

П. Н. Гапоник, С. В. Войтехович, О. А. Ивашкевич,
А. С. Ляхов, А. А. Говорова

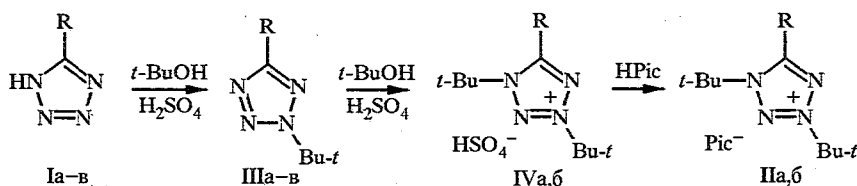
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИКРАТОВ АЛКИЛ- И ФЕНИЛТЕТРАЗОЛИЯ

Кватернизацией С- и N-монозамещенных тетразолов диметилсульфатом и системой *t*-BuOH/H₂SO₄ с последующим осаждением образующихся катионов пикриновой кислотой синтезирован ряд пикратов тетразолия. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа изучена их термическая стабильность. Проведено рентгеноструктурное исследование пикрата 1,3-ди-*трет*-бутил-5-метилтетразолия.

Соли тетразолия находят практическое применение в различных областях техники, сельском хозяйстве, медицине, химическом анализе, перспективны в качестве катализаторов межфазного переноса [1] и интермедиатов в органическом синтезе [2—10]. При этом наиболее изученными являются соли тетразолия с анионами неорганических кислот (галогениды, перхлораты, тетрафторбораты, фторсульфонаты и т. д.) [4—16]. Среди солей с анионами органических кислот известны, в основном, бензол- и толуолсульфонаты, тетрафенилбораты [17, 18]. В то же время исследование путей синтеза и свойств тетразолиевых солей с органическими анионами может дать много ценной информации научного и практического характера.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны пикраты тетразолия, представляющие интерес как компоненты энергетических конденсированных систем различного назначения [19]. Из указанного ряда соединений достаточно подробно описан лишь пикрат 2,3,5-трифенилтетразолия [20], имеются сведения о расщеплении пикрата 1,4-диметилтетразолия аминами [21], однако какие-либо количественные данные как по свойствам субстрата, так и продуктам разложения не приведены.

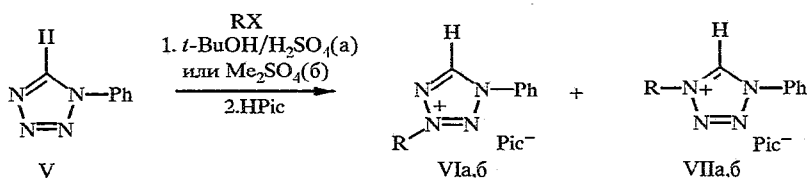
В данной работе кватернизация С- и N-монозамещенных тетразолов осуществлялась действием диметилсульфата или в системе *t*-BuOH/H₂SO₄. Указанная система впервые успешно использована в такого рода реакциях и, как показано ниже, имеет некоторые преимущества по сравнению с *t*-BuOH/HBF₄ [16]. Кроме того, исследование практически не изученных до настоящего времени реакций кватернизации N-незамещенных тетразолов [22, 23] представляет интерес как для выяснения их синтетических возможностей, так и для более глубокого понимания влияния строения субстрата на селективность процесса алкилирования. Ключевой проблемой при кватернизации тетразолов является региоселективность процесса, связанная с амбидентным характером тетразольного цикла. Лишь в случае алкилирования 2-моно- и 2,5-дизамещенных тетразолов, а также *трет*-бутилирования 1,5-дизамещенных тетразолов происходит образование индивидуальных солей тетразолия [1, 16]. Использование системы *t*-BuOH/H₂SO₄ позволило селективно получить некоторые соли тетразолия. Так, исходя из тетразола Ia и 5-метилтетразола Ib получены индивидуальные пикраты 1,3-ди-*трет*-бутилтетразолия IIa и 1,3-ди-*трет*-бутил-5-метилтетразолия IIб. Механизм данной реакции, по-видимому, включает региоселективное N₂-алкилирование исходных тетразолов I *трет*-бутанолом [24] с последующей кватернизацией образующихся 2-*трет*-бутилтетразолов IIIa,б, превращающихся при этом в кислые сульфаты IV.



I-IV a R = H, б R = Me; в R = Ph, Pic = 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂O

Попытки получить подобным образом пикрат 1,3-ди-*tert*-бутил-5-фенилтетразолия (IIв) из тетразола Iв оказались безуспешными, что объясняется, вероятно, стерическими затруднениями кватернизации промежуточного 2-*tert*-бутил-5-фенилтетразола (IIIв), который был выделен из реакционной смеси (выход 85%) и идентифицирован согласно [24]. Аналогичный фактор приводит к снижению выхода солей при переходе от тетразола Ia к Ib.

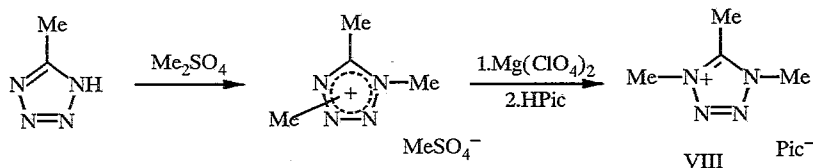
Пикраты фенилтетразолия получены кватернизацией 1-фенилтетразола (V) по схеме:



VI, VII a R = *t*-Bu, X = OH; б R = Me, X = OSO₂OMe

В этом случае при использовании системы *t*-BuOH/H₂SO₄ соотношение изомеров в смеси, оцененное по интенсивности сигналов протонов у циклического атома углерода в спектрах ПМР, а также их выход очень близки к ранее полученным при *tert*-бутировании системой *t*-BuOH/HBF₄ [16].

Результаты фракционного осаждения пикратов из реакционной смеси свидетельствуют о большей растворимости 1,3-изомеров VI по сравнению с 1,4-изомерами VII, что в общем характерно и для других солей тетразолия [16]. Однако выделить индивидуальную соль удалось лишь в случае пикрата 1-фенил-4-метилтетразолия (VIIб). В то же время, используя различную растворимость изомерных пикратов и перхлоратов, удалось получить индивидуальный пикрат 1,4,5-триметилтетразолия (VIