



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 487 123** (13) **C1**

(51) МПК
C07D 249/04 (2006.01)
A01N 43/64 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011148537/04, 29.11.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.11.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.11.2011

(45) Опубликовано: 10.07.2013 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Шевцова И.А. и др. Журнал орг. химии, 2009, 45(2), 323-324. RU 2428417 C1, 10.09.2011. Тырков А.Г. Журнал орг. химии, 2002, 38(12), 1874. US 2009/0216027 A1, 27.08.2009. EP 1539717 B1, 13.07.2011.

Адрес для переписки:

414056, Астраханская обл., г.Астрахань, ул. Татищева, 20а, ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный университет", отдел интеллектуальной собственности и трансфера технологий

(72) Автор(ы):

Тырков Алексей Георгиевич (RU)

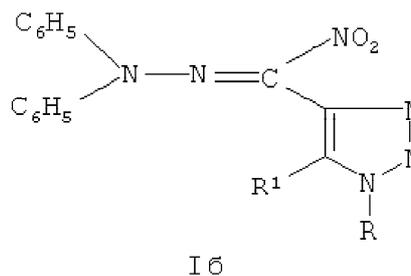
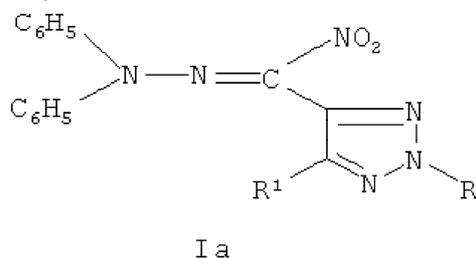
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Астраханский государственный университет" (RU)

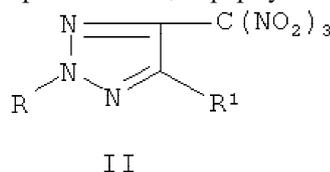
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАЗОНОВ НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ КАРБАЛЬДЕГИДА

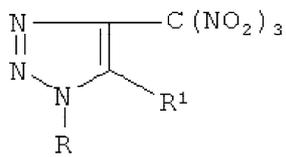
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения новых гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида общей формулы Ia и Ib



где Ia, R=H, R¹=CH₃O₂C; Ib R=CH₃, R¹=H; путем взаимодействия 4-тринитрометил-1,2,3-триазола общей формулы II





II

где R и R¹ = имеют указанные выше значения, с эквимольным количеством 1,1-дифенилгидразина при перемешивании в осушенном этоксиэтаноле при 0°C и выдерживании смеси 2 часа при данной температуре. Полученные соединения могут быть использованы в качестве потенциальных фунгицидных препаратов. 2 пр., 1 табл.

RU 2 4 8 7 1 2 3 C 1

RU 2 4 8 7 1 2 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07D 249/04 (2006.01)
A01N 43/64 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011148537/04, 29.11.2011

(24) Effective date for property rights:
29.11.2011

Priority:

(22) Date of filing: 29.11.2011

(45) Date of publication: 10.07.2013 Bull. 19

Mail address:

414056, Astrakhanskaja obl., g.Astrakhan', ul.
Tatishcheva, 20a, FGBOU VPO "Astrakhanskij
gosudarstvennyj universitet", otdel
intelektual'noj sobstvennosti i transfera tekhnologij

(72) Inventor(s):

Tyrkov Aleksej Georgievich (RU)

(73) Proprietor(s):

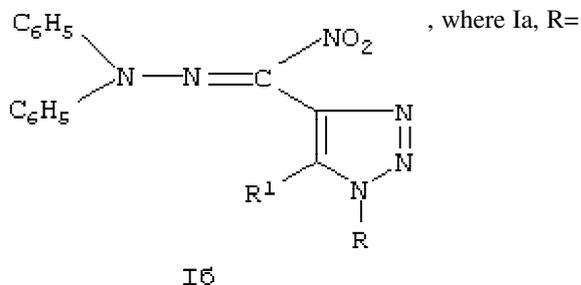
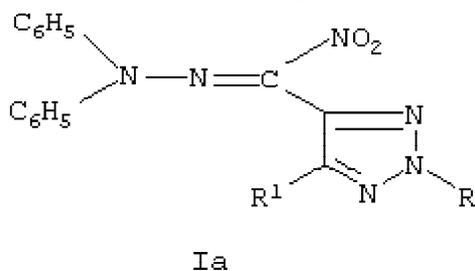
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Astrakhanskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING HYDRAZONES OF NITRO-1,2,3-TRIAZOL-4-YL CARBALDEHYDE**

