

Т 59 (10)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (10)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5365

Для цитирования:

Казанцева М.В., Голобокова Т.В., Пройдаков А.Г., Верещагин Л.И., Кижняев В.Н. Синтез простых и сложных эфиров вицинальных триазолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 4–10.

For citation:

Kazantseva M.V., Golobokova T.V., Proiydakov A.G., Vereshchagin L.I., Kizhnyaev V.N. Synthesis of ethers and esters of vicinal triazoles. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 4–10.

УДК 547.79+547.495.2

М.В. Казанцева, Т.В. Голобокова, А.Г. Пройдаков, Л.И. Верещагин, В.Н. Кижняев

Марина Викторовна Казанцева, Татьяна Викторовна Голобокова (✉), Алексей Гаврилович Пройдаков, Леонтий Ильич Верещагин, Валерий Николаевич Кижняев

Кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, Российская Федерация, 664003

E-mail: t.golobokova@rambler.ru (✉)

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ВИЦИНАЛЬНЫХ ТРИАЗОЛОВ

Реакцией циклоприсоединения органических и неорганических азидов к кратным связям ацетиленовых эфиронитрилов синтезированы би- и полиядерные азолы, связанные простыми и сложноэфирными группировками.

Ключевые слова: вицинальные триазолы, органические и неорганические азиды, ацетиленовые соединения, нитрилы, простые и сложные эфиры, реакция циклоприсоединения

UDC: 547.79+547.495.2

M.V. Kazantseva, T.V. Golobokova, A.G. Proiydakov, L.I. Vereshchagin, V.N. Kizhnyaev

Marina V. Kazantseva, Tatyana V. Golobokova (✉), Alexey G. Proiydakov, Leontiy I. Vereshchagin, Valeriy N. Kizhnyaev

Department of Theoretical and Applied Organic Chemistry and Polymerization Processes, Irkutsk State University, K. Marks str., 1, Irkutsk, 664003, Russia

E-mail: t.golobokova@rambler.ru (✉)

SYNTHESIS OF ETHERS AND ESTERS OF VICINAL TRIAZOLES

The way for synthesis of bi and poly cyclic triazole-containing systems cross-linking with ether and ester functional fragments was proposed. We tested the way including the synthesis of poly nuclear azole-containing ensembles by means of transformation of terminal $-N_3$ and $-$

C≡CH groups into heterocyclic structures. Initial sintonies for such transformation were diazides or diacetylene esters. The synthesis of ethers and esters containing 1,2,3-triazoles and other hetero cycles was carried out. Ethers and esters were synthesized with the selective reaction of 1,3-bipolar cyclic attachment of organic azides to triple bond of initial precursors. Esters were synthesized with nucleophilic substitution of halogen-ion in molecules of appropriate chloranhydrides of 1,2,3-triazolecarboxylic acids in a reaction with various mono and poly atomic alcohols including heterocyclic compounds. Concentrations of initial reagents, synthesis conditions (time, temperatures etc) and product yields are given. Composition and structure of synthesized compounds was confirmed by NMR, IR spectroscopy and elemental analysis. Data on characteristic features of MNR (acetone- ¹H, DMSO- ¹³C) and IR spectra for synthesized compounds are given. The elemental composition calculated on chemical structure and obtained from elemental analysis agrees well.

Key words: vicinal triazoles, organic and inorganic azides, acetylene compounds, ethers and ester, cycloaddition reaction

Продолжая исследования в области синтеза функционально замещенных азолсодержащих полиядерных систем [1-3], нами был предложен вариант подхода к би- и полициклическим триазолсодержащим системам, сшитым простыми и сложноэфирными функциональными фрагментами.

Синтез простых эфиров азолов [4], в частности, 1,2,3-триазолов, в ряде случаев осуществляется по традиционным схемам из соответствующих галогенпроизводных и алкоголятов спиртов или спиртов в присутствии щелочных агентов. Однако данный подход открывает доступ только к N-замещенным азолсилэфирам, в то время как наибольший интерес вызывают эфиры, азольные циклы которых имеют свободную NH-функцию, определяющую возможность их дальнейшего вовлечения в различные реакции (например, замещение при атоме азота пиррольного типа), а также придающую им некоторые особенности в физических свойствах. Исходя из этого, нами была опробована схема синтеза полиядерных азолсодержащих ансамблей, которая заключается в трансформации терминальных -N₃ и -C≡CH групп исходных эфирсодержащих соединений в гетероциклические структуры.

