., 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$); 0.80 (т., 3H, $-\text{CH}_3$). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 159.40 (C_3); 147.79 (C_5); 58.49 ($-\text{O-CH}_3$); 47.47 (N-CH_2); 22.40 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$); 11.20 ($-\text{CH}_3$). ИК (С-О-С), см^{-1} : 1165. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн, %): 112 (100), 113 (81), 141 (65), 98 (54), 99 (52), 69 (56), 55 (44), 71 (35), 58 (25), 41 (19), 42 (19).

1-изопропил-5-метокси-1,2,4-триазол (9). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.54 (с., 1H, $\text{C}_5\text{-H}$); 4.37 (м., 1H, $-\text{CH-}$); 4.01 (с., 3H, O-CH_3); 1.31 (д., 6H, $-\text{CH}_3$). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.:

158.39 (C₃); 147.58 (C₅); 58.34 (-O-CH₃); 48.06 (-CH-); 21.85 (-CH₃)₂). ИК (C-O-C), см⁻¹: 1121. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн, %): 99 (100), 126 (99), 98 (94), 141 (85), 69 (60), 42 (35), 43 (31), 70 (29), 41 (23), 58 (16).

1-втор-бутил-5-метокси-1,2,4-триазол (10). ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.56 (с., 1H, C₅-H); 4.10 (м., 1H, N-CH-); 4.01 (с., 3H, O-CH₃); 1.68 (м., 2H, -CH-CH₂-); 1.30 (д., 3H, -CH-CH₃); 0.69 (т., 3H, -CH₂-CH₃). ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 159.19 (C₃); 147.79 (C₅); 58.34 (-CH₂-); 53.76 (-CH-); 28.79 (-CH₂-); 20.06 (-CH₃); 10.75 (-CH₃). ИК (C-O-C), см⁻¹: 1175. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн, %): 129 (100), 112 (80), 100 (74), 127 (59), 69 (59), 155 (59), 99 (57), 98 (46), 42 (37), 41 (25).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что одним из удобных методов функционализации 1,2,4-триазольного цикла по атому углерода цикла служат реакции нуклеофильного замещения.

Установлено, что подвижность нитрогруппы в 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолах в реакциях нуклеофильного замещения О-анионами увеличивается в ряду sBu < iPr < nPr < Et < Me.

Высокая реакционная способность 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов обеспечивает селективность процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Terrier, F. Nucleophilic Aromatic Displacement: the Influence of the Nitro Group [Text] / F. Terrier. – VCH, Weinheim, 1991.
2. Chupakhin, O.N. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen [Text] / O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, H.C. van der Plas. – Academic Press, New York; San Diego, 1994.
3. Polyfunctionalized biaryls accessed by a one-pot nucleophilic aromatic substitution and sigmatropic rearrangement reaction cascade under mild conditions [Text] / Liang Dong-Dong [et al.] // Tetrahedron. – 2021. – Vol. 83. – P. 131966.
4. Caron, S. Nucleophilic Aromatic Substitution [Text] / S. Caron, E. McInturff // Practical Synthetic Organic Chemistry: Reactions, Principles, and Techniques. – 2020. – С. 231-246.
5. Chupakhin, O.N. Nucleophilic attack on the unsubstituted carbon atom of azines and nitroarenes as an efficient methodology for constructing heterocyclic systems [Text] / O.N. Chupakhin, D.G. Beresnev // RUSS CHEM REV. – 2002. – 71 (9). – P. 707.
6. Мерзлякина, И.А. Синтез и свойства продуктов замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов О-нуклеофилами [Текст] / И.А. Мерзлякина, Г.Т. Суханов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – № 25. – С. 557-563.
7. Крупнова, И.А. Новый селективный способ получения 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов [Текст] / И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 4. – С. 443-448.
8. Певзнер, М.С. Кислотно-основные свойства нитропроизводных 1,2,4-триазола [Текст] / М.С. Певзнер, В.Я. Самаренко, Л.И. Багал // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 4. – С. 568-571.
9. Стандартные энthalпии образования в газовой фазе и относительные устойчивости таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола: квантово-химическое исследование [Текст] / О.А. Ивашкевич [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – № 1. – С. 83-94.
10. Влияние структуры первичных спиртов на нуклеофильное замещение нитрогруппы 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола алкоксид-

анионами [Текст] / Г.Т. Суханов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 70 – 73.

11. Бартон, Д. Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения [Текст] / Д. Бартон, В.Д. Оллис. – М.: Химия, 1982. – Т. 2. – С. 20.

12. Кофман, Т.П. Гетерилирование 3-R1-5-R2-1,2,4-триазолов производными 3,5-динитро-1,2,4-триазола [Текст] / Т.П. Кофман // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, вып. 8. – С. 1217-1227.

13. Суханов Г.Т. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 1. Алкилирование в присутствии щелочи [Текст] / Г.Т. Суханов, А.Ю. Лукин // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.

14. Суханова А.Г. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 6. Алкилирование нейтрального гетероцикла спиртами в кислых средах [Текст] / А.Г. Суханова, Г.В. Сакович, Г.Т. Суханов // Химия гетероциклических соединений. – 2008. – № 11. – С. 1680 – 1687.

Исследование выполнено по проекту в рамках «базового» бюджетного финансирования (гос. № 121061500029-7) при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Крупнова Ирина Александровна – младший научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301976, ipcet@mail.ru

Суханов Геннадий Тимофеевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301976, ipcet@mail.ru

Суханова Анна Геннадьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301976, ipcet@mail.ru

Босов Константин Константинович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301976, ipcet@mail.ru

Филиппова Юлия Вадимовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301976, ipcet@mail.ru

Пивоварова Екатерина Валерьевна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301976, ipcet@mail.ru

EFFECT OF STRUCTURE OF ALKYL SUBSTITUENT AT N(2) POSITION OF HETEROCYCLE ON NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF O-NUCLEOPHILES FOR NITRO GROUP IN N-SUBSTITUTED 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLES

I.A. Krupnova, G.T. Sukhanov, A.G. Sukhanova, K.K. Bosov, Yu.V. Filippova,
E.V. Pivovarova

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia

Abstract – Here we investigate the S_N^{ipso} -substitution of the nitro group in alkyl-substituted derivatives of 3-nitro-1,2,4-triazole. The N(2)-isomeric derivatives of nitrotriazoles were found to be engaged in the reaction of nucleophilic substitution of the nitro group with the methoxide anion to furnish the respective methoxy derivatives. The reactions of S_N^{ipso} -substitution of the nitro group in 1-alkyl-5-nitro-1,2,4-triazoles with the methoxide anion were almost selective. The portion of by-products was not in excess of 1.0 %.

Index terms: 3-nitro-1,2,4-triazole, S_N^{ipso} -substitution, O-nucleophile, N-C bicycle.

REFERENCES

1. Terrier, F. Nucleophilic Aromatic Displacement: the Influence of the Nitro Group [Text] / F. Terrier. – VCH, Weinheim, 1991.
2. Chupakhin, O.N. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen [Текст] / O.N.Chupakhin, V.N.Charushin, H.C.van der Plas. – Academic Press, New York; San Diego, 1994.
3. Polyfunctionalized biaryls accessed by a one-pot nucleophilic aromatic substitution and sigmatropic rearrangement reaction cascade under mild conditions [Text] / Liang Dong-Dong [et al.] // Tetrahedron. – 2021. – Vol. 83. – P. 131966.
4. Caron, S. Nucleophilic Aromatic Substitution [Text] / S. Caron, E. McInturff // Practical Synthetic Organic Chemistry: Reactions, Principles, and Techniques. – 2020. – С. 231-246.
5. Chupakhin, O.N. Nucleophilic attack on the unsubstituted carbon atom of azines and nitroarenes as an efficient methodology for constructing heterocyclic systems [Text] / O.N. Chupakhin, D.G. Beresnev // RUSS CHEM REV. – 2002. – 71 (9). – P. 707.
6. Merzlikina, I.A. Synthesis and properties of products of substitution of nitro group of 1-methyl-5-nitro-3R-1,2,4-triazoles by O-nucleophiles [Text] / I.A. Merzlikina, G.T. Sukhanov // Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – No. 25. – S. 557-563.
7. Krupnova, I.A. New selective method of obtaining 1-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazol-5-ones [Text] / I.A. Krupnova, G.T. Sukhanov // Chemistry for Sustainable Development. – 2019. – No. 4. – P. 443-448.
8. Pevzner, M.S. Acid-basic properties of 1,2,4-triazole nitro derivatives [Text] / M.S. Pevzner, V. Ya. Samarenko, L.I. Bagal // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1970. – No. 4. – S. 568-571.
9. Standard enthalpies of formation in the gas phase and relative stability of C-nitro-1,2,4-triazole tautomers and N-alkyl-C-nitro-1,2,4-triazole isomers: quantum chemical research [Text] / O.BUT. Ivashkevich [et al.] // Chemistry of heterocyclic compounds. – 2009. – No. 1. – S. 83-94.
10. Influence of the structure of primary alcohols on the nucleophilic substitution of the nitro group of 1-methyl-5-nitro-1,2,4-triazole with alkoxide anions [Text] / G.T. Sukhanov [et al.] // Polzunovsky Bulletin. – 2013. – No. 3. – P. 70 - 73.
11. Barton, D. General organic chemistry. Oxygen-containing compounds [Text] / D. Barton, V.D. Ollis. – M.: Chemistry, 1982. – Т. 2. – S. 20.
12. Kofman, T.P. Heterylation of 3-R1-5-R2-1,2,4-triazoles with 3,5-dinitro-1,2,4-triazole derivatives [Text] / So. Kofman // Journal of Organic Chemistry. – 2001. – V. 37, no. 8. – S. 1217-1227.
13. Sukhanov G.T. Reactions of 3-nitro-1,2,4-triazole derivatives with alkylating agents. 1. Alkylation in the presence of alkali [Text] / G.T. Sukhanov, A.Yu. Lukin // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2005. – No. 7. – P. 1020-1025.
14. Sukhanova A.G. Reactions of 3-nitro-1,2,4-triazole derivatives with alkylating agents. 6. Alkylation of neutral heterocycle in acidic media [Text] / A.G. Sukhanova, G.V. Sakovich, G.T. Sukhanov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2008. – No. 11. – P. 1680 – 1687.

Krupnova Irina Aleksandrovna – Junior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301976, ipcet@mail.ru

Sukhanov Gennady Timofeyevich – Dr. (Chem.), Chief Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301976, ipcet@mail.ru

Sukhanova Anna Gennadyevna – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301976, ipcet@mail.ru

Bosov Konstantin Konstantinovich – Cand. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301976, ipcet@mail.ru

Filippova Yulia Vadimovna – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist at Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301976, ipcet@mail.ru

Pivovarova Ekaterina Vleryevna – postgraduate, Junior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301976, ipcet@mail.ru