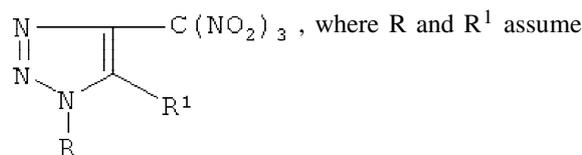
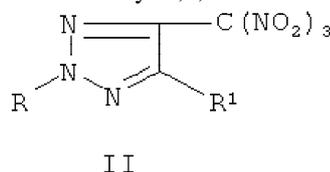
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing novel hydrazones of nitro-1,2,3-triazol-4-yl carbaldehyde of general formula Ia and Ib



H, R¹=CH₃O₂C; Ib R=CH₃, R¹=H; by reacting 4-trinitromethyl-1,2,3-triazole of general formula II

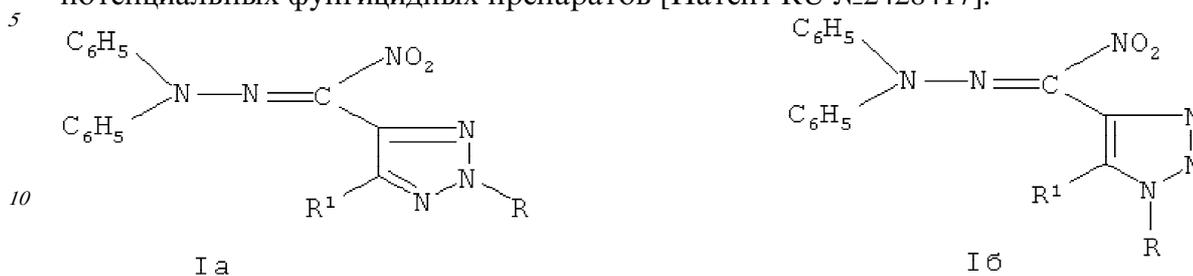


values given above, with an equimolar amount of 1,1-diphenyl hydrazine while stirring in dry ethoxyethane at 0°C and holding the mixture at said temperature for 2 hours.

EFFECT: compounds can be used as potential fungicidal agents.

1 cl, 2 ex, 1 tbl

Изобретение относится к области органической химии, а именно, способу получения новых представителей 1,2,3-триазолов - гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида общей формулы I, которые могут быть использованы в качестве потенциальных фунгицидных препаратов [Патент RU №2428417].



I a R=H, R¹=CH₃O₂C; I б R=CH₃, R¹=H

15

Известен способ получения соединений близкого типа, который основан на реакции гем.-нитрооксадиазолилметилирования 3-арил-5-тринитрометил-1,2,4-оксадиазолами 1,1-дифенилгидразина [А.Г.Тырков. Журн. орган. химии. 2002. 38(12), 1874].