Исходными синтонами для такого рода превращений послужили диазиды или диацетиленовые эфиры. Так, диазид 3-оксипентана (**1**) вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с фенилацетиленом по обеим азидным группам с образованием 1,5-бис(4-фенил-1,2,3-триазолил)-3-оксипентана (**2**), а реакция дипропаргилового эфира (**3**) с бензилазидом (**4a**) приводит к 1,3-бис(4-бензил-1,2,3-триазолил)-2-окси-пропану (**5**) (схема 1).

Синтез сложных эфиров вицинальных триазолов, по аналогии с простыми эфирами, был осуществлен на основе реакции циклоприсоединения органических азидов к моно- и диацетиленсодержащим сложным эфирам (схема 2). Этинилзамещенные сложные эфиры моно- (**6**, **10**) и дикарбоновых (**8**) кислот присоединяют органические азиды 4a-d к ацетиленовым фрагментам с образованием эфиров, несущих триазольные циклы (**7**, **9a-c**, **11b**). В последнем случае использование пропаргилового эфира 2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил карбоновой кислоты (**10**) позволяет получать сложные эфиры, содержащие в одной молекуле различные по природе (виц- и симм-) триазольные циклы (**11b**) (схема 2).

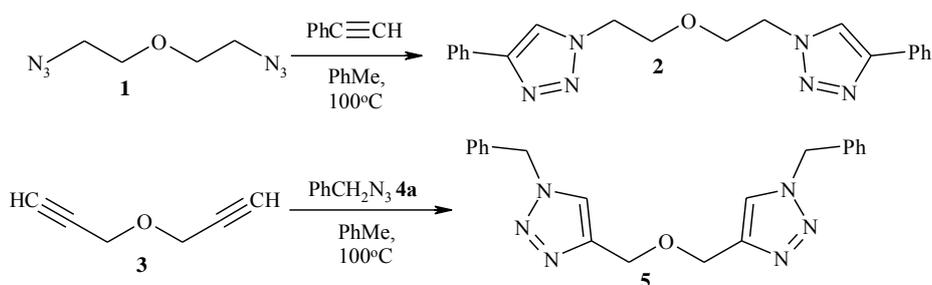


Схема 1
Scheme 1

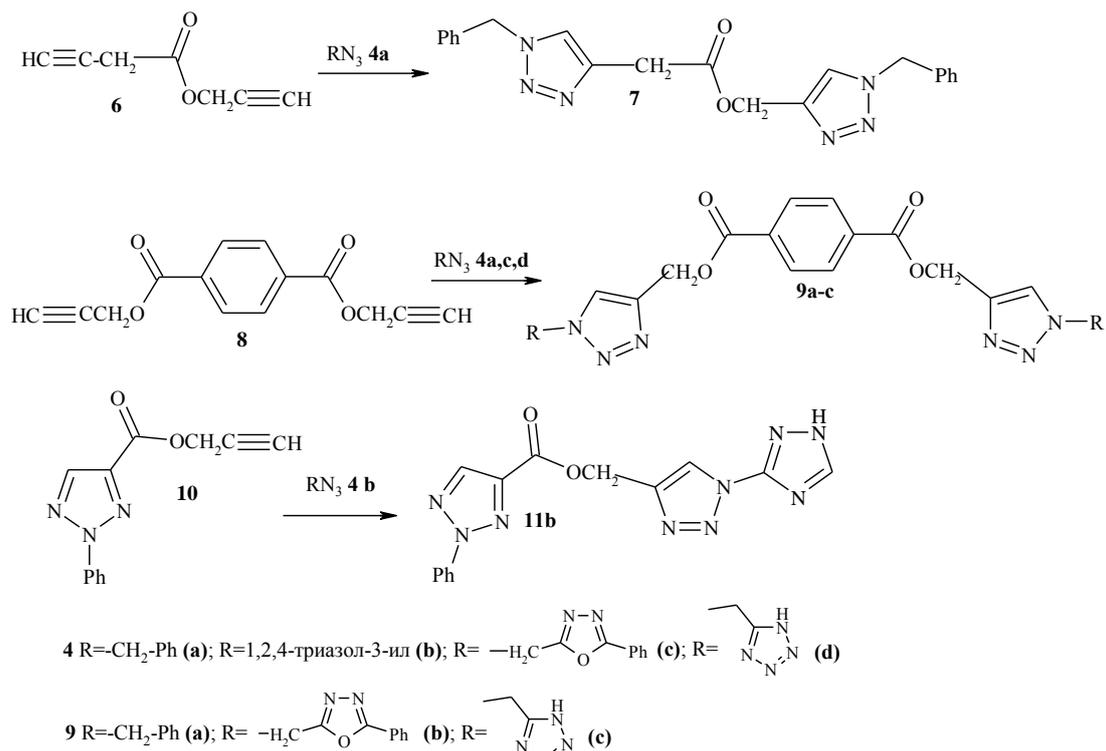


Схема 2
Scheme 2

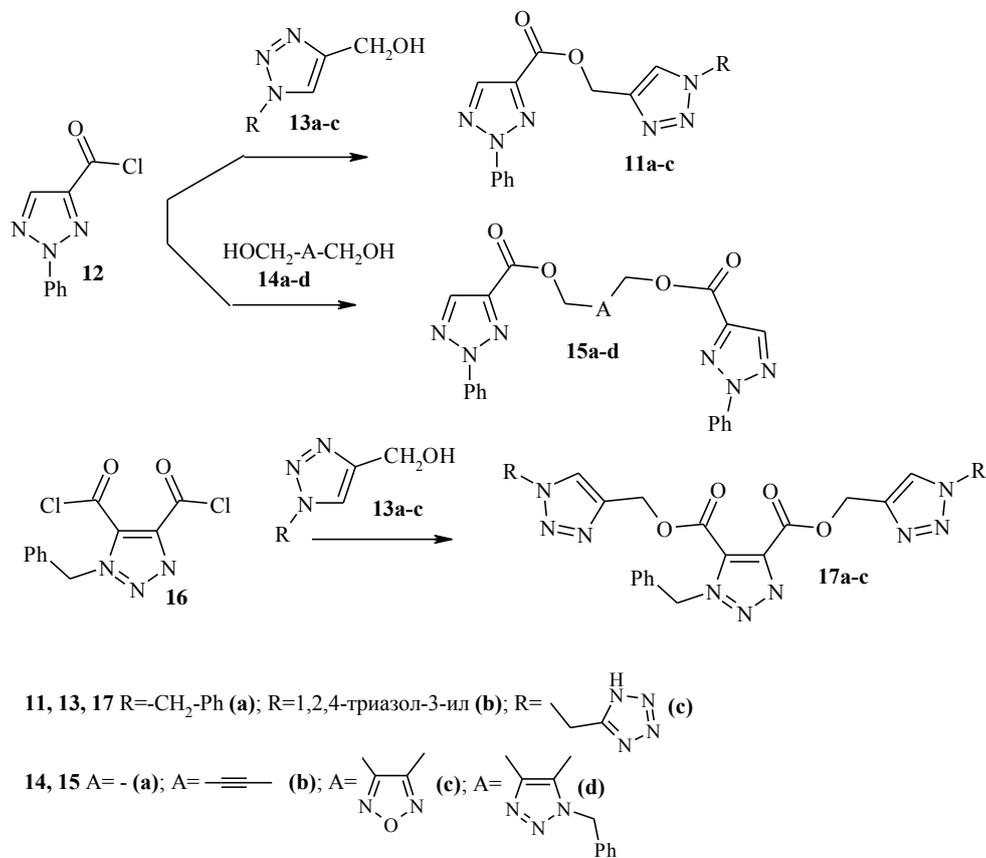


Схема 3
Scheme 3

Другим способом формирования сложных триазолсодержащих эфиров является реакция хлорангидридов триазолилкарбоновых кислот с гидроксиметилтриазолами и гликолями (схема 3). Так нагревание хлорангидрида 2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил карбоновой кислоты (**12**) с гетероциклическими спиртами **13a-c** в присутствии пиридина в среде бензола или толуола приводит к образованию сложных азолилзамещенных эфиров **11a-c** с выходом целевых веществ в интервале 54-62%. Взаимодействие этого же хлорангидрида **12** с гликолями **14a-d** приводит к симметричным структурам **15a-d**, в которых 1,2,3-триазольные циклы связаны через метиленовый, этинильный и гетероциклические функциональные мостики.

Переход от линейных диолов к гетероциклическим, например, 4,5-дигидроксиметил-1,2,5-оксадиазолу (**14c**) или 4,5-дигидроксиметил-1-бензил-1,2,3-триазолу (**14d**) показал, что возможно формирование систем, содержащих три различных гетероцикла **15c,d**. Взаимодействие дихлорангидрида 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-ил карбоновой кислоты (**16**) с гидроксиметилтриазолами различного строения **13a-c** в присутствии пиридина протекает с замещением обоих атомов хлора и образованием ожидаемых сложных эфиров **17a-c**.

Таким образом, в результате проведенной работы был осуществлен синтез простых и сложных эфиров, содержащих 1,2,3-триазольные и другие гетероциклы: 1) простые и сложные эфиры были синтезированы реакцией селективного 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к тройной связи исходных прекурсоров; 2) сложные эфиры – нуклеофильным замещением галоген-иона в молекулах соответствующих хлорангидридов 1,2,3-триазолкарбоновых кислот в реакции с разнообразными одно- и многоатомными спиртами, в том числе и гетероциклического ряда.

Состав и строение синтезированных соединений доказаны методами ЯМР и ИК-спектроскопии, подтверждены данными элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе Varian VXR-500s (500 и 126 МГц соответственно ($^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$)), с развязкой от протонов, в ацетоне- d_6 (^1H) или ДМСО- d_6 (^{13}C), остаточные сигналы недейтерированных метильных групп которых использовались в качестве внутреннего стандарта: δ 29,5 и 39,5 для ^{13}C , 2,1 и 2,6 м.д. для ^1H соответственно. ИК спектры получены на приборе

Infracum FT-801 в таблетках КВг или в вазелиновом масле. Элементный анализ проведен на СНН-анализаторе FLASH EA 1112 Series. Контроль за ходом реакции осуществляли на пластинках Silufol UV-254, элюент – этилацетат-гексан (3:2), проявляли в иодной камере. Разделение изомеров проводили с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия 2-ой степени активности.

По известным методикам получены: 5-азидометилтетразол (**4d**) [1], 1-бензил-4-гидрокси-метил-1,2,3-триазол (**13a**), 3-азидо-1,2,4-триазол (**4b**), 4,5-дихлорангидрид 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (**16**), дипропаргиловый эфир (**3**) [5], дипропаргиловый эфир терефталевой кислоты (**8**), 2-припинил-3-бутиноат (**6**), пропаргил-2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил-карбоксилат (**10**), хлорангидрид 2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил карбоновой кислоты (**12**), бис(2-азидоэтиловый) эфир (**1**), 2-фенил-5-азидометил-1,3,4-оксадиазол (**4c**), 4,5-ди(гидроксиметил)-1,2,5-оксадиазол (**14c**), 1-бензил-4,5-(дигидроксиметил)-1,2,3-триазол (**14d**) [6].

Бис[2-(4-фенил-1,2,3-триазол-1-ил)этил]эфир (2). Раствор 4,1 г (27 ммоль) диазида **1** и 5 г (49 ммоль) фенилацетилена в 25 мл толуола перемешивают 5 ч при 95-100 °С, растворитель удаляют, остаток кристаллизуют из этанола. Выход 7 г (72%), Т. пл. 171-172 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1124 (-O-). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. ($J^{13}\text{C}-^1\text{H}$, Гц): 49,1 т (2С, $-\text{CH}_2$ -триазол, 143), 69,3 т (2С, $-\text{CH}_2$ -О, 140), 119,3 д (2С, CH триазола, 196), 129. с (С, Ph), 125,7, 128,4, 128,7 д (5С, CH Ph, 162), 144,8 с (2С, триазол). Найдено, %: С 65,21; 5,85; N 23,97. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 66,65; Н 5,59; N 23,32.

Бис[(1-бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил]эфир (5) получают аналогично соединению **2** из 1,88 г (20 ммоль) дипропаргилового эфира **3** и 4,76 г (40 ммоль) бензилазида **4a** в 15 мл толуола. По окончании реакции (контроль методом ТСХ) раствор упаривали, остаток растворяли в эфире и элюировали через колонку с оксидом алюминия. Выход 1,4-изомера 7 г (98%), Т. пл. 119-120 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1200-1100 (-O-), 1600 (Ph). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д. ($J^{1\text{H}-^1\text{H}}$, Гц): 5,54 с (2H, $-\text{CH}_2-$), 8,01 с (1H, гетероцикл), 7,3 (5H, Ph). Найдено, %: С 67,00; Н 5,85; N 23,08. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 66,65; Н 5,59; N 23,32.

