

А. И. Хлопотинин (асп.), Л. В. Лобанова (студ.), Р. С. Бегунов (к.х.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНАРЕНОВ НА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ S_NAr С БЕНЗОТРИАЗОЛОМ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
институт фундаментальной и прикладной химии
150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru

A. I. Khlopotinin, L. V. Lobanova, R. S. Begunov

THE EFFECT OF THE ELECTROPHILIC PROPERTIES OF HALOGENARENES ON THE REGIOSELECTIVITY OF THE REACTION OF S_NAr WITH BENZOTRIAZOLE

Yaroslavl State University
14, Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl, Russia; e-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru

Исследовано влияние электрофильных свойств галогенаренов на региоселективность реакции S_NAr с бензотриазолом, в ходе которой происходит образование двух продуктов замещения: 1- и 2-арилпроизводных бензотриазола. Установлено, что соотношение 1- и 2-замещенных продуктов зависит от силы электрофила. С увеличением электронацепторных свойств заместителя в галогенарене количество 2-арилпроизводного бензотриазола уменьшается. Наибольшая селективность образования 1-замещенного продукта наблюдалась при использовании в качестве субстрата 2,4-динитрохлорбензола.

Ключевые слова: N-арилбензотриазолы; бензотриазол; *орто*-нитрогалогенарены; реакция ароматического нуклеофильного замещения; региоселективность.

Исследование выполнено в рамках Программы развития ЯрГУ, проект № П2-К-1-Г-1/2021.

Бензотриазолы, так же, как и большинство азотсодержащих гетероциклов относятся к широко распространенным фармакофорам^{1–4}. Наиболее простым путем их введения в молекулу потенциального биологически активного соединения является реакция нуклеофильного замещения. Бензотриазолы являются достаточно хорошими N-нуклеофилами и легко вступают в реакции с активированными галогенаренами^{5–10}. В отличие от, например, бензимидазолов, в ходе реакции S_NAr возможно образование двух изомерных про-

The effect of the electrophilic properties of halogenarenes on the regioselectivity of the reaction of S_NAr with benzotriazole was studied, during which two substitution products were formed: 1- and 2-aryl derivatives of benzotriazole. It was found that the ratio of 1- and 2-substituted products depended on the strength of the electrophile. With an increase in the electron-withdrawing properties of the substituent in haloarene, the amount of the 2-aryl derivative of benzotriazole decreased. The highest selectivity for the formation of the 1-substituted product was observed when 2,4-dinitrochlorobenzene was used as a substrate.

Key words: aromatic nucleophilic substitution reaction; benzotriazole; N-arylbenzotriazoles; *ortho*-nitrohalogenarenes; regioselectivity.

The study was carried out within the framework of the YSU Development Program, project No. P2-K-1-G-1/2021.

дуктов: 1- и 2- замещенных бензотриазолов^{11–14}. Этот факт может быть использован для разработки эффективного способа одновременного получения двух арилпроизводных бензотриазола, содержание каждого из которых в реакционной массе должно быть значительным. Следует отметить, что индивидуальный синтез 1- и 2-арилзамещенного бензотриазола – достаточно трудоемкая процедура, к тому же требующая наличия множества разнообразных субстратов и реагентов^{15–21}.

Как было установлено ранее²², наибольшая селективность по 2-замещенному продукту при взаимодействии бензотриазола с 1-хлор-2-нитро-4-

Дата поступления 28.08.22

(трифторметил)бензолом наблюдалась при 40 °С. При этом 100%-ная конверсия достигалась через 7 ч. С увеличением температуры проведения реакции S_NAr количество 2-(2-нитроарил)бензотриазола уменьшалось.

В продолжение этих исследований в данной работе было изучено влияние *орто*-нитрогалогенаренов на селективность реакции нуклеофильного ароматического замещения. Взаимодействие субстратов **1a-e** с бензотриазолом **2** проводили в ДМФА в присутствии K_2CO_3 (схема 1). В качестве критерия оценки региоселективности реакции S_NAr использовали соотношение образующихся изомеров. Применение данного критерия корректно только в случае суммарного выхода изомеров более 95%. При низком выходе не понятно, какой из изомеров терялся в ходе выделения.

