

бавляли 0.32 г (9.42 ммоль) пероксида водорода (0.64 мл 50%-ного раствора), нагревание продолжали 5 ч, разбавляли водой (25 мл) и обрабатывали хлороформом (8×10 мл). Экстракт промывали водой (2×10 мл), высушивали хлоридом кальция и удаляли растворитель. Выход 0.75 г (77 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 122-123°C (толуол). ИК спектр, см⁻¹ : 1552; 1466; 1390 (Pz), 772 (C-S), 1298; 1128 (O-S-O). Спектр ЯМР ¹H, δ. м.д. : 2.15 с (6H, 3-CH₃), 2.23 с (6H, 5-CH₃), 3.24 т (4H, PzCH₂CH₂SO₂, J 6 Гц), 4.33 т (4H, PzCH₂CH₂SO₂, J 6 Гц), 5.76 с (2H, H⁴ (Pz)). Спектр ЯМР ¹³C, δ. м.д. : 10.7 (5-CH₃), 13.3 (3-CH₃), 41.3 (PzCH₂CH₂SO₂), 53.1 (PzCH₂CH₂SO₂), 105.5 (C⁴ (Pz)), 139.9 (C⁵ (Pz)), 148.7 (C³ (Pz)). Найдено, %: С 53.98; Н 7.05; N 18.35; S 10.33. Вычислено, %: С 54.17; Н 7.14; N 18.05; S 10.33. C₁₄H₂₂N₄O₂S.

2,2'-бис(4-нитро-3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфоксид (4). К 0.647 г (2.33 ммоль) соединения (1) прибавляли 1.47 г (23.3 ммоль) HNO₃ (1.61 мл 68%-ного раствора) и 8 мл 96%-ной H₂SO₄, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, добавляли 50 мл воды, и обрабатывали хлороформом (5×10 мл). Экстракт промывали водой до нейтральной среды промывных вод, высушивали хло-

ридом кальция и удаляли растворитель. Выход 0.71 г (84 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 147-148°C (изопропиловый спирт). ИК спектр, см⁻¹ : 1490; 1419 (Pz), 1561; 1356 (N-O), 1044 (S=O). Спектр ЯМР ¹H, δ. м.д. : 2.47 с (6H, 3-CH₃), 2.66 с (6H, 5-CH₃), 3.25 м (4H, PzCH₂CH₂SO), 4.48 м (4H, PzCH₂CH₂SO). Спектр ЯМР ¹³C, δ. м.д. : 11.2 (5-CH₃), 13.9 (3-CH₃), 41.9 (PzCH₂CH₂SO), 51.1 (PzCH₂CH₂SO), 130.9 (C⁴ (Pz)), 140.8 (C⁵ (Pz)), 146.7 (C³ (Pz)). Найдено, %: С 44.06; Н 5.23; N 21.46; S 8.26. Вычислено, %: С 43.73; Н 5.24; N 21.86; S 8.34. C₁₄H₂₀N₆O₅S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Л.И. Химия органических соединений серы. Общие вопросы. М.: Химия, 1988. 320 с.
2. Ajellal N. et al. // Organometallics. 2006. Vol. 25. pp. 1213-1216.
3. Junges F. et al. // Organometallics. 2007. Vol. 26. pp. 4010-4014.
4. Fernandez I. et al. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. pp. 3651-3705.
5. Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. // Успехи химии. 2009. Т. 78 (5) – С. 494-502.
6. Haanstra W.G. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. pp. 481-486.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИПРОПАНА С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

С.Г. Ильясов, М.В. Тильзо

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по взаимодействию гидроксиламина с диалкиламинопроизводными эпоксипропана. Впервые получены N,N-дибутил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин и N,N-диэтил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин.

Ключевые слова: N,N-дибутил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин, N,N-диэтил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин, гидроксиламин, эпоксипропан

Химия гидроксиламина и его производные изучается в настоящее время достаточно подробно [1-2]. Главным направлением исследований является синтез новых лекарственных препаратов с использованием различных производных гидроксиламина в качестве промежуточных веществ.

Особый интерес представляют диалкиламиноэпоксипропаны, как исходные продукты для синтеза соединений, обладающих биологической активностью [3]. В литературе нет сведений о получении продуктов взаимо-

действия аминопроизводных эпихлоргидрина с гидроксиламино. Поэтому нами проведены исследования в данном направлении.

Реакции некоторых производных эпоксипропана с гидроксиламино описаны в работе [4].

В качестве исходных эпоксисоединений были выбраны N,N-дизамещенные амино-1,2-эпоксипропаны (**2a**, **b**), которые получали известными способами, описанными в литературе [5-7]. Гидроксиламин получали в виде водного, этанольного или водно-этанольного

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИПРОПАНА С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

раствора, взаимодействием его солянокислой соли с гидроокисью калия. Выделение гидроксиламина не производили, раствор хранили при температуре не выше плюс 5 °С и не более одного часа, предварительно удалив неорганические соли.