Бис[(1-бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил]-терефталат (9a) получают из 4,68 г (20 ммоль) диацетиленового сложного эфира **8** и 4,68 г (40

ммоль) бензилазида **4a** кипячением в 10 мл этанола в течение 15 ч. Выход (90%), Т. пл. 183-185 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1595 (C=N), 1220 (-O-). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 53,9 т (2С, -CH₂-Ph), 57,6 т (2С, -CH₂-), 126,3 д (2С, СН триазола), 144,3 с (2С, триазол), 129,0-133,8 (3Ph), 164,1 с (2С, C=O). Найдено, %: С 66,05; Н 4,67; N 16,78. С₂₈H₂₄N₆O₄. Вычислено, %: С 66,13; Н 4,76; N 16,53.

Бис{[1-[(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-метил]-1,2,3-триазол-4-ил]метил]-терефталат (**9b**) получают аналогично соединению **9a** из 1,94 г (8 ммоль) сложного эфира **8** и 2 г (16 ммоль) азида **4c** в 20 мл этанола. Выход 3,4 г (56%), Т. пл. 141 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1720 (COO), 1595-1585 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 45,4 т (2С, триазол-CH₂-оксадиазол), 57,6 т (2С, -O-CH₂-триазол), 121,6 д (2С, СН триазола), 142,5 с (2С, триазол), 160,5 с (2С, C=O), 119,6-132,8 (3Ph), 162,3 с (2С, оксадиазол), 172,5 с (2С, оксадиазол-Ph). Найдено, %: С 61,91; Н 3,43; N 21,07. С₃₂H₂₄N₁₀O₆. Вычислено, %: С 59,63; Н 3,75; N 21,73.

Бис{[1-(тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} терефталат (**9c**) получают аналогично соединению **9a** из 0,97 г (4 ммоль) сложного эфира **8** и 1 г (8 ммоль) азида **4d** в 10 мл этанола. Выход (75%), Т. пл. 239-240 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 42,2 т (2С, триазол-CH₂-тетразол), 57,5 т (2С, -O-CH₂-триазол), 125,3 д (2С, СН триазола), 129,0 д (4С, 2С_o и 2С_m, Ph), 132,7 с (2С_{ipso}, Ph), 141,4 с (2С, триазол), 152,8 с (С, тетразол). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1590 (C=N), 1210 (-O-). Найдено, %: С 44,01; Н 3,35; N 40,15. С₁₈H₁₆N₁₄O₄. Вычислено, %: С 43,90; Н 3,28; N 39,82.

(1-Бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (11a). Суспензию 0,6 г (29 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,5 г (29 ммоль) гетероциклического спирта **13a** и 0,2 г (29 ммоль) пиридина в 25 мл бензола перемешивают при нагревании в течение 4 ч. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают. Выход 0,6 г (62%), Т. пл. 144-146 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 160,4 с (С, C=O); 54,5 т (С, CH₂O); 138,3 с (С_{ipso}, Ph); 117,2 д (2С_o, Ph); 129,2 д (2С_m, Ph); 128,0 д (С_p, Ph); 136,9 д и 140,9 с (СН и С_{ipso} 2-Ph-1,2,3-триазола); 140,7 д и 145,3 с (СН и С_{ipso} 1-бензил-1,2,3-триазола). Найдено, %: С 62,98; Н 4,05; N 23,15. С₁₈H₁₆N₁₄O₄. Вычислено, %: С 63,32; Н 4,48; N 23,32.

4-[[1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 5-[[1-(1,2,4-триазол-5-ил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (11b).

1. Раствор 0,68 г (3 ммоль) сложного эфира **10** и 0,33 г (3 ммоль) азида **4b** в 10 мл толуола нагревают 15 ч при 100-105 °С. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из водного спирта (1:1). Выход 0,83 г (82%), Т. пл. 191-192 °С (этанол-вода). Найдено, %: С 49,01; Н 3,44; N 37,70. С₁₄H₁₁N₉O₂. Вычислено, %: С 49,85; Н 3,29; N 37,37.

2. Получают аналогично соединению **11a** из 0,7 г (34 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,6 г (34 ммоль) гетероциклического спирта **13b** и 0,3 г (34 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 0,7 г (59%), Т. пл. 191 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 160,4 с и 158,5 с (2С, C=O); 53,1 т (С, CH₂O); 52,4 т (С, CH₂Ph); 135,7 с (С_{ipso}, Bn); 127,0 д (С_o, Bn); 128,6 д (С_m, Bn); 127,3 д (С_p, Bn); 131,9 с и 145,5 с (2С_{ipso}, 1-Bn-1,2,3-триазола); 143,5 д и 145,7 с (СН и С_{ipso}, 1,2,4-триазола); 145,5 с и 125,9 д (С_{ipso} и СН, 1-(1,2,4-триазол)-1,2,3-триазола). Найдено, %: С 49,36; Н 3,04; N 37,76. С₁₄H₁₁N₉O₂. Вычислено, %: С 49,85; Н 3,29; N 37,37.

[1-(Тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (11c) получают аналогично соединению **11a** из 0,8 г (38 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,7 г (38 ммоль) гетероциклического спирта **13c** и 0,3 г (38 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 0,7 г (54%), Т. пл. 172 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 157,9 с (С, C=O); 53,4 т (С, CH₂O); 153,1 с (С, тетразола); 136,1 д (СН, 1-тетразол-1,2,3-триазола); 126,8 д (СН, 2-Ph-1,2,3-триазола); 117,4 д (2С_o, Ph); 125,1 д (2С_m, Ph); 128,1 д (С_p, Ph); 3 синглета в обл. 137-139 (3С_{ipso}, Ph и 1,2,3-триазолов). Найдено, %: С 47,24; Н 3,32; N 39,89. С₁₄H₁₁N₉O₂. Вычислено, %: С 47,73; Н 3,43; N 39,76.

4-Гидроксиметил-1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол (13b). Раствор 3,2 г (30 ммоль) азида **4b** и 1,4 г (25 ммоль) пропаргилового спирта в 5 мл этанола выдерживают при температуре кипения растворителя 10 ч. Растворитель удаляют в вакууме. Выход 3,24 г (78%), Т. пл. 130-131 °С (этанол). ИК спектр (таблетка KBr), ν , см⁻¹: 3635-3615 (-O-H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 54,8 (С, -CH₂OH); 114,0 (СН, виц. триазола), 148,6 (С_{ipso}, виц. триазола); 145,0 (С_{ipso}, сим. триазола); 148,7 (СН, сим. триазола). Найдено, %: С 36,51; Н 3,83; N 50,12. С₅H₆N₆O. Вычислено, %: С 36,15; Н 3,64; N 50,58.

5-Гидроксиметил-1-(тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол (13с) получают аналогично соединению **13b** из 10,5 г (84 ммоль) азида **4d** и 4,4 г (80 ммоль) пропаргилового спирта. Выход 11 г (76%), Т. пл. 182-184 °С (этанол). ИК спектр (таблетка KBr), ν , cm^{-1} : 3645-3625 (ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 42,5 ($-\text{CH}_2-$); 54,2 (С, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 122,9 (СН, виц. триазола); 147,7 (*Cipso*, виц. триазола); 157,8 (С, тетразола). Найдено, %: С 33,71; Н 3,47; N 53,92. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 33,14; Н 3,86; N 54,14.

2-[[2-Фенил-1,2,3-триазол-4-ил]карбонил]оксиэтил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15a). Суспензию 2 г (96 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,3 г (48 ммоль) диола **14a** и 0,76 г (96 ммоль) пиридина в 30 мл бензола перемешивают при 80 °С в течение 6 ч. Затем растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, фильтруют. Выход 0,8 г (42%), Т. пл. 178 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 158,4 с (2С, $\text{C}=\text{O}$); 61,7 д (2С, CH_2O); 139,1 с (2*Cipso*, 1,2,3-триазола); 136,1 д (2СН, 1,2,3-триазола); 137,1 с (2*Cipso*, Ph); 117,0 д (4*Co*, Ph); 129,1 д (4*Cm*, Ph); 127,0 д (2*Cp*, Ph). Найдено, %: С 59,63; Н 3,56; N 20,89. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 59,40; Н 3,99; N 20,78.

4-[[2-Фенил-1,2,3-триазол-4-ил]карбонил]окси-2-бутинил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15b) получают аналогично соединению **15a** из 3 г (145 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,5 г (58 ммоль) диола **14b** и 1 г (116 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 2,4 г (97%), Т. пл. 149 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 160,3 с (2С, $\text{C}=\text{O}$); 80,2 с (2С, $-\text{C}\equiv\text{C}-$); 51,6 т (2С, CH_2); 157,9 с (2*Cipso*, 1,2,3-триазола); 136,3 д (2СН, 1,2,3-триазола); 137,9 с (2*Cipso*, Ph); 117,6 д (4*Co*, Ph); 128,5 д (4*Cm*, Ph); 129,2 д (2*Cp*, Ph). Найдено, %: С 61,54; Н 3,34; N 20,03. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 61,68; Н 3,76; N 19,62.

4-[[2-Фенил-1,2,3-триазол-4-ил]карбонил]окси}метил)-1,2,5-оксадиазол-3-ил]метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15c) получают аналогично соединению **15a** из 1,6 г (76 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,5 г (38 ммоль) диола **14c** и 0,6 г (76 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 1,2 г (67%), Т. пл. 135 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 160,3 с (2С, $\text{C}=\text{O}$); 54,2 т (2С, CH_2); 149,1 с (2*Cipso*, 1,2,5-оксадиазола); 138,2 д (2СН, 1,2,3-триазола); 136,5 с (2*Cipso*, Ph); 118,4 д (4*Co*, Ph); 129,2 д (4*Cm*, Ph); 127,9 д (2*Cp*, Ph). Найдено, %: С 55,56; Н

3,28; N 23,48. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 55,93; Н 3,41; N 23,76.

[1-Бензил-4-[[2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил]карбонил]окси}метил)-1,2,3-триазол-5-ил]-метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15d) получают аналогично соединению **15a** из 1,3 г (62 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,7 г (31 ммоль) диола **14d** и 0,48 г (62 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 1 г (57%), Т. пл. 110 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 158,7 с, 158,2 с (2С, $\text{C}=\text{O}$); 50,8 т, 56,2 т (2С, CH_2O); 130,6 с, 141,1 с (2*Cipso*, 1-Вн-1,2,3-триазол); 53,1 т (С, CH_2Ph); 136,6 с (*Cipso*, Вн); 117,8 д (2*Co*, Вн); 128,2 д (2*Cm*, Вн); 126,4 д (*Cp*, Вн), 129,6 д (2СН, 2-Ph-1,2,3-триазола); 134 с (2*Cipso*, 2-Ph-1,2,3-триазола); 138,4 с (2*Cipso*, Ph); 129,6 д (4*Co*, Ph); 128,5 д (4*Cm*, Ph); 127,4 д (2*Cp*, Ph). Найдено, %: С 61,87; Н 4,36; N 22,12. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 62,03; Н 4,13; N 22,45.

Бис(1-бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил-1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (17a) получают аналогично соединению **15a** из 0,3 г (10 ммоль) дихлорангидрида **16**, 0,35 г (20 ммоль) гетероциклического спирта **13a** и 0,16 г (20 ммоль) пиридина в 20 мл толуола. Выход 0,3 г (53%), Т. пл. 130 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 158,7 с и 160,2 с (2С, $\text{C}=\text{O}$); 51,6 т (2С, CH_2O); 131,5 с и 142,6 с (2*Cipso*, 1-Вн-1,2,3-триазол); 53,02 д (С, CH_2Ph); 135,6 с (*Cipso*, Вн); 121,6 д (*Co*, Вн); 126,2 д (*Cm*, Вн); 125,6 д (*Cp*, Вн) 119,9 д и 145,6 с (2СН и 2*Cipso*, 1-Вн-1,2,3-триазол); 139,9 с (2*Cipso*, Вн); 118,6 д (4*Co*, Вн); 127,5 д (4*Cm*, Вн); 128,8 д (2*Cp*, Вн). Найдено, %: С 62,83; Н 4,12; N 22,06. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 63,15; Н 4,62; N 21,38.

