

А. Г. Тырков^{1*}, М. А. Абдельрахим¹

**СИНТЕЗ 2-(2-МЕТИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)-
2,2-ДИНИТРОАЦЕТОНИТРИЛА.
РЕАКЦИЯ НИТРИЛЬНОЙ ГРУППЫ С ДИАЗОМЕТАНОМ**

Реакция серебряной соли (2-метилтетразол-5-ил)(динитро)метана с бромцианом приводит к образованию 2-(2-метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрила, нитрильная группа которого способна вступать в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазометаном, давая смесь изомерных 2-метил-5-[(*N*-метил-1,2,3-триазол-4-ил)(динитро)метил]тетразолов, разделяемых колоночной хроматографией. Реакция денитрования продуктов циклоприсоединения протекает при обработке спиртовым раствором гидроксида калия и сопровождается солеобразованием, приводя к калиевым солям 2-метил-5-[(*N*-метил-1,2,3-триазол-4-ил)(*аци*-нитро)-метил]тетразолов.

Ключевые слова: бромциан, диазометан, динитроацетонитрил, динитрометан, тетразол, 1,2,3-триазол, денитрование, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

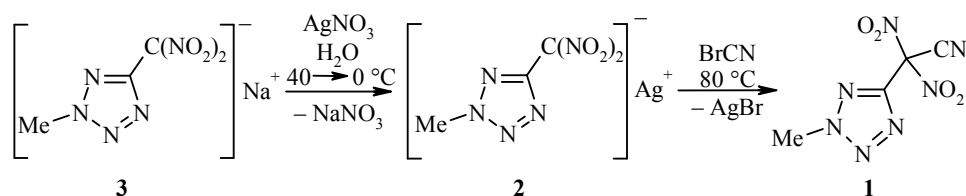
Разработке методов синтеза, изучению химических свойств и областей практического применения α -нитроацетонитрилов и их замещённых аналогов посвящены обзоры [1, 2] и многочисленные статьи, например [3–6]. Соединения данного типа находят применение в качестве биологически активных веществ [7], инициаторов цепных реакций полимеризации [8], ингибиторов термоокислительного старения полимеров [9], компонентов энергоёмких составов [10], а также полупродуктов для их получения [11]. Наиболее общим способом получения α -нитроацетонитрилов является нитрование цианоксусной кислоты и её производных (амид, эфиры, нитрил, их моно- и динитропроизводные) нитрующей смесью, которое завершается образованием тринитроацетонитрила [12]. Процесс кислотного нитрования, как правило, не удаётся остановить на стадии образования мононитроацетонитрилов [13]. Ввести одну нитрогруппу в α -положение относительно нитрильной группы позволяет проведение реакции в щелочных условиях, в частности алкилнитратом в присутствии алкоголятов [14]. Дегидратация фуросанальдоксима хлористым тиоилом завершается образованием дициано-нитрометана [15]. Синтез тринитроацетонитрилов также можно осуществить цианированием серебряной соли тринитрометана иодцианом [16]. Описан единственный пример цианирования солей динитрометанов бромцианом: таким способом получен 2,2-динитро-2-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)ацетонитрил с 68% выходом [17].

Наличие в молекуле при одном атоме углерода двух нитрогрупп и тетразольного цикла, обладающего электроноакцепторными свойствами может, во-первых, способствовать проявлению нитрующей способности у соединений такого типа, в частности в реакциях электрофильного присоединения к алкенам, приводя к образованию α -нитрокетонов или нитроспирта [18], во-вторых, позволяет проводить многоплановую функционализацию тетразольного цикла за счёт трансформации нитроалкильного фрагмента [19–23],

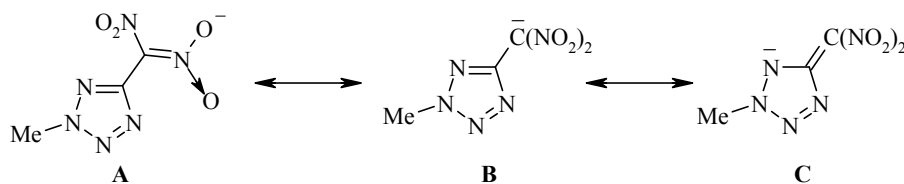
в-третьих, может расширять спектр биологической активности производных тетразола [24, 25].