К полученному таким образом гидроксиламину при охлаждении прибавляли соответствующий эпоксид (**2**) (в соотношении гидроксиламин : эпоксид 4 : 1), выдерживали 1 час, затем медленно поднимали температуру до 20-24 °С и выдерживали 20 часов.

Полученный продукт экстрагировали большим количеством этоксиэтана, который отгоняли на роторном испарителе при температуре не выше 20 °С.

Таким образом, нами впервые были получены и идентифицированы N,N-диэтил-3-амино-2-пропанол-1-гидроксиламин, N,N-дибутил-3-амино-2-пропанол-1-гидроксиламин, которые представляют собой вязкие прозрачные жидкости с желтоватым оттенком. Через 24 часа хранения при комнатной температуре наблюдается увеличение вязко-

сти и интенсивности окраски, вплоть до оранжевого, что можно объяснить возможной самополимеризацией данных продуктов, поэтому длительное хранение проводили в вакуумном эксикаторе без доступа света.

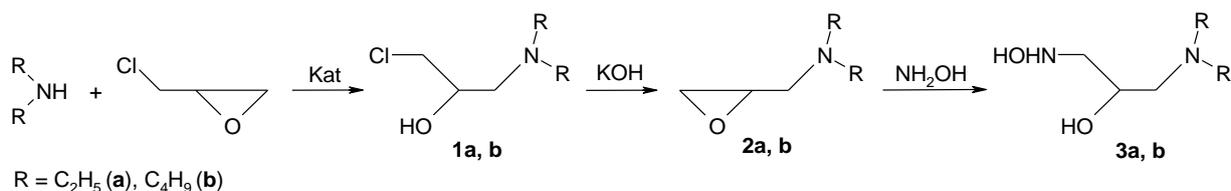
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801», с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker AM-400». Химические сдвиги ЯМР ¹³C измеряли относительно растворителя ДМСО-d₆.

Элементный состав определяли на элементном C, H, N, O анализаторе FlashEA™ 1112.

N,N-диалкил-3-амино-2-пропанола (**2a, b**) получали по методике [5, 6]. Физические константы полученного продукта соответствуют литературным данным.



Гидроксиламин. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и термометром, при охлаждении помещают 50 г (0,5 моль) гидроксиламина солянокислого в 150 мл этанола, 0,64 г (0,002 моль) фенолфталеина и дозируют охлажденный насыщенный раствор 28 г (0,5 моль) гидроокиси калия в течение 40 мин при интенсивном перемешивании (так, чтобы фиолетовое окрашивание быстро исчезало) при температуре не выше 10 °С. Выдерживают один час при этой температуре, затем смесь охлаждают до минус 10 °С, реакцию массу отфильтровывают от образовавшегося неорганического осадка. Фильтрат хранят при температуре минус 10 °С, не более одного часа.

N,N-диэтил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин (3a). В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещают спиртовой раствор гидроксиламина, дозируют 16,25 г (0,126 моль) эпоксипропана (**2a**), выдерживают один час при этой же температуре, затем охлаждение убирают, доводят температуру реакционной массы до комнатной и выдерживают 20 часов. Полученную реакционную массу упаривают на роторном испарителе при остаточном давлении 140 мм.рт.ст. и температуре 20-25 °С. Массу растворяют в 150 мл этоксиэтана, отделяют нерастворившуюся часть, эфирный раствор упаривают на роторном испарителе при комнатной температуре, получают вязкий маслообразный продукт с желтоватым оттенком. Выход 20,0 г. (98 % от теор.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3314 (OH); 2972 (CH₃); 2937 (CH₂); 2827 (CH₂); 1607 (NH); 1461 (CH₃); 1387 (OH, CH₃); 1175 (CH₃); 1087 (C-OH); 1065 (C-OH). ЯМР ¹H (ДМСО): 0,91-0,95 (тр., 6H, CH₃), 2,28-2,36 (кв., 4H, CH₂), 2,56-2,61 (тр., 2H, CH₂), 2,83-2,85 (д., 2H, CH₂), 3,71-3,77 (м., 1H, CH). ЯМР ¹³C (ДМСО): 12 м.д. (CH₃), 49 м.д. (CH₂), 58 м.д. (CH₂), 59 м.д. (CH₂), 68 м.д. (CH). Элементный анализ. Найдено, %: C 60,28; H 9,82; N 15,60. Вычислено, %: C 59,69; H 12,58; N 17,48.