Бис[[1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (17b) получают аналогично соединению **15a** из 5,9 г (21 ммоль) дихлорангидрида **16**, 6,9 г (42 ммоль) гетероциклического спирта **13b** и 42 ммоль пиридина в 30 мл толуола. Выход 9,1 г (80%), Т. пл. 90 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 160,4 с, 158,5 с (2С, $\text{C}=\text{O}$); 53,1 т (2С, CH_2O); 52,4 т (С, CH_2Ph); 135,7 с (*Cipso*, Вн); 127,0 д (2*Co*, Вн); 128,6 д (2*Cm*, Вн); 127,3 д (*Cp*, Вн); 131,9 с и 145,5 с (2*Cipso* 1-Вн-1,2,3-триазола); 143,5 д и 145,7 с (СН и *Cipso* 1,2,4-триазола); 145,5 с и 125,9 д (*Cipso* и СН 1,2,3-триазола). Найдено, %: С 46,74; Н 3,47; N 38,29. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 46,41; Н 3,15; N 38,66.

Бис[[1-(Тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-ди-

карбоксилат (17с) получают аналогично соединению **15а** из 0,6 г (21 ммоль) дихлорангидрида **16**, 0,76 г (42 ммоль) гетероциклического спирта **13с** и 0,33 г (42 ммоль) пиридина в 25 мл толуола. Выход 1 г (83%), Т. пл. 132 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹³С (126 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д.: 158,9 с, 159,4 с (2С, C=O); 53,4 т (2С, CH₂O); 153,1 с (2Cipso, тетразол); 126,1 д и 141,03 с (СН и Cipso, 1-тетразол-1,2,3-триазола); 129,4 с и 142,5 с

(2Cipso, 1-Bn-1,2,3-триазола); 134,4 с (Cipso, Bn); 128,1 д (2Co, Bn); 128,2 д (2Cm, Bn); 127,3 д (Cp, Bn); 58,2 т (2C, CH₂O); 53,7 т (C, CH₂Ph); 51,7 т (C, тетразол-CH₂-1,2,3-триазол). Найдено, %: С 43,42; Н 3,69; N 41,78. С₅Н₇Н₇О. Вычислено, %: С 43,98; Н 3,34; N 41,52.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60073 мол_а_дк.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхозина О.Н., Кижняев В.Н., Верещагин Л.И., Рохин А.В., Смирнов А.И.** *ЖОрХ*. 2003. Т. 39. С. 1863.
2. **Верещагин Л.И., Петров А.В., Пройдаков А.Г., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И., Кижняев В.Н.** *ЖОрХ*. 2006. Т. 42. С. 930.
3. **Верещагин Л.И., Петров А.В., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И.** *ЖОрХ*. 2006. Т. 42. С. 1067.
4. **Lippman E., Laster H., Antonova A.** *J. Chem.* 1973. V. 13. P. 429.
5. **Терентьев А.П., Кост А.Н.** Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Госхимиздат. 1952. Т. 2. 47 с.
6. **Верхозина О.Н.** Синтез полиядерных азолсодержащих систем. Дис. ... к.х.н. Иркутск.: Иркутский гос. ун-т. 2007. 84 с.

REFERENCES

1. **Verkhozina O.N., Kizhnyayev V.N., Vereshchagin L.I., Rokhin A.V., Smirnov A.I.** *Zhurn. Org. Khim.* 2003. V. 39. P. 1863 (in Russian).
2. **Vereshchagin L.I., Petrov A.V., Proiydakov A.G., Pokatilov F.A., Smirnov A.I., Kizhnyayev V.N.** *Zhurn. Org. Khim.* 2006. V. 42. P. 930 (in Russian).
3. **Vereshchagin L.I., Petrov A.V., Kizhnyayev V.N., Pokatilov F.A., Smirnov A.I.** *Zhurn. Org. Khim.* 2006. V. 42. P. 1067 (in Russian).
4. **Lippman E., Laster H., Antonova A.** *J. Chem.* 1973. V. 13. P. 429.
5. **Terentev A.P., Kost A.N.** Reactions and methods of researches of organic compounds. M.: Goskhimizdat. 1952. V. 2. 47 p. (in Russian).
6. **Verkhozina O.N.** Synthesis of poly nuclear azole-containing systems. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Irkutsk: ISU. 2007. 84 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 06.04.2016
Принята к опубликованию 18.07.2016*

*Received 06.04.2016
Accepted 18.07.2016*