

## МОДИФИКАЦИЯ 5-ГИДРАЗИНОТЕТРАЗОЛА АЦЕТАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

А.В. Сысоев, Ю.В. Мороженко

*Исследована конденсация 5-гидразинотетразола с рядом замещенных и незамещенных алифатических альдегидов, с использованием их стабильных ацетальных производных. Показано, что введение их в реакцию конденсации с 5-гидразинотетразолом способствует повышению выхода и чистоты конечных продуктов. На основании данных ПМР установлено, что реакция конденсации приводит исключительно к образованию E-изомеров.*

*Ключевые слова: конденсация, 5-гидразинотетразол, ацетали, Z,E-изомеры, азометины.*

### ВВЕДЕНИЕ

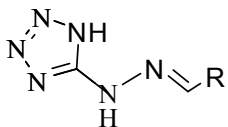
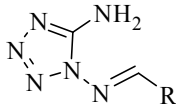
Неугасающий в последние десятилетия интерес к химии тетразолов – максимально насыщенных азотом гетероциклических соединений – привел к появлению соединений и композиций с широким спектром практического применения. Так, тетразолсодержащие материалы используются в системах регистрации информации [1], средствах защиты растений [2], биохимических реагентах [3], материалах для фотохимии [4]. Тетразольный цикл входит в структуру гипотензивных лекарственных препаратов нового поколения, таких как лозартан, валзартан, коразол [5]. Многие производные тетразола позиционируются как экологичные компоненты газогенерирующих составов для аварийно-спасательных средств, твердотопливных ракетных двигателей [6], так как большую часть продуктов их сгорания составляет азот. На основании сказанного выше, поиск новых соеди-

нений в ряду тетразола на сегодняшний день сохраняет актуальность.

Ранее сообщалось о синтезе ряда азометиновых производных 1,5-диаминотетразола (1,5-ДАТ) [7]. На наш взгляд, аналогичные производные 5-гидразинотетразола (5-ГТ) могли бы иметь потенциально более высокие термодинамические параметры. Присутствие NH-группы, как правило, обеспечивает возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей, обуславливающих формирование хорошо структурированных кристаллических решеток, что повышает плотность полиазотистых соединений. Более того, наличие водородных связей повышает термическую устойчивость и снижает чувствительность соединений к механическим воздействиям [8].

С целью подтверждения данной гипотезы был проведен теоретический расчет энтальпии образования и прогнозируемой плотности некоторых целевых продуктов (таблица 1).

*Таблица 1 – Расчетные значения плотности и энтальпии образования некоторых производных 1,5-ДАТ и 5-ГТ*

R				
	$\Delta H$ , кДж/кг	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta H$ , кДж/кг	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
CH <sub>3</sub>	2538,4	1,346	1100,1	1,368
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2081,5	1,302	941,6	1,322
i-Pr	1707,9	1,267	811,9	1,285
N <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3797,8	1,447	1280,1	1,463
NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1437,2	1,482	679,7	1,496
N <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3347,2	1,405	1143,5	1,420
CH <sub>2</sub> =CH	2996,6	1,340	1158,1	1,362

## МОДИФИКАЦИЯ 5-ГИДРАЗИНОТЕТРАЗОЛА АЦЕТАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Сравнительный анализ приведенных в таблице 1 параметров показывает, что производные 5-ГТ в рассматриваемом ряду превосходят по плотности и энергоёмкости азометиновые производные 1,5-ДАТ. Таким образом, наличие аминогруппы в 5-положении тетразольного цикла способствует значительному снижению энтальпии образования соединений.

Целью данного исследования является синтез обозначенных выше производных 5-ГТ.

В работе [9] приведен способ получения 5-тетразолилгидразонов уксусного и пропионового и также некоторых ароматических альдегидов через бензилиденное производное 5-ГТ. Воспроизведение данной методики показало, что процесс является трудоёмким, многостадийным, и не даёт воспроизводимых результатов по выходу и чистоте продуктов. Для метода характерно наличие в реакционной массе нестабильных и высокочувствительных промежуточных соединений. Используемое в методике выделение 5-ГТ через дигидрохлорид неэффективно вследствие больших потерь (температура плавления продукта соответствовала справочным данным только после многократной перекристаллизации).

На наш взгляд, более приемлемым является способ получения 5-ГТ в виде свободного основания из пентагидрата динатриевой соли 5,5'-азотетразола с последующим введением его в конденсацию с альдегидами. При этом отпадает необходимость выделения и очистки 5-ГТ через дигидрохлорид.

В связи с нестабильностью и трудностью выделения и очистки ряда использованных альдегидов разработан двухстадийный метод получения азометиновых производных 5-ГТ. Как и в случае с 1,5-ДАТ, конденсация протекает в две стадии: на первой происходит кислотный гидролиз ацетала, на второй образующийся альдегид вступает в конденсацию с

5-ГТ [7]. Обе реакции протекают в одном реакторе в водной среде при температуре 45–50 °С. Общая схема реакции приведена на рисунке 1.

Образующийся в результате гидролиза альдегид не нуждается в выделении и дополнительной очистке и вступает в реакцию по мере образования. Это позволяет также свести к минимуму побочные реакции, обусловленные избытком альдегида, что подтверждается экспериментальными исследованиями. Так, при введении в конденсацию свободных альдегидов (1 а-м), реакция с 5-ГТ протекает с низким выходом целевых продуктов.

При исследовании области применения ацеталей с целью получения производных 5-ГТ установлено, что двухстадийный метод отличается простотой, хорошей воспроизводимостью по выходу (70-90 %) и чистоте (99-99,5 %) целевых продуктов и может быть применен для синтеза широкого круга азометиновых производных с незначительной корректировкой условий.

Однако предложенный метод имеет некоторые ограничения. В частности, не удалось выделить индивидуальные соединения при конденсации 5-ГТ с ацеталами нитроацетальдегида, броммалонового, α-бромакрилового альдегидов, 1-(2,2-диэтоксиэтил)-1Н-тетразола, (1-(2,2-диэтоксиэтил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метанола, 4-азидометил-1-(2,2-диэтоксиэтил)-1Н-[1,2,3]триазола. В приведённых примерах процесс протекает с полимеризацией и образованием неразделимой смеси продуктов. В последних примерах 5-тетразолилгидразоны, согласно данных ПМР-спектров, не образуются: отсутствуют характерные для азометиновых протонов сигналы.

Предлагаемый в работе двухстадийный метод позволяет с успехом провести реакцию 5-ГТ на основе ацеталей альдегидов (таблица 2).

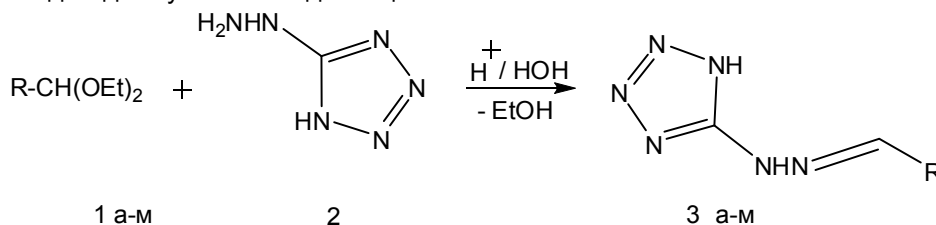
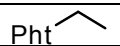
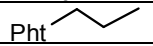


Рисунок 1 – Схема модификации 5-гидразинотетразола ацетальными альдегидами

Таблица 2 – Синтезированные азометиновые производные 5-гидразинотетразола

Соединения 3	R	Выход с ацеталем	Выход с альдегидом
а	CH <sub>3</sub>	73,8	51,2
б	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	75,6	50,8
в	i-Pr	81,2	54,9
г	BrCH <sub>2</sub>	81,4	53,6
д	N <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	91,6	45,1
е	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	56,7	25,1
ж	NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	82,8	55,2
з	N <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	79,6	34,9
и	CH <sub>2</sub> =CH	80,9	28,7
к	CH≡C	82,4	34,8
л		81,3	78,9
м		73,7	68,9

Полученные 5-тетразолилгидразоны (Зам) представляют собой кристаллические вещества, устойчивые при нормальных условиях. Анализ значений химических сдвигов протонов азометиновых групп, находящихся в интервале от 7,38 до 7,73 м.д, показал, что они являются *E*-изомерами соответствующих тетразолилгидразонов. Это согласуется с литературными данными по термодинамической устойчивости изомеров гидразонов [10].

Наряду с основными свойствами 5-ГТ и его производных, обусловленными наличием в его структуре гидразиногруппы, эти соеди-

нения обладают кислотностью: благодаря подвижности NH-протона тетразольного цикла они способны образовывать устойчивые соли с азотсодержащими основаниями.

Используя кислотные свойства, нам удалось синтезировать и охарактеризовать не описанные ранее ионные соединения (рисунок 2). В качестве оснований в синтезе приведенных на рисунке солей использовали диэтилацеталь аминокетальдегида, бис-(2,2-диэтоксиэтиламин) и 1,3,5-трис-(2,2-диэтоксиэтил)-[1,3,5]гексагидротриазин.

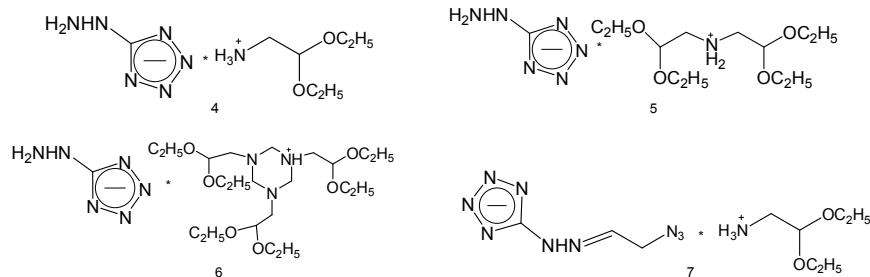


Рисунок 2 – Ионные соединения на основе 5-гидразинотетразола

Получение солей осуществляли суспендированием 5-ГТ или его производного (Зд) с ацеталем в воде или метаноле. Реакционную массу перемешивали до достижения полной гомогенности при температуре 40-45 °С, растворитель отгоняли, остаток растирали с бензолом. Соли **4** и **7** являются кристаллическими соединениями, соли **5** и **6** – вязкие жидкости, с большим содержанием эфирных групп, растворимые как в полярных, так и неполярных растворителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-9600 в таблетках KBr. Элементный анализ осуществляли на СН-анализаторе «Carlo Erba» модель 1106. Данные элементного анализа всех синтезированных соединений соответствуют расчетным с допустимой погрешностью. ЯМР-спектры регистрировали на приборе Bruker AM-400 [рабочие частоты 400,13 (<sup>1</sup>H) и 100,78 МГц (<sup>13</sup>C)], в растворах ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Shimadzu LCMS-8030 (режим съемки

## МОДИФИКАЦИЯ 5-ГИДРАЗИНОТЕТРАЗОЛА АЦЕТАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

ESI). Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Alufol.

### Общая методика получения соединений (3 а-м):

В коническую колбу вместимостью 100 мл помещают 1,0 г (10,0 ммоль) 5-гидразинотетразола, 30 мл воды и 2,0 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную массу нагревают при перемешивании до 45-50 °С и добавляют 15,0 ммоль соответствующего ацетала, перемешивают 1 час и охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат.

### Методика получения соединений (4-7)

Суспендируют 1,0 г (10,0 ммоль) 5-гидразинотетразола в 30 мл воды или метанола. При перемешивании добавляют 11,0 ммоль соответствующего ацетала и перемешивают при температуре 40-45 °С в течение 30 минут. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растирают с бензолом (5,6) и вакуумируют. В случае кристаллических соединений (4,7) остаток промывают эфиром (4), этанолом (7), осадок отфильтровывают.

### ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**N-(Этилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3а).**  $T_{пл}=182-184$  °С (разл.).  $R_f=0,67$  ( $CHCl_3$ -MeOH 1:1). ИКС: 3027 (NH); 2953 (CH); 1660 (C=N); 1106, 1087, 1051 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 1,89 д (3H,  $H^{2/}$ ); 7,56 т (1H,  $H^{1/}$ ); 7,85 с (1H, NH-N); 11,33 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 17,01 ( $C^{2/}$ ); 140,16 ( $C^{1/}$ ); 156,12 (C-тетразол). Масс-спектр m/z: 127 [M+H] $^+$ .

**N-(Пропилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3б).**  $T_{пл}=168-169$  °С (разл.).  $R_f=0,73$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3031 (NH); 2949 (CH); 1668 (C=N); 1105, 1085, 1051 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 1,82 т (3H,  $H^{3/}$ ); 2,79 м (2H,  $H^{2/}$ ); 7,55 т (1H,  $H^{1/}$ ); 7,83 с (1H, NH-N); 11,29 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 11,64 ( $C^{3/}$ ); 29,12 ( $C^{2/}$ ); 152,16 ( $C^5$ ); 154,15 ( $C^{1/}$ ). Масс-спектр m/z: 141 [M+H] $^+$ .

**N-(Изобутилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3в).**  $T_{пл}=179-180$  °С (разл.).  $R_f=0,69$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3034 (NH); 2954 (CH); 1665 (C=N); 1106, 1087, 1051 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 1,16 д (6H,  $H^{3/}$ ); 2,55 м (1H,  $H^{2/}$ ); 7,48 д (1H,  $H^{1/}$ ); 7,88 с (1H, NH-N); 11,25 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 19,47

( $C^{2/}$ ); 31,24 ( $C^{3/}$ ); 152,28 (C-тетразол); 155,02 ( $C^{1/}$ ). Масс-спектр m/z: 155 [M+H] $^+$ .

**N-(Бромэтилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3г).**  $T_{пл}=224-226$  °С (разл.).  $R_f=0,38$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3187 (NH); 2890 (CH); 1630 (C=N); 1135, 1099, 1050 (цикл); 689 (C-Br). Спектр ЯМР  $^1H$ : 4,29 д (2H,  $H^{2/}$ ); 7,44 т (1H,  $H^{1/}$ ); 7,85 с (1H, NH-N); 11,49 с (1H, NH цикл). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 62,14 ( $C^{2/}$ ); 141,71 ( $C^{1/}$ ); 156,82 (C-тетразол). Масс-спектр m/z: 126 [M+H-Br] $^+$ .

**N-(2-Азидоэтилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3д).**  $T_{пл}=279$  °С (разл.).  $R_f=0,38$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3186 (NH); 2891 (CH); 2107 ( $N_3$ ); 1619 (C=N); 1136, 1099, 1051 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 4,08 д (2H,  $H^{2/}$ ); 7,41 т (1H,  $H^{1/}$ ); 7,81 с (1H, NH-N); 11,65 с (1H, NH цикл). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 50,76 ( $C^{2/}$ ); 140,58 ( $C^{1/}$ ); 156,01 (C-тетразол). Масс-спектр m/z: 166 [M-H].

**N-(3-Хлорпропилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3е).**  $T_{пл}=154-155$  °С (разл.).  $R_f=0,47$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3220 (NH); 2835 (CH); 1655 (C=N); 1110, 1066, 1042 (цикл); 612 (C-Cl). Спектр ЯМР  $^1H$ : 2,56 кв (2H,  $H^{2/}$ ); 3,87 т (2H,  $H^{3/}$ ); 7,35 т (1H,  $H^{1/}$ ); 11,28 с (1H, NH-N); 15,67 с (1H, NH-тетразол). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 32,29 ( $C^{2/}$ ); 52,18 ( $C^{3/}$ ); 145,17 ( $C^{1/}$ ); 156,89 (C-тетразол). Масс-спектр m/z: 140 [M-Cl+H] $^+$ .

**N-(3-Нитропропилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3ж).**  $T_{пл}=130-131$  °С (разл.).  $R_f=0,46$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3232 (NH); 2831 (CH); 1655 (C=N); 1531 ( $NO_2$ ); 1110, 1065, 1044 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 2,46 кв (2H,  $H^{2/}$ ); 4,86 т (2H,  $H^{3/}$ ); 7,39 т (1H,  $H^{1/}$ ); 11,45 с (1H, NH-N); 15,29 с (1H, NH-тетразол). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 32,41 ( $C^{2/}$ ); 72,86 ( $C^{3/}$ ); 145,79 ( $C^{1/}$ ); 156,89 (C-тетразол). Масс-спектр m/z: 186 [M+H] $^+$ .

**N-(3-Азидопропилиден)-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3з).**  $T_{пл}=141-142$  °С (разл.).  $R_f=0,41$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3218 (NH); 2834 (CH); 2101 ( $N_3$ ); 1658 (C=N); 1111, 1065, 1042 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 2,52 кв (2H,  $H^{2/}$ ); 3,60 т (2H,  $H^{3/}$ ); 7,37 т (1H,  $H^{1/}$ ); 11,40 с (1H, NH-N); 15,20 с (1H, NH-тетразол). Спектр ЯМР  $^{13}C$ : 31,59 ( $C^{2/}$ ); 47,52 ( $C^{3/}$ ); 144,34 ( $C^{1/}$ ); 156,22 (C-тетразол). Масс-спектр m/z: 180 [M-H].

**N-Аллилиден-N'-(1Н-тетразол-5-ил)-гидразин (3и).**  $T_{пл}=193-194$  °С (разл.).  $R_f=0,40$  ( $CHCl_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3030 (=CH $_2$ ); 2849 (CH); 1655 (C=N); 1623 (C=C); 1149, 1098, 1051 (цикл). Спектр ЯМР  $^1H$ : 5,61 кв (2H,  $H^{3/}$ ); 6,46 м (1H,  $H^{2/}$ ); 7,73 д (1H,  $H^{1/}$ ); 11,63 с (1H, NH-N); 15,37 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР

$^{13}\text{C}$ : 123,34 ( $\text{C}^3$ ); 133,43 ( $\text{C}^2$ ); 145,71 ( $\text{C}^1$ ); 146,84 (С-тетразол). Масс-спектр  $m/z$ : 139  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**N-Пропинилиден-N'-(1H-тетразол-5-ил)-гидразин (3к).**  $T_{\text{пл}}=143\text{ }^\circ\text{C}$  (разл.).  $R_f=0,51$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 5:1). ИКС: 3231 (NH); 3096 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 2931 (CH); 2110 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 1658 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1107, 1035 (цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 3,87 с (1H,  $\text{H}^3$ ); 7,81 с (1H,  $\text{H}^1$ ); 11,41 с (1H, NH-N); 15,39 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 82,11 ( $\text{C}^3$ ); 84,89 ( $\text{C}^2$ ); 148,67 (С-тетразол); 151,54 ( $\text{C}^1$ ). Масс-спектр  $m/z$ : 137  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**3-(1H-Тетразол-5-ил)-гидразоноэтилизоиндол-1,3-дион (3л).**  $T_{\text{пл}}=225-226\text{ }^\circ\text{C}$  (разл.).  $R_f=0,33$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 10:1). ИКС: 3068 (CH-аром.); 2968 (CH); 1767 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1690 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1073; 1055; 1005 (цикл); 720 (бензольное кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 3,87 д (2H,  $\text{H}^2$ ); 7,88 м (4H, аром. H); 7,88 т (1H,  $\text{H}^1$ ); 11,28 с (1H, NH-N); 15,31 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 35,18 ( $\text{C}^2$ ); 123,18 ( $\text{C}^3, \text{C}^6$ ); 132,08 ( $\text{C}^1, \text{C}^2$ ); 134,76 ( $\text{C}^4, \text{C}^5$ ); 145,87 ( $\text{C}^1$ ); 152,31 (С-тетразол); 168,15 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр  $m/z$ : 272  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**3-(1H-Тетразол-5-ил)-гидразонопропилизоиндол-1,3-дион (3м).**  $T_{\text{пл}}=210-212\text{ }^\circ\text{C}$  (разл.).  $R_f=0,39$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 10:1). ИКС: 3072 (CH-аром.); 2987 (CH); 1769 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1691 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1073; 1055; 1007 (цикл); 718 (бензольное кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 2,58 кв (2H,  $\text{H}^2$ ); 3,80 т (2H,  $\text{H}^3$ ); 7,38 т (1H,  $\text{H}^1$ ); 7,83 м (4H, аром. H); 11,33 с (1H, NH-N); 15,12 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 31,14 ( $\text{C}^2$ ); 34,87 ( $\text{C}^3$ ); 123,07 ( $\text{C}^3, \text{C}^6$ ); 131,58 ( $\text{C}^1, \text{C}^2$ ); 134,44 ( $\text{C}^4, \text{C}^5$ ); 144,61 ( $\text{C}^1$ ); 152,16 (С-тетразол); 167,83 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр  $m/z$ : 286  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**5-Гидразинотетразолат диэтилацетата аминокетальдегида (4).**  $T_{\text{пл}}=45-46\text{ }^\circ\text{C}$ . ИКС: 3409 ( $\text{NH}_2$ ); 2973 (CH); 1646 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1156, 1061 (С-О-С); 1105, 1065, 983 (цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,17 т (6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,86 д (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3,48 кв (4H,  $\text{CH}_2$ ); 4,54 т (1H, CH); 6,95 с (2H,  $\text{NH}_2$ ); 8,34 с (3H,  $\text{NH}_3^+$ ); 11,15 с (1H, NH-N); 15,19 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 15,18 ( $\text{CH}_3$ ); 43,14 ( $\text{CH}_2$ ); 63,49 ( $\text{CH}_2$ ); 106,44 (CH); 152,15 (С-тетразол).

**5-гидразинотетразолат бис-(2,2-диэтоксипропиламина) (5).** ИКС: 3302 (NH); 2965 (CH); 1656 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1155, 1065 (С-О-С); 1109, 1058, 979 (цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,12 т (12H,  $\text{CH}_3$ ); 3,88 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 3,52 кв (8H,  $\text{CH}_2$ ); 4,59 т (2H, CH); 11,13 с (1H, NH-N); 15,06 с (1H, NH-цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 15,33 ( $\text{CH}_3$ ); 42,02 ( $\text{CH}_2$ ); 63,91 ( $\text{CH}_2$ ); 105,45 (CH); 152,91 (С-тетразол).

**5-гидразинотетразолат 1,3,5-Трис-(2,2-диэтоксипропил)-[1,3,5] гексагидротриазина**

**(6).** ИКС: 3289 (NH); 2971 (CH); 1649 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1151, 1068 (С-О-С); 1110, 1064, 985 (цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,12 т (18H,  $\text{CH}_3$ ); 3,61 д (6H,  $\text{CH}_2$ ); 3,91 кв (12H,  $\text{CH}_2$ ); 4,09 с (6H,  $\text{CH}_2$ -триазин); 4,43 т (3H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 15,28 ( $\text{CH}_3$ ); 44,57 ( $\text{CH}_2$ ); 63,41 ( $\text{CH}_2$ ); 73,48 (С-триазин); 106,15 (CH); 152,87 (С-тетразол).

**Соль N-(2-Азидоэтилиден)-N'-(1H-тетразол-5-ил)-гидразина с диэтилацетатом аминокетальдегида (7).** Выход 76,0%.  $T_{\text{пл}}=282-283\text{ }^\circ\text{C}$  (разл.). ИКС: 3187 (NH); 2979 (CH); 2116 ( $\text{N}_3$ ); 1631 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1106, 1055 (С-О-С); 1112, 996 (цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 1,16 т (6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,48 кв (4H,  $\text{CH}_2$ ); 3,59 д (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4,08 д (2H,  $\text{H}^2$ ); 4,44 т (1H, CH); 7,41 т (1H,  $\text{H}^1$ ); 8,24 с (1H, NH-N); 8,45 с (3H,  $\text{NH}_3^+$ ). 11,79 с (1H, NH цикл). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 14,98 ( $\text{CH}_3$ ); 46,12 ( $\text{CH}_2$ ); 52,04 ( $\text{C}^2$ ); 63,98 ( $\text{CH}_2$ ); 106,22 (CH); 143,98 ( $\text{C}^1$ ); 155,71 (С-тетразол).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Habu T., Mil N., Kuge K., Manto H. // *J. Imaging Sci.* 1991. V. 35. P. 202.
2. Herr R.J. // *Bioorg. Med. Chem.* 2002. V. 10. P. 3379.
3. Beaucage S.L., Iyer R.P. // *Tetrahedron.* 1992. V. 48. P. 2223.
4. Чибисов К.В. *Фотографическое проявление*. – М.: Наука, 1989.
5. Ostrovskii V.A., Koldobskii G.I., Trifonov R.E. // *Tetrazoles*. In: *Comprehensive heterocyclic chemistry III.*, Katritzky A.R., Ramsden C.A., Scriven E.F., Taylor J.K. Eds.; Elsevier: Oxford. 2008. V. 6. P. 257–424.
6. Galves-Ruiz J.C., Holl G., Karaghiosoff K., Klapotke T.M. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 4237–4253.
7. Сысоев А.В., Мороженко Ю.В., Попок Н.И. // *Ползуновский вестник*. 2011. № 4-1. С. 58–64.
8. Шереметев А.Б., Палысаева Н.В. // *Изв. АН, сер. Хим.* 2012. № 61 (1). С. 119–128.
9. Shchipanov V. P., Zabolotskaya A. I. // *Chemistry of heterocyclic compounds*. 1975. V. 6. P. 746–750.
10. Khranchikhin A.V., Ostrovskii V.A. // *J. Gen. Chem.* 1991. V. 7. P. 1617–1623.

**Сысоев Александр Владимирович**, аспирант кафедры биотехнологии Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». E-mail: avs\_tur1987@mail.ru. (3854) 43-53-01, 659305 ул. Трофимова 27.

**Мороженко Юрий Васильевич**, к.х.н., профессор кафедры биотехнологии Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» E-mail: uv.@bti.secna.ru (3854) 43-53-01; 659305, Бийск, ул. Трофимова 27.