N,N-дибутил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин (3b). Получали аналогично соединению (**3a**), с использованием в качестве производного эпоксипропана 0,126 моль соединения (**2b**). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3382 (OH); 2957 (CH₃); 2872 (CH₂); 1648 (NH); 1559 (NH); 1541 (NH); 1466 (CH₃); 1417 (C-OH);

1376 (CH₃); 1180 (C–N). ЯМР ¹H (ДМСО): 0,83-0,87 (тр., 6H, CH₃), 1,01-1,03 (тр., 2H, CH₂), 1,20-1,27 (м., 8H, CH₂), 2,31-2,38 (тр., 4H, CH₂), 3,00-3,02 (д., 2H, CH₂), 3,41-3,42 (м., 1H, CH). ЯМР ¹³C (ДМСО): 14 м.д. (CH₃), 20 м.д. (CH₂), 29 м.д. (CH₂), 46 м.д. (CH₂), 50 м.д. (CH₂), 54 м.д. (CH₂), 68 м.д. (CH). Элементный анализ. Найдено, %: C 64,38; H 11,91; N 7,84. Вычислено, %: C 66,61; H 13,04; N 7,39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2256606 Россия, МПК 7 С 01 В 21/14. Кокорич М. В.. N 2004123663/15; Заявл. 04.08.2004; Опубл. 20.07.2005.

2. Левина В.И. // *Вопр. биол., мед. и фармац. химии.* – 2001. - N 4. - С. 31-35.
 3. Пат. 5922703 США, МКИ А61К 31/56; С07J 41/00. / Yu Chia-Nien, Genain Gilles Yves. – № 1993012629; заявлено 1993.09.24; опубл. 1999.07.13, Бюл. № 08/126293 – 44 с.
 4. Малиновский, М.С. // *Журн. орган. химии.* – 1965. – № 1 (8). – С. 1365-1367.
 5. Gilman et al. // *Journal of the American Chemical Society.* – 1946. – Vol. 68. – P. 1291.
 6. Ragnar, Glegard, Christian; Aasen, Arne J.; Klavness, Jo // *Journal of the Chemical Society / Perkin Transactions 2.* – 2001. – Vol. 6. – P. 929-933
 7. Barvainiene B., // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* – 2007. – Vol. 43, No. 6. P. 718-721.

К ВОПРОСУ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭТИЛИРОВАНИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА В СРЕДЕ ВОДЫ

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

Алкилирование натриевой соли 3-нитро-1,2,4-триазола диэтилсульфатом в среде воды протекает по трем атомам азота гетероцикла с образованием смеси изомерных N₍₁₎-, N₍₂₎- и N₍₄₎-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов. Соотношение продуктов этилирования по атомам азота N₍₁₎, N₍₂₎ и N₍₄₎ по данным ГЖХ и ЯМР¹H-спектроскопии составляет 66,4÷68,2/24,0÷26,7/6,9÷7,9 (масс. %).

Ключевые слова: 3-нитро-1,2,4-триазол, N-этилирование, диэтилсульфат, N-этил-3-нитро-1,2,4-триазолы

Важным аспектом теоретической химии азолов является позиционная селективность реакции с электрофильными реагентами. Реакции алкилирования 4-нитро-1,2,3- и 3-нитро-1,2,4-триазолов связаны с возможностью образования трех региоизомерных N-алкил-4-нитро-1,2,3- и 3-нитро-1,2,4-триазолов по всем имеющимся в гетероцикле атомам азота. Недавно нами обнаружено [1], что при алкилировании 4-нитро-1,2,3-триазола, являющегося ближайшим аналогом 3-нитро-1,2,4-триазола, в основных средах образуется смесь трех изомерных N₍₁₎-, N₍₂₎- и N₍₃₎-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов, включая неизвестный ранее N₃-замещенный алкил-4-нитро-1,2,3-триазол. Ранее нами показано [2], что взаимодействие 3-нитро-1,2,4-триазола (1) с алкилгалогенидами и диалкилсульфатами в присутствии щелочи приводит к образованию смеси изомеров, состоящей из двух 1- и 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов. Идентификацию продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Спектроскопией ЯМР¹H, ¹³C и ИК ана-

лизировали выделенные из смеси продуктов алкилирования индивидуальные 1- и 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы.

В данной работе продолжены исследования процесса алкилирования триазола 1 в основных средах. Найдено, что взаимодействие триазола 1 с диэтилсульфатом (ДЭС) в среде воды проходит по всем атомам азота гетероцикла, приводя к смеси изомерных N₍₁₎-(2), N₍₂₎- (3) и N₍₄₎- (4) этил-3-нитро-1,2,4-триазолов (схема 1).

Состав смеси изомеров исследовали методами ГЖХ и ЯМР¹H-спектроскопии. Отработан метод анализа смеси изомеров 2-4 методом ГЖХ, позволяющий провести разделение всех трех изомерных N₍₁₎-, N₍₂₎- и N₍₄₎-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов. Показано, что результаты анализа смеси 2-4 зависят от способа приготовления аналитической пробы. Соотношение изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов 2-4 также определяли по интенсивности синглетных сигналов протонов у атомов углерода нитротриазолиевого цикла в спектре ЯМР¹H. Данные ГЖХ хорошо