Сведения о синтезе и химических превращениях динитроацетонитрилов, связанных с тетразольным циклом, в литературе отсутствуют. Настоящая работа направлена прежде всего на восполнение пробела, который возник в литературе по синтезу новых представителей замещённых α -нитроацетонитрилов, содержащих тетразольный цикл, в частности 2-(2-метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрила (**1**).

Цель работы заключается в разработке метода получения динитроацетонитрила **1**, а также в исследовании его реакции с диазометаном и изучении процесса солеобразования. В основе способа синтеза соединения **1** лежит введение цианогруппы в динитрометильный фрагмент серебряной соли (2-метилтетразол-5-ил)(динитро)метана (**2**), полученной с выходом 82% из натриевой соли **3**, известной в литературе [26].



Структура серебряной соли **2** установлена методом ИК спектроскопии, а состав – данными элементного анализа. В ИК спектре сохраняется группа полос фрагмента $[C(NO_2)_2]^-$ и тетразольного цикла, что не противоречит данным работы [26]. Натриевую **3** и серебряную **2** соли можно рассматривать как известные в литературе полидентантные анионы, которым возможно приписать несколько предельных структур, теоретически способных к стабилизации как по атомам кислорода нитрогрупп (*O*-алкилирование, структура **A**), так и по атому углерода, связанному с нитрогруппами (*C*-алкилирование, структура **B**) или атомом азота тетразольного цикла (*N*-алкилирование, структура **C**) [27–33].



Нами установлено, что обработка соли **2** избытком бромциана при температуре 80 °С в течение 20 ч приводит к продукту *C*-алкилирования, замещённому ацетонитрилу **1**, с выходом 70%, что позволяет рассматривать способ получения этого соединения в качестве препаративного.

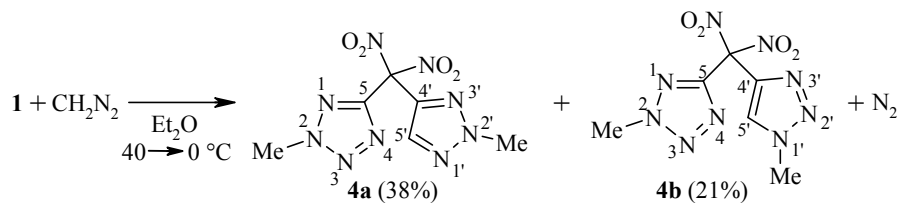
Структура соединения **1** установлена методами ИК, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрией, а состав – элементарным анализом. ИК спектр содержит интенсивные полосы поглощения валентных колебаний *gem*-динитрометильной группы при 1600 cm^{-1} (ν_{ac}) и 1280 cm^{-1} (ν_c), разность частот $\Delta(NO_2)$ составляет 320 cm^{-1} , что характерно для динитроацетонитрилов. В ИК спектре ацетонитрила **1** также зафиксирована слабая полоса

поглощения валентных колебаний нитрильной группы при 2255 см^{-1} [12, 34]. Из литературы известно, что область поглощения нитрогруппы в инфракрасной области и разность частот её асимметричного и симметричного валентных колебаний могут быть использованы в аналитических целях для отличия моно-, *гем*-динитро- и тринитроалканов [35, 36]. Разность частот валентных колебаний нитрогруппы динитроацетонитрила **3** существенно отличается от таковой моно- ($\sim 180\text{ см}^{-1}$) и *гем*-динитроалканов ($\sim 250\text{ см}^{-1}$) и приближается к разности частот, характерной для полинитроалканов (300 см^{-1}). Очевидно, это связано с электрофильным влиянием на динитрометильную группу цианогруппы и тетразольного цикла, которые обладают отрицательным индуктивным эффектом.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **1** фиксируется сигнал атома углерода *гем*-динитрометильной группы при 118.1 м. д., что согласуется со значениями химических сдвигов подобных фрагментов молекул в аналоговых соединениях – тринитроацетонитриле (113.2 м. д.) [37] и этилдинитроацетонитриле (105.9 м. д.) [38]. В электронном спектре нитроацетонитрила **1**, кроме полосы поглощения тетразольного цикла при 250 нм, наблюдается специфическая полоса поглощения при 280 нм ($\lg \varepsilon = 2.08$), характерная для нитроацетонитрилов и отвечающая запрещённому $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. Известно, что логарифм коэффициента молярной экстинкции, который в этой области аддитивно зависит от числа нитрогрупп в молекуле, более близок к $\lg \varepsilon$ динитроацетонитрилов (этилдинитроацетонитрила и тринитроацетонитрила, $\lg \varepsilon = 2.06\text{--}2.17$), чем *гем*-динитроалканов ($\lg \varepsilon = 1.76$) [35].

В масс-спектре динитроацетонитрила **1** пика молекулярного иона не наблюдается, хотя присутствует пик иона $[\text{M}-\text{H}]^+$ с относительной интенсивностью 72%, однако базовым остаётся пик иона $[\text{NO}]^+$, что позволяет охарактеризовать процесс денитрозирования как наиболее выгодный. Как и в масс-спектрах других полинитрометильных соединений, одним из направлений диссоциативной ионизации является отрыв одной из нитрогрупп с образованием фрагмента $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ [39]. Наблюдаются также пики, содержащие как тетразольный цикл $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4]^+$, так и его фрагменты $[\text{M}-\text{N}_2]^+$. Необходимо отметить, что масс-спектр соединения **1** содержит дополнительные пики ионов, которым возможно приписать несколько брутто-формул, что в результате затрудняет более детальную интерпретацию масс-спектра.

Нами обнаружено, что, аналогично тринитроацетонитрилу [37] и 2,2-динитро-2-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)ацетонитрилу [17], в соединении **1** реализуется диполярофильная активность нитрильной группы. Его реакция с диазометаном, взятом в избытке, протекает в мягких условиях ($0\text{ }^\circ\text{C}$, Et_2O) региоселективно по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения и приводит к образованию ранее неизвестных изомерных *N*-метилированных 5-[(динитро)(1,2,3-триазол-4-ил)метил]-2-метилтетразолов **4a,b**, которые удалось разделить методом колоночной хроматографии.



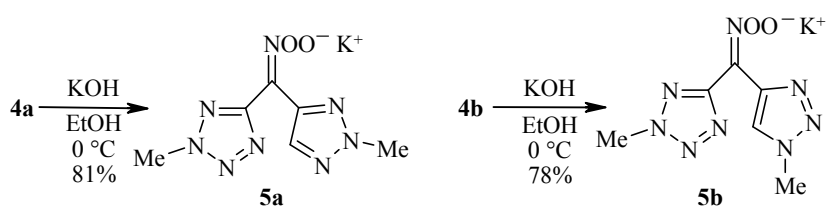
В этой реакции 2-(2-метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрил (**1**) выступает в качестве активированного динитротетразолилметильной группой диполярфила, а диазометан – как 1,3-диполь. Выделение изомерных 1,2,3-триазолов **4a,b** свидетельствует об амбидентном характере анионов 5-[(динитро)-(1,2,3-триазол-4-ил)метил]-2-метилтетразолов. Преобладание среди синтезированных соединений *N*²-изомера **4a** говорит о большей нуклеофильности атома азота N-2 триазольного цикла и о большей стабильности 2*H*-таутомера, что согласуется с рядом литературных данных [37, 40]. Необходимо отметить, что присутствие в исходном динитроацетонитриле **1** тетразольного цикла практически не сказывается на выходах изомеров **4a,b**, они незначительно отличаются от таковых в ранее исследованных реакциях аналоговых соединений – 2,2-динитро-2-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)ацетонитрила и тринитроацетонитрила [17, 37].

Строение соединений **4a,b** установлено методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, масс-спектрометрии, а состав – элементным анализом. Картина ИК спектров характерна для полинитрометильных соединений: полосы поглощения валентных колебаний группы NO₂ зафиксированы в области 1580 см⁻¹ (ν_{ас}) и 1300 см⁻¹ (ν_с), разность частот Δ(NO₂) составляет 280 см⁻¹, что на 40 см⁻¹ меньше аналогичного параметра соединения **1** и не противоречит литературным данным [37]. Аналитическим признаком установления изомерной принадлежности соединений **4a,b** может служить смещение сигнала протонов группы CH₃ триазольного цикла в спектре ЯМР ¹H изомера **4a** в более слабое поле (4.24 м. д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **4b** (4.12 м. д.), а также слабopольное смещение сигнала протона группы CH триазольного кольца изомера **4b** (8.20 м. д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **4a** (8.15 м. д.), что согласуется с имеющимися в литературе данными [37, 41, 42]. Дополнительным доказательством изомерной принадлежности соединений **4a,b** является сравнение интенсивностей пиков ионов [HC≡N-CH₃]⁺ с *m/z* 42 и [N≡N-CH₃]⁺ с *m/z* 43. В масс-спектре изомера **4b** пик иона с *m/z* 43 малоинтенсивен (*I*_{отн} 7%), тогда как пик иона с *m/z* 42 имеет максимальную интенсивность (*I*_{отн} 100%). Можно предположить, что ион с *m/z* 42 образуется в результате фрагментации триазольного цикла, и наиболее вероятный его предшественник – ион [M-NO₂]⁺, хотя не исключено образование этого фрагмента из других ионов, например из иона [M-NO₂-NO-C₂H₃N₄]⁺. В масс-спектре изомера **4a** пик иона с *m/z* 42 малоинтенсивен (*I*_{отн} 2%), тогда как относительная интенсивность пика с *m/z* 43 составляет 28%. Описанные выше закономерности диссоциативной фрагментации характерны для масс-спектров и других представителей полинитрометильных соединений, содержащих 1,2,3-триазольный цикл [37, 43].

Замещённые α-нитроацетонитрилы реакционноспособны по отношению к различным нуклеофильным агентам и, в частности, к спиртовым растворам щелочей. Процессы солеобразования протекают разнопланово и зависят от природы α-нитроацетонитрилов. Так, взаимодействие тринитроацетонитрила и динитрофторацетонитрила со щёлочью сопровождается гидролизом нитрильной группы и последующим её отщеплением с образованием солей тринитрометана или фтординитрометана [12, 27]. Напротив, реакция тринитроацетонитрила в присутствии восстановителей (H₂S, KBr) сопровож-

дается процессом денитрования и приводит к образованию солей динитроацетонитрила [12]. Хлординитроацетонитрил или этилдинитроацетонитрил взаимодействуют со щелочами с отщеплением хлора или сложноэфирной группы, завершающимся синтезом солей динитроацетонитрила [34, 44].

Продолжая развивать исследования в этом направлении, нами изучен процесс солеобразования соединений **4a,b** с избытком спиртового раствора гидроксида калия. Установлено, что реакция протекает в мягких условиях, сопровождается процессом денитрования соединений **4a,b** и с выходом 78–81% приводит к ранее неизвестным калиевым солям 2-метил-5-[(*аци*-нитро)-(1,2,3-триазол-4-ил)метил]тетразолов **5a,b**. Необходимо отметить, что азагетероциклы, присутствующие в молекулах соединений **4a,b**, в мягких условиях инертны к действию щелочей. Сопоставление выходов солей **5a,b** позволяет сделать заключение о том, что строение изомеров **4a,b** не оказывает существенного влияния на процесс солеобразования.



Строение солей установлено методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и электронной спектроскопии, а состав – элементным анализом. Для ИК спектров характерно присутствие группы интенсивных полос поглощения при 1520, 1340–1296 cm^{-1} , сложный контур которых соответствует фрагменту $[\text{C}=\text{NOO}]^-$. Полосы поглощения тетразольного кольца фиксируются при 1040, 1038 cm^{-1} . В целом для спектров ЯМР ^1H солей **5a,b** характерно смещение сигналов протонсодержащих групп в более сильное поле, а их анализ позволил выявить те же закономерности, что и для их ковалентных аналогов **4a,b**: смещение сигнала протонов группы CH_3 триазольного цикла изомера **5a** в более слабое поле (4.25 м. д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **5b** (4.13 м. д.), а также слабополюсное смещение сигнала протона группы CH триазольного кольца изомера **5b** (8.22 м. д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **5a** (8.16 м. д.).