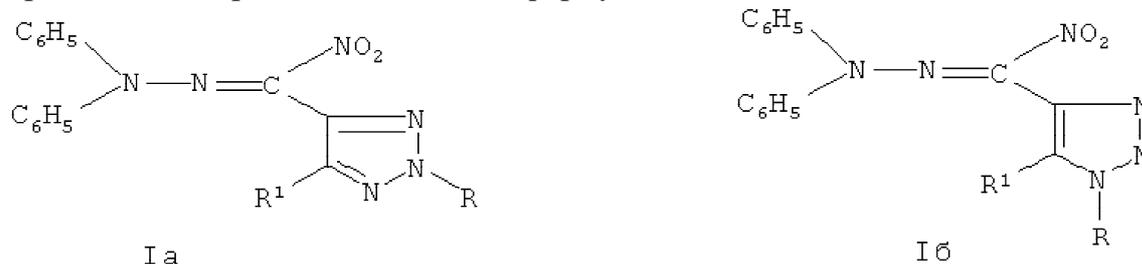
20

Техническим результатом является синтез гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида, основанный на реакции гем.-нитротриазолилметилирования замещенными 4-тринитрометил-1,2,3-триазиолами 1,1-дифенилгидразина, позволяющий расширить базу веществ, обладающих потенциальной фунгицидной активностью. Для

25

достижения технического результата в способе получения гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида, общей формулы Ia, б

30

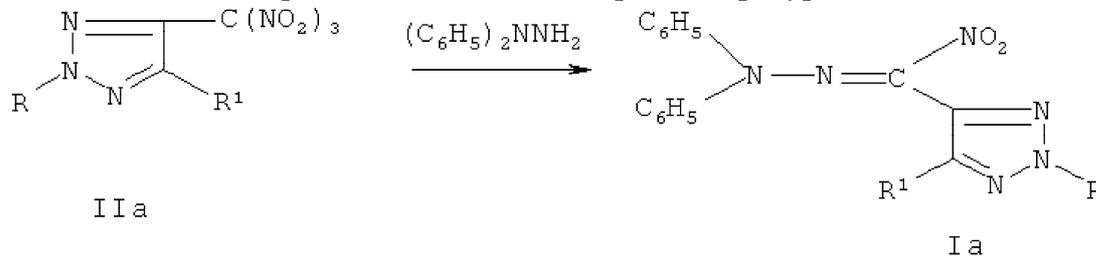


35

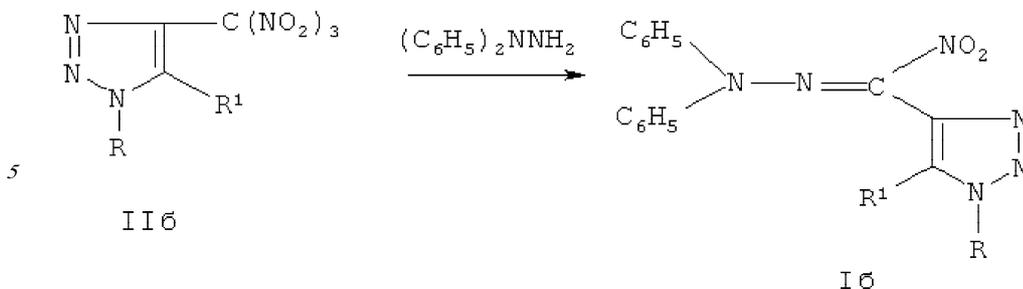
I a R=H, R¹=CH₃O₂C; I б R=CH₃, R¹=H

к замещенным 4-тринитрометил-1,2,3-триазиолам IIa, б при 0°С добавляют эквимольное количество 1,1-дифенилгидразина при перемешивании в осушенном этоксиэтаноле и выдерживают смесь 2 часа при температуре 0°С.

40



50



10 Ia R=H, R¹=CH₃O₂C; Iб R=CH₃, R¹=H

Исходные 4-тринитрометил-1,2,3-триазолы IIа, б могут быть получены по известной методике [Т.Д.Ладыжникова, Н.А.Соловьев, К.В.Алтухов, В.В.Перекалин. Журн. орган. химии. 1988. 24(3), 644]. Полученный технический результат позволяет получать гидразоны нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида, расширить их ряд, а тем самым и спектр потенциально биологически активных веществ. Таким образом, совокупность существенных признаков, изложенных в формуле изобретения, позволяет достичь желаемого результата.

Примеры осуществления заявляемого способа получения гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида Ia, б. Выходы, физические константы, данные элементного анализа и спектральные характеристики приведены в таблице 1.

Пример 1.

1-Нитро-3,3-дифенил-1-(5-метоксикарбонил-2Н-1,2,3-триазол-4-ил)-2,3-дiazопрор-1-ен (соединение Ia).

К раствору 1 г 5-метоксикарбонил-4-тринитрометил-2Н-1,2,3-триазола IIа в 20 мл осушеного этоксиэтана при 0°С и перемешивании добавляют 0.74 г свежеприготовленного 1,1-дифенилгидразина в 10 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживают 2 часа при температуре 0°С. Растворитель выпаривают, остаток подвергают колоночной хроматографии (1 500 мм, d 10 мм) на силикагеле марки Silicagel 100/400μ, собирая элюат хлороформа.

Пример 2.

1-Нитро-3,3-дифенил-1-(1-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-2,3-дiazопрор-1-ен (соединение Iб).

Получают аналогично соединению Ia из 1 г 1-метил-4-тринитрометил-1,2,3-триазола IIб и 0.74 г 1,1-дифенилгидразина, элюат-бензол.

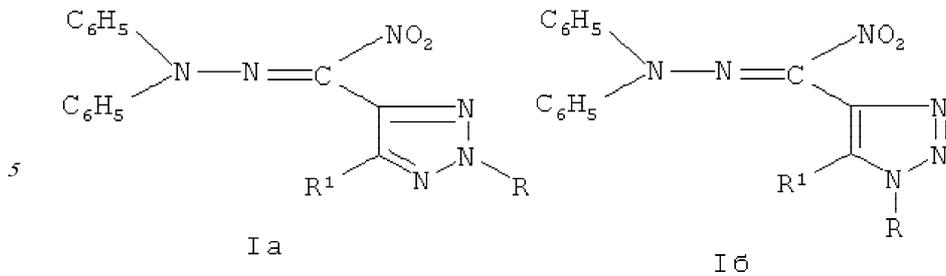
Таблица 1

Выходы, физические константы и спектральные характеристики гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида I а, б

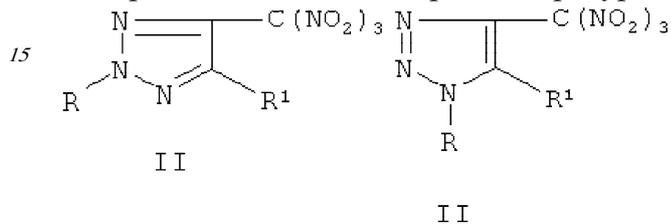
№ соед.	Заместитель		Выход, %	Т.пл. °С (растворитель для кристал.)	Найдено / Вычислено, %			Брутто-формула	ИКС, ν, см ⁻¹ , CHCl ₃	УФС, нм (lgε), CH ₃ OH	ЯМР ¹ H, (80 МГц), δ, м.д., d ₆
	R	R ¹			С	Н	N				
Ia	H	CH ₃ O ₂ C	48	201-202 (CHCl ₃ : гексан 1:1)	56.14 55.73	3.95 3.82	23.06 22.95	C ₁₇ H ₁₄ N ₆ O ₄	1550, 1285 (NO ₂); 1730 (CO)	235 (4.07) 372 (4.06)	7.16-7.10 м (10H, 2C ₆ H ₅) 3.73 с (3H, CH ₃ O)
Iб	CH ₃	H	44	144 (этанол)	59.70 59.62	4.68 4.34	26.22 26.08	C ₁₈ H ₁₄ N ₆ O ₂	1555, 1290 (NO ₂)	235(4.11) 370 (4.0)	7.31 с (1H, CH) 7.17-7.12 м (10H, 2C ₆ H ₅) 3.67 с (3H, CH ₃)

Формула изобретения

Способ получения гидразонов нитро-1,2,3-триазол-4-ил карбальдегида общей формулы I а, б



10 где Ia, R=H, R¹=CH₃O₂C; Ib R=CH₃, R¹=H, основанный на реакции замещенных 4-тринитрометил-1,2,3-триазолов формулы II с эквимольным количеством 1,1-дифенилгидразина при перемешивании в осушенном этоксиэтаноле при 0°C и выдерживании смеси 2 ч при температуре 0°C



25

30

35

40

45

50