В качестве электрофилов использовались *орто*-нитрогалогенарены, содержащие различные по силе электроноакцепторные группы (R). Поэтому время наступления 100% -ной конверсии фиксировалось для соединений **1d,e** через 5 ч, **1b,c** – 7 ч и **1a** – 18 ч. Состав реакционной массы

анализировали с помощью 1H ЯМР спектроскопии. Соотношение продуктов **3** и **4** определялось как соотношение интегрированных площадей пиков сигналов протонов 1-(2-нитроарил)- и 2-(2-нитроарил)бензотриазолов. В качестве характеристичного был выбран сигнал наименее экранированного протона $H^{3'}$ N-арильного фрагмента (рис. 1).

Данные по влиянию структуры электрофила на региоселективность реакции нуклеофильного ароматического замещения представлены в табл. 1.

Таблица 1
Влияние электрофильных свойств галогенарена на соотношение изомерных продуктов реакции S_NAr с бензотриазолом*

№	R	Σ выход, %	Соотношение** 3 : 4	$H^{3'}$ м.д.	
				3	4
1	Cl (a)	96	1 : 0.66	8.51	8.43
2	COOEt (b)	98	1 : 0.52	8.72	8.58
3	CF ₃ (c)	98	1 : 0.46	9.07	8.70
4	CN (d)	96	1 : 0.42	8.96	8.85
5	NO ₂ (e)	97	1 : 0.15	9.08	9.04

*40 °С; 5 ч для **e,d**; 7 ч для **b,c**; 18 ч для **a**; K_2CO_3 ; ДМФА;

** согласно данным 1H ЯМР спектроскопии

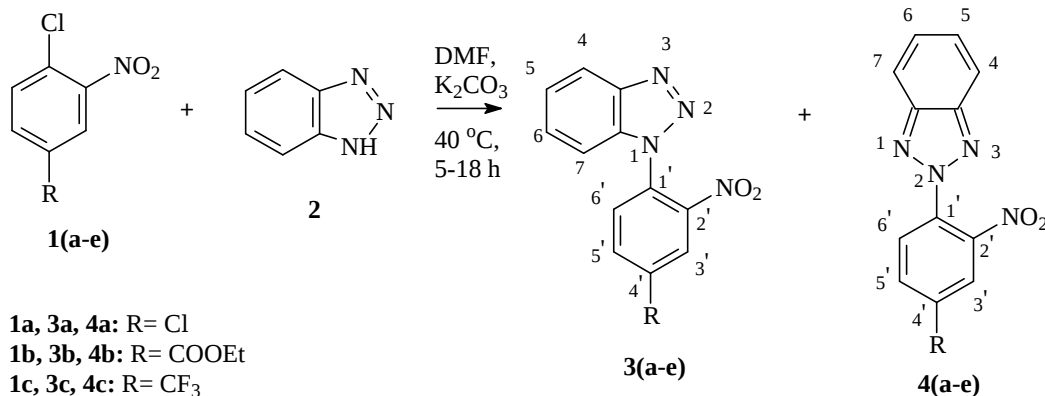


Схема 1

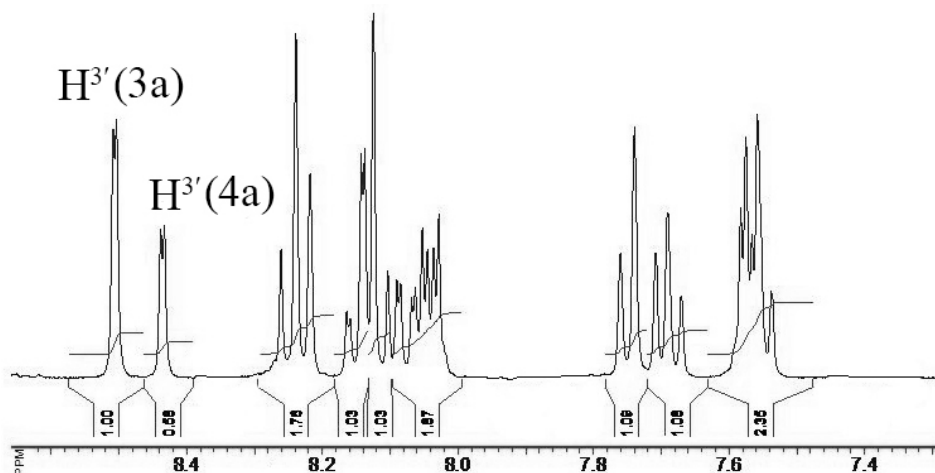


Рис. 1. Фрагмент 1H ЯМР спектра смеси продуктов реакции S_NAr бензотриазола с 1,4-дихлор-2-нитробензолом (**1a**)

Из табл. 1 видно, что соотношение изомерных N-арилпроизводных бензотриазола сильно зависело от электронодефицитности субстрата. С увеличением электроноакцепторных свойств заместителя (R) в электрофиле селективность по 2-арилзамещенному бензотриазолу **4** уменьшалась. Меньше всего данного продукта образовывалось при взаимодействии бензотриазола **2** с 2,4-динитрохлорбензолом **1e**. Больше всего – в ходе реакции с 1,4-дихлор-2-нитробензолом (**1a**).

Все продукты реакции S_NAg были выделены в индивидуальном виде. Их строение доказано с помощью 1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе PolyTherm A со скоростью нагревания $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов $\text{DMSO}-d_6$ при $30\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР 1H (δ Н 2,50 м.д.). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II, тип ионизации (Source Type) ESI.

*Общая методика одновременного синтеза соединений **3a-e** и **4a-e**.*

Реакционную смесь, содержащую 5 г (42 ммоль) бензотриазола **2**, 8.69 г (63 ммоль) безводного K_2CO_3 и 44.1 ммоль орто-нитрогалогенарена **1a-e** нагревали до $40\text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивали 5 ч для **1d,e**, 7 ч для **1b,c**, 18 ч для **1a**. Охлаждали и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили.

*Методика разделения смеси продуктов **3** и **4**.*

Полученную смесь веществ **3** и **4** перекристаллизовывали в кипящем изопропанол. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом и промывали небольшим количеством изопропанола и гексана. Полученное кристаллическое вещество **3** сушили. Фильтрат упаривали, сухой остаток экстрагировали в горячем гексане. Выпавший из гексана осадок **4** отфильтровывали и сушили.

1-(2-нитро-4-хлорфенил)-1H-бензотриазол (3a). Выход 4.73 г (41%). $T_{\text{пл.}}$ 118–121 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.58 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.69 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.76 (д, 1H, H^7 , J 8.2 Гц), 8.14 (м, 2H, $H^{4,5}$), 8.25 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.51 (д, 1H, H^3 , J 1.8 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ 275.6650 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 275.6632.

2-(2-нитро-4-хлорфенил)-2H-бензотриазол (4a). Выход 3.23 г (28%). $T_{\text{пл.}}$ 100–104 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.55 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.04 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.08 (дд, 1H, H^5 , J 8.5, 1.5 Гц), 8.23 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.43 (д, 1H, H^3 , J 1.9 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ 275.6643 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 275.6639.

1-[2-нитро-4-(этоксикарбонил)фенил]-1H-бензотриазол (3b). Выход 6.03 г (46%). $T_{\text{пл.}}$ 115–119 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.39 (м, 3H, CH_3), 4.45 (м, 2H, CH_2), 7.58 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.72 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.81 (д, 1H, H^7 , J 8.2 Гц), 8.24 (м, 2H, $H^{4,6'}$), 8.49 (дд, 1H, H^5 , J 8.5, 1.5 Гц), 8.72 (д, 1H, H^3 , J 1.8 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ 313.2850 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 313.2845.

2-[2-нитро-4-(этоксикарбонил)фенил]-2H-бензотриазол (4b). Выход 3.15 г (24%). $T_{\text{пл.}}$ 103–105 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.35 (м, 3H, CH_3), 4.45 (м, 2H, CH_2), 7.58 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.04 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.37 (д, 1H, H^6 , J 8.4 Гц), 8.44 (дд, 1H, H^5 , J 8.5, 1.5 Гц), 8.58 (д, 1H, H^3 , J 1.9 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ 313.2844 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 313.2841.

1-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-1H-бензотриазол (3c). Выход 6.47 г (50%). $T_{\text{пл.}}$ 133–136 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.61 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.77 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.85 (д, 1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.28 (д, 1H, H^4 , J 8.4 Гц), 8.40 (д, 1H, H^6 , J 8.8 Гц), 8.81 (дд, 1H, H^5 , J 8.8, 2.5 Гц), 9.07 (д, 1H, H^3 , J 2.6 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ 309.2196 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 309.2191.

2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-2H-бензотриазол (4c). Выход 3.37 г (26%). $T_{\text{пл.}}$ 104–106 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.59 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.06 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.38 (д, 1H, H^5 , J 7.8 Гц), 8.49 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.70 (д, 1H, H^3 , J 2.1 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ 309.2189 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 309.2186.

1-(4-циано-2-нитрофенил)-1H-бензотриазол (3d). Выход 5.79 г (52%). $T_{\text{пл.}}$ 221–223 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.61 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.5 Гц), 7.73 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.2 Гц), 7.83 (д, 1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.25 (д, 1H, H^4 , J 8.3 Гц), 8.35 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.54 (дд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.5 Гц), 8.96 (д, 1H, H^3 , J 1.8 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ 266.2320 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 266.2315.

2-(4-циано-2-нитрофенил)-2H-бензотриазол (4d). Выход 2.12 г (19%). $T_{\text{пл.}}$ 165–166 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.57 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.06 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.45 (м, 2H, $H^{5,6'}$), 8.85 (д, 1H, H^3 , J 1.7 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ 266.2308 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 266.2304.

1-(2,4-динитрофенил)-1H-бензотриазол (3e). Выход 9.22 г (77%). $T_{пл}$ 175–178 °C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.61 (тд, 1H, H^5 , J 7.7, 0.9 Гц), 7.76 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.85 (д, 1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.28 (д, 1H, H^4 , J 8.4 Гц), 8.39 (д, 1H, $H^{6'}$, J 8.7 Гц), 8.81 (дд, 1H, $H^{5'}$, J 8.8, 2.0 Гц), 9.08 (д, 1H, H^3 , J 2.5 Гц). HRMS: m/z вычислено $C_{12}H_7N_5O_4$ 286.2198 [M+H] $^+$, найдено 286.2194.

2-(2,4-динитрофенил)-2H-бензотриазол (4e). Выход 0.72 г (6%). $T_{пл}$ 165–167 °C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.6 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.07 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.53 (д, 1H, H^6 , J 8.8), 8.75 (дд, 1H, $H^{5'}$, J 8.9, 1.2 Гц), 9.04 (д, 1H, $H^{3'}$, J 2.4 Гц). HRMS: m/z вычислено $C_{12}H_7N_5O_4$ 286.2186 [M+H] $^+$, найдено 286.2182.

Литература

1. Abou-Seri S. M., Farag N. A., Hassan G. S. Novel Diphenylamine 2,4'-Dicarboxamide Based Azoles as Potential Epidermal Growth Factor Receptor Inhibitors: Synthesis and Biological Activity // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2011. – Т.59, №9. – Pp.1124-1132.
2. Kassab A. E., Hassan R. A. Novel benzotriazole Nacylarylhydrazone hybrids: design, synthesis, anticancer activity, effects on cell cycle profile, caspase-3 mediated apoptosis and FAK inhibition // Bioorganic chemistry. – 2018. – Т.80. – Pp.531-544.
3. Zhang A., Yue, Y., Yang J., Shi J., Tao K., Jin H., Hou T. Design, synthesis, and antifungal activities of novel aromatic carboxamides containing a diphenylamine scaffold // Journal of agricultural and food chemistry. – 2019. – Т.67, №17. – Pp.5008-5016.
4. Saour K. Y., Atto R. A. Synthesis of new levofloxacin derivatives and their biological activity // Pharmacie Globale. – 2012. – Т.3, №1. – Pp.1-5.
5. Lee H. G., Won J. E., Kim M. J., Park S. E., Jung K. J., Kim B. R., Lee S. G., Yoon Y. J. TBAF-assisted copper-catalyzed N-arylation and benzylation of benzazoles with aryl and benzyl halides under the ligand/base/solvent-free conditions // The Journal of organic chemistry. – 2009. – V.74, №15. – Pp.5675-5678.
6. Beletskaya I. P., Davydov D. V., Moreno-Manas M. P. Pd- and Cu-catalyzed selective arylation of benzotriazole // Tetrahedron letters. – 1998. – V.39, №31. – Pp.5617-5620.
7. Mukhopadhyay C., Tapaswi P. K. [Highly efficient and simple catalytic system for the N-arylation of some hindered aza-heterocycles in water]. *Synthetic Communications*, 2012, V.42, №15. – Pp.2217-2228.
8. Antilla J. C., Baskin J. M., Barder T. E., Buchwald S. L. Copper-diamine-catalyzed N-arylation of pyrroles, pyrazoles, indazoles, imidazoles, and triazoles // The Journal of organic chemistry. – 2004. – V.69, №17. – Pp.5578-5587.
9. Panda N., Jena A. K., Mohapatra S., Rout S. R. Copper ferrite nanoparticle-mediated N-arylation of heterocycles: a ligand-free // Tetrahedron letters. – 2011. – V.52, №16. – Pp.1924-1927.
10. Zhao J., Song T., Zhu S., Xu L. Solvent controlled regioselective reaction of 1,2,3-benzotriazole (BtH) with pentafluorobenzene derivatives // Tetrahedron. – 2011. – V.67, №5. – Pp.910-914.
11. Katritzky A. R., Wu J. A simple, versatile synthetic route to N-1-aryl-, heteroaryl-, acylmethyl-, carboxymethyl- and alkyl-benzotriazoles via regiospecific or highly regioselective substitutions of benzotriazole // Synthesis. – 1994. – Т.1994, №06. – Pp.597-600.

References

1. Abou-Seri S. M., Farag N. A., Hassan G. S. [Novel Diphenylamine 2,4'-Dicarboxamide Based Azoles as Potential Epidermal Growth Factor Receptor Inhibitors: Synthesis and Biological Activity]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2011, vol.59, no.9, pp.1124-1132.
2. Kassab A. E., Hassan R. A. [Novel benzotriazole Nacylarylhydrazone hybrids: design, synthesis, anticancer activity, effects on cell cycle profile, caspase-3 mediated apoptosis and FAK inhibition]. *Bioorganic chemistry*, 2018, vol.80, pp.531-544. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.07.008.
3. Zhang A., Yue, Y., Yang J., Shi J., Tao K., Jin H., Hou T. [Design, synthesis, and antifungal activities of novel aromatic carboxamides containing a diphenylamine scaffold]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2019, vol.67, no.17, pp.5008-5016.
4. Saour K. Y., Atto R. A. [Synthesis of new levofloxacin derivatives and their biological activity]. *Pharmacie Globale*, 2012, vol.3, no.1, pp.1-5.
5. Lee H. G., Won J. E., Kim M. J., Park S. E., Jung K. J., Kim B. R., Lee S. G., Yoon Y. J. [TBAF-assisted copper-catalyzed N-arylation and benzylation of benzazoles with aryl and benzyl halides under the ligand/base/solvent-free conditions]. *The Journal of organic chemistry*, 2009, vol.74, no.15, pp.5675-5678. doi: 10.1021/jo900752z.
6. Beletskaya I. P., Davydov D. V., Moreno-Manas M. P. [Pd- and Cu-catalyzed selective arylation of benzotriazole]. *Tetrahedron letters*, 1998, vol.39, no.31, pp.5617-5620.
7. Mukhopadhyay C., Tapaswi P. K. [Highly efficient and simple catalytic system for the N-arylation of some hindered aza-heterocycles in water]. *Synthetic Communications*, 2012, vol.42, no.15, pp.2217-2228.
8. Antilla J. C., Baskin J. M., Barder T. E., Buchwald S. L. [Copper-diamine-catalyzed N-arylation of pyrroles, pyrazoles, indazoles, imidazoles, and triazoles]. *The Journal of organic chemistry*, 2004, vol.69, no.17, pp.5578-5587.
9. Panda N., Jena A. K., Mohapatra S., Rout S. R. [Copper ferrite nanoparticle-mediated N-arylation of heterocycles: a ligand-free]. *Tetrahedron letters*, 2011, vol.52, no.16, pp.1924-1927.
10. Zhao J., Song T., Zhu S., Xu L. [Solvent controlled regioselective reaction of 1,2,3-benzotriazole (BtH) with pentafluorobenzene derivatives]. *Tetrahedron*, 2011, vol.67, no.5, pp.910-914.
11. Katritzky A. R., Wu J. [A simple, versatile synthetic route to N-1-aryl-, heteroaryl-, acylmethyl-, carboxymethyl- and alkyl-benzotriazoles via regiospecific or highly regioselective substitutions of benzotriazole]. *Synthesis*, 1994, vol.1994, no.06, pp.597-600.

12. Santa Maria M. D., Claramunt R. M., Garcia M. A., Elguero J. Synthesis, structure, and isomerism of N-2, 4-dinitrophenylbenzotriazoles // *Tetrahedron*.– 2007.– T.63, №18.– Pp.3737-3744.
13. Cerrada M. L., Elguero J., De La Fuente J., Pardo C., Ramos M. Synthesis of *p*-nitrophenylazoles by phase transfer catalysis without solvent // *Synthetic communications*.– 1993.– V.23, №14.– Pp.1947-1952.
14. Kamel M., Ali M. I., Kamel M. M. Studies in the benzotriazole series-III: Condensation of 2,4-dinitrochlorobenzene with benzotriazole derivatives // *Tetrahedron*.– 1967.– V.23, №6.– Pp.2863-2868.
15. Kumar R. K., Ali M. A., Punniyamurthy T. Pd-Catalyzed C–H Activation/C– N Bond Formation: A New Route to 1-Aryl-1 H-benzotriazoles // *Organic letters*.– 2011.– V.13, №8.– Pp.2102-2105.
16. Chandrasekhar A., Sankararaman S. Selective Synthesis of 3-Arylbenzo-1, 2, 3-triazin-4(3H)-ones and 1-Aryl-(1H)-benzo-1,2,3-triazoles from 1,3-Diaryltriazenes through Pd (0) Catalyzed Annulation Reactions // *The Journal of organic chemistry*.– 2017.– V. 82, №21.– P.11487-11493.
17. Gornostaev L. M., Kalashnikova I. V. Synthesis of 1-aryl-6-nitro-1H-benzotriazoles by intramolecular cyclization of 1-aryl-3-(2-fluoro-4-nitrophenyl)-and 1-aryl-3-(2,4-dinitrophenyl) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*.– 2018.– V.54, №8.– Pp.823-825.
18. Wirtanen T., Rodrigo E., Waldvogel S. R. Selective and Scalable Electrosynthesis of 2H-2-(Aryl)-benzo[d]-1,2,3-triazoles and Their N-Oxides by Using Leaded Bronze Cathodes // *Chem. Eur. J.*– 2020.– V.26, №25.– Pp.5592-5597.
19. Patent US № 6559316. Method for preparing 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole / Kim J., Choi C. // 2003.
20. Farkas R., Torincci M., Kolonits P., Alonso O. J., Novak L. One-Pot Synthesis of Benzotriazoles and Benzotriazole 1-Oxides by Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazocompounds with Benzyl Alcohol // *Heterocycles*.– 2009.– V.78, №10.– Pp.2579-2588.
21. Kim B. H., Kim S. K., Lee Y. S., Jun Y. M., Baik W., Lee B. M. Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazobenzenes to 2-Aryl-2H-benzotriazoles by SmI₂ // *Tetrahedron Lett.*– 1997.– V.38, №48.– Pp.8303-8306.
22. Лобанова Л. В. Совместный способ синтеза 1- и 2-(аминоарил)замещенных бензотриазолов-потенциальных светостабилизаторов пластиков // *Тенденции развития науки и образования*.– 2020.– №68-2.– С.107-112.
12. Santa Maria M. D., Claramunt R. M., Garcia M. A., Elguero J. [Synthesis, structure, and isomerism of N-2, 4-dinitrophenylbenzotriazoles]. *Tetrahedron*, 2007, vol.63, no.18, pp.3737-3744.
13. Cerrada M. L., Elguero J., De La Fuente J., Pardo C., Ramos M. [Synthesis of *p*-nitrophenylazoles by phase transfer catalysis without solvent]. *Synthetic communications*, 1993, vol.23, no.14, pp.1947-1952.
14. Kamel M., Ali M. I., Kamel M. M. [Studies in the benzotriazole series-III: Condensation of 2,4-dinitrochlorobenzene with benzotriazole derivatives]. *Tetrahedron*, 1967, vol.23, no.6, pp.2863-2868.
15. Kumar R. K., Ali M. A., Punniyamurthy T. [Pd-Catalyzed C–H Activation/C– N Bond Formation: A New Route to 1-Aryl-1 H-benzotriazoles]. *Organic letters*, 2011, vol.13, no.8, pp.2102-2105.
16. Chandrasekhar A., Sankararaman S. [Selective Synthesis of 3-Arylbenzo-1, 2, 3-triazin-4(3H)-ones and 1-Aryl-(1H)-benzo-1,2,3-triazoles from 1,3-Diaryltriazenes through Pd (0) Catalyzed Annulation Reactions]. *The Journal of organic chemistry*, 2017, vol.82, no.21, pp.11487-11493.
17. Gornostaev L. M., Kalashnikova I. V. [Synthesis of 1-aryl-6-nitro-1H-benzotriazoles by intramolecular cyclization of 1-aryl-3-(2-fluoro-4-nitrophenyl)-and 1-aryl-3-(2,4-dinitrophenyl)]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol.54, no.8, pp.823-825.
18. Wirtanen T., Rodrigo E., Waldvogel S. R. [Selective and Scalable Electrosynthesis of 2H-2-(Aryl)-benzo[d]-1,2,3-triazoles and Their N-Oxides by Using Leaded Bronze Cathodes]. *Chem. Eur. J.*, 2020, vol.26, no.25, pp.5592-5597.
19. Kim J., Choi C. [Method for preparing 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole]. U.S. Patent no.6559316, 2003.
20. Farkas R., Torincci M., Kolonits P., Alonso O. J., Novak L. [One-Pot Synthesis of Benzotriazoles and Benzotriazole 1-Oxides by Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazocompounds with Benzyl Alcohol]. *Heterocycles*, 2009, vol.78, no.10, pp.2579-2588.
21. Kim B. H., Kim S. K., Lee Y. S., Jun Y. M., Baik W., Lee B. M. [Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazobenzenes to 2-Aryl-2H-benzotriazoles by SmI₂]. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol.38, no.48, pp.8303-8306.
22. Lobanova L.V. *Sovmestnyy sposob sinteza 1- i 2-(aminoaril)zameshchennykh benzotriazolov – potentsial'nykh svetostabilizatorov plastikov* [A joint method for the synthesis of 1- and 2-(aminoaryl)substituted benzotriazoles as potential light stabilizers for plastics]. *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya* [Trends in the development of science and education], 2020, no.68-2, pp.107-112.