В спектрах ЯМР ^{13}C фиксируется смещение в сильное поле сигналов атомов углерода азагетероциклических колец солей **5a,b**, по сравнению с их нейтральными аналогами **4a,b**, что, по-видимому, обусловлено ионной природой этих соединений. В электронных спектрах кроме полосы поглощения тетразольного цикла при 245 нм, присутствует полоса поглощения с λ_{max} 320 нм, что характерно для солей мононитроалканов [45]. Полученные соли с практической точки зрения могут быть удобными объектами для проведения реакций функционализации как по атому углерода, связанному с нитрогруппой, так и по гетероциклам, а с теоретической – представлять интерес по изучению направления процессов алкилирования полидентантных анионов электрофильными агентами в сравнимых условиях.

Таким образом, в ходе исследования разработан способ получения нового α -динитроацетонитрила – 2-(2-метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрила, а также изучена его реакция с диазометаном, позволяющая конструировать 1,2,3-триазольный цикл в структуре базового соединения в результате реализации одnoreакторного процесса. Изучена реакция солеобразования

продуктов циклоприсоединения, сопровождающаяся их денитрованием и получением калиевых солей 2-метил-5-[(*аци*-нитро)(1,2,3-триазол-4-ил)-метил]тетразолов. В перспективе 2-(2-метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрил можно рассматривать в качестве удобного синтона для получения на его основе широкой гаммы практически значимых полифункциональных азагетероциклических соединений на основе реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными активными 1,3-диполями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ряд используемых в работе соединений являются взрывчатыми, и работать с ними необходимо осторожно за защитным экраном и при хорошей вентиляции, не превышая количества 2 г.

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в CHCl_3 (соединение **4a**) и в таблетках КВг (остальные соединения). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II 300 SF (300 и 75 МГц соответственно) в D_2O (соли **5a,b**) и в DMSO-d_6 (остальные соединения), внутренний стандарт ГМДС (химический сдвиг 0.06 м.д.). Электронные спектры записаны на спектрофотометре Cary-50 в CCl_4 с концентрацией 0.3 мг/мл (соединение **1**) и в водных растворах с концентрацией 0.4 мг/мл (соединения **6a,b**). Масс-спектрометрические исследования проведены на хромато-масс-спектрометре Finnigan SSQ-7000 в режиме непосредственного ввода образца, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, при температуре испарения образцов 90–150 °С. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EA-3000 фирмы Euro Vector. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе растворителей ацетон–гексан, 2:3, проявление парами иода. Температуры плавления определены на приборе OptiMelt. Препаративную хроматографию проводили на колонке (10 × 250 мм), заполненной активированным силикагелем марки Silicagel 100/400μ. Натриевая соль тетразола **3** синтезирована по известной методике, указанной в работе [26]. Физические константы соли **3** соответствуют литературным данным. Бромциан получен по методике [46]. Диазометан синтезирован реакцией щелочного расщепления нитрозометилмочевины по методике [47].

Серебряная соль (2-метилтетразол-5-ил)(динитро)метана (2). К 2.100 г (10 ммоль) натриевой соли тетразола **3** в 10 мл воды при 40 °С доливают раствор 2.550 г (15 ммоль) AgNO_3 в минимуме воды. Раствор охлаждают до 0 °С и выдерживают в течение 20 мин, осадок соли **2** отфильтровывают, дважды промывают минимальным количеством холодной воды и сушат в вакуум-экзикаторе в течение 3 ч. Выход 2.419 г (82%), белые кристаллы, т. пл. 160–163 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1542, 1460, 1375, 1260, 1140 $[\text{C}(\text{NO}_2)_2]^-$, 1045, 1033 (тетразол). Найдено, %: С 12.03; Н 0.86; N 28.31. $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgN}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 12.20; Н 1.02; N 28.48.

2-(2-Метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрил (1). В ампулу из толстого стекла засыпают смесь 1.475 г (5 ммоль) соли **2** и 0.636 г (6 ммоль) бромциана. Ампулу запаивают, помещают во взрывобезопасный бокс и нагревают в течение 20 ч при 80 °С. Содержимое ампулы экстрагируют Et_2O (2 × 10 мл), растворитель упаривают, остаток хроматографируют, элюент – бензол. Выход 0.746 г (70%), белые кристаллы, т. пл. 71–73 °С, R_f 0.55. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2255 (CN); 1600, 1280 (NO_2). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 250 (4.14); 280 (2.08). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.52 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 39.8 (CH_3); 108.2 (CN); 118.1 ($\underline{\text{C}}\text{CN}$); 147.3 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (72), 184 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ (15), 168 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ (10), 84 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4]^+$ (21), 30 $[\text{NO}]^+$ (100). Найдено, %: С 22.36; Н 1.25; N 45.84. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_4$. Вычислено, %: С 22.54; Н 1.41; N 46.01.

5-[(Динитро)(1,2,3-триазол-4-ил)метил]-2-метилтетразолы 4a,b (общая методика). К 1.491 г (7 ммоль) соединения **1** в 20 мл осушенного Et_2O при 0 °С порциями

доливают избыток 5% эфирного раствора диазометана общим объёмом 150 мл до прекращения выделения азота. Реакционную смесь выдерживают в течение 24 ч при 25 °С, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток подвергают хроматографии указанным выше способом. Элюент для соединения **4a** – бензол, для соединения **4b** – Et₂O.

2-Метил-5-[(2-метил-1,2,3-триазол-4-ил)(динитро)метил]тетразол (4a). Выход 0.716 г (38%), бледно-жёлтое масло, η_D^{20} 1.4825, R_f 0.70. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1300 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.15 (1H, с, CH); 4.52 (3H, с, 2-CH₃); 4.24 (3H, с, 2'-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 39.8 (CH₃); 44.6 (CH₃); 121.1 (C(NO₂)₂); 136.6 (C-4'); 137.8 (C-5'); 147.5 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 [M-H]⁺ (8), 84 [C₂H₄N₄]⁺ (22), 43 [CH₃N₂]⁺ (28), 42 [C₂H₄N]⁺ (2), 30 [NO]⁺ (100). Найдено, %: С 26.61; Н 2.44; N 46.66. С₆H₇N₉O₄. Вычислено, %: С 26.77; Н 2.60; N 46.84.

2-Метил-5-[(1-метил-1,2,3-триазол-4-ил)(динитро)метил]тетразол (4b). Выход 0.395 г (21%), белые кристаллы, т. пл. 86–88 °С, R_f 0.62. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1300 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.20 (1H, с, CH); 4.52 (3H, с, 2-CH₃); 4.12 (3H, с, 1'-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 37.7 (CH₃); 39.8 (CH₃); 122.3 (C(NO₂)₂); 131.4 (C-5'); 135.7 (C-4'); 147.6 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 [M-H]⁺ (10), 110 [M-NO₂-NO-C₂H₃N₄]⁺ (15), 43 [CH₃N₂]⁺ (7), 42 [C₂H₄N]⁺ (100), 30 [NO]⁺ (5). Найдено, %: С 26.58; Н 2.40; N 46.62. С₆H₇N₉O₄. Вычислено, %: С 26.77; Н 2.60; N 46.84.

Калиевые соли 2-метил-5-[(аци-нитро)(1,2,3-триазол-4-ил)метил]тетразолов 5a,b (общая методика). К 0.807 г (3 ммоль) соединений **4a,b** в 10 мл этанола добавляют по каплям при 20 °С избыток насыщенного спиртового раствора гидроксида калия до pH 9. Реакционную смесь выдерживают в течение 1 ч при 0–5 °С, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Калиевая соль 2-метил-5-[(аци-нитро)(2-метил-1,2,3-триазол-4-ил)метил]тетразола (6a). Выход 0.637 г (81%), белые кристаллы, т. пл. 194–196 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1520, 1340, 1296 (C=NOO⁻); 1040, 1038 (тетразол). Спектр УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 245 (3.72); 320 (3.98). ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.16 (1H, с, H-5'); 4.54 (3H, с, 2-CH₃); 4.25 (3H, с, 2'-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 39.5 (CH₃); 43.2 (CH₃); 113.4 (C=NOO⁻); 134.7 (C-4'); 135.5 (C-5'); 145.2 (C-5). Найдено, %: С 27.31; Н 2.56; N 42.56. С₆H₇KN₈O₂. Вычислено, %: С 27.48; Н 2.67; N 42.75.

Калиевая соль 2-метил-5-[(аци-нитро)(1-метил-1,2,3-триазол-4-ил)метил]тетразола (6b). Выход 0.613 г (78%), белые кристаллы, т. пл. 182–184 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1520, 1340, 1296 (C=NOO⁻); 1040, 1038 (тетразол). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 245 (3.77); 320 (3.97). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.22 (1H, с, H-5'); 4.54 (3H, с, 2-CH₃); 4.13 (3H, с, 1'-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 36.2 (CH₃); 38.7 (CH₃); 114.8 (C=NOO⁻); 130.6 (C-5'); 133.5 (C-4'); 145.4 (C-5). Найдено, %: С 27.30; Н 2.58; N 42.54. С₆H₇KN₈O₂. Вычислено, %: С 27.48; Н 2.67; N 42.75.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Развитие инновационной инфраструктуры в российских вузах" (грант 13.G637.31.0038) с использованием научного оборудования ЦКП "Биотехнологии создания оригинальных фармобъектов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Г. Злогин, Г. Н. Варнаева, О. А. Лукьянов, *Успехи химии*, **58**, 796 (1989). [*Russ. Chem. Rev.*, **58**, 470 (1989).]
2. Г. А. Швехгеймер, В. И. Зволинский, К. И. Кобраков, *ХГС*, 435 (1986). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **22**, 353 (1986).]
3. Е. В. Рацино, Л. М. Андреева, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Журн. орган. химии*, **10**, 728 (1974).
4. А. Г. Тырков, Е. Ю. Акимова, Е. В. Неретина, *Журн. орган. химии*, **33**, 1883 (1997). [*Russ. J. Org. Chem.*, **33**, 1800 (1997).]

5. Т. Д. Ладыжникова, А. Г. Тырков, Н. А. Соловьев, К. В. Алтухов, *Журн. орган. химии*, **25**, 444 (1989).
6. А. Г. Тырков, Б. Г. Суйханова, *Журн. орган. химии*, **35**, 1330 (1999). [*Russ. J. Org. Chem.*, **35**, 1299 (1999).]
7. Т. Д. Мешков, З. И. Демирева, *Журн. орган. химии*, **21**, 1884 (1985).
8. С. О. Parker, US Pat. Appl. 2925434; *РЖХим.*, 12Л66 (1961).
9. З. И. Демирева, А. С. Полянская, И. Младенов, В. В. Перекалин, *Журн. орган. химии*, **12**, 1192 (1976).
10. J. L. Chaille, R. W. Walker, US. Pat. Appl. 3450583; *Chem. Abstr.*, **71**, 51834 (1969).
11. С. О. Parker, US Pat. Appl. 3415867; *РЖХим.*, **11**, 11Н147П (1970).
12. С. О. Parker, W. D. Emmons, H. A. Rolewicz, K. S. McCallum, *Tetrahedron*, **17**, 79 (1962).
13. V. Thotempudi, J. M. Shreeve, *Synthesis*, 1253 (2012).
14. H. Feuer, C. Savides, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5826 (1959).
15. Ch. Grundmann, R. K. Bansal, P. S. Osmanski, *Lieb. Ann. Chem.*, 898 (1973).
16. A. Hantzsch, A. Rickenberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **32**, 628 (1899).
17. И. А. Шевцова, А. Г. Тырков, *Журн. орган. химии*, **43**, 1740 (2007). [*Russ. J. Org. Chem.*, **43**, 1742 (2007).]
18. М. А. Абдельрахим, А. Г. Тырков, *ХГС*, **7**, 1192 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1111 (2012).]
19. V. V. Semenov, S. A. Shevelev, *Mendeleev Commun.*, **20**, 332 (2010).
20. В. В. Семенов, Б. И. Уграк, С. А. Шевелев, М. И. Канищев, А. Т. Барышников, А. А. Файнзильберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **8**, 1827 (1990).
21. А. В. Щастин, Б. Л. Корсунский, Т. И. Годовикова, В. П. Лодыгина, *Журн. прикл. химии*, **82**, 1650 (2009). [*Russ. J. Appl. Chem.*, **82**, 1802 (2009).]
22. V. A. Ostrovskii, M. S. Pevzner, T. P. Kofman, M. B. Shcherbinin, I. V. Tselinskii, in *Targets in Heterocyclic Systems*, O. A. Attanasi, D. Spinelli (Eds.), 1999, vol. 3, p. 467.
23. V. A. Ostrovskii, G. I. Koldobskii, R. E. Trifonov, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Oxford, 2008, vol. 6, p. 257.
24. В. А. Островский, Р. Е. Трифонов, Е. А. Попова, *Изв. АН, Сер. хим.*, **4**, 765 (2012). [*Rus. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 768 (2012).]
25. Г. И. Колдобский, В. А. Островский, *Успехи химии*, **63**, 847 (1994). [*Russ. Chem. Rev.*, **63**, 797 (1994).]
26. А. Н. Терпигорев, И. В. Целинский, А. В. Макаревич, Г. М. Фролова, А. А. Мельников, *Журн. орган. химии*, **23**, 244 (1987).
27. К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Успехи химии*, **45**, 2050 (1976). [*Russ. Chem. Rev.*, **45**, 1052 (1976).]
28. С. А. Шевелев, *Успехи химии*, **39**, 1773 (1970). [*Russ. Chem. Rev.*, **39**, 844 (1970).]
29. С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, В. М. Виноградов, А. Ф. Файнзильберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1816 (1990).
30. Т. М. Кларотке, F. X. Steemann, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **35**, 114 (2010).
31. K.-Z. Xu, H. Zhang, P. Liu, J. Huang, Y.-H. Ren, B.-Z. Wang, F.-Q. Zhao, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **37**, 653 (2012).
32. K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, P. Mayer, C. Miró Sabaté, A. Penger, J. M. Welch, *Inorg. Chem.*, **47**, 1007 (2008).
33. Z. Zeng, H. Gao, V. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3819 (2007).
34. С. О. Parker, *Tetrahedron*, **17**, 109 (1962).
35. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **2**, 330 (1961).
36. В. А. Шляпочников, *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*, под ред. В. П. Ившина, Марийский гос. ун-т, Йошкар-Ола, 2007.

37. Т. Д. Ладыжникова, Н. А. Соловьев, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Журн. орган. химии*, **24**, 644 (1988).
38. А. Г. Тырков, Дис. докт. хим. наук, Саратов, 2005.
39. J. T. Larkins, F. E. Saalfeld, L. Kaplan, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 213 (1969).
40. C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 888 (1959).
41. M. A. Khan, V. M. Lynch, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 1237 (1970).
42. А. В. Максикова, Г. П. Суханов, Л. И. Верещагин, Г. А. Гареев, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **27**, 172 (1984).
43. А. Г. Тырков, Н. А. Соловьев, Т. Д. Ладыжникова, К. В. Алтухов, *Журн. орган. химии*, **40**, 1198 (2004). [*Russ. J. Org. Chem.*, **40**, 1151 (2004).]
44. А. Л. Фридман, Ю. Н. Сеничев, Ф. А. Габитов, Е. А. Пономарева, *Журн. общ. химии*, **38**, 1902 (1968).
45. А. И. Иванов, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *Журн. физ. химии*, **9**, 2298 (1966).
46. *Синтезы органических препаратов*, сб. II, Изд-во иностр. лит., Москва, 1949, с. 123.
47. *Общий практикум по органической химии*, под ред. А. Н. Коста, Мир, Москва, 1965, с. 532.

¹ Астраханский государственный университет,
пл. Шаумяна, 1, Астрахань 414000, Россия
e-mail: tyrkov@rambler.ru

Поступило 21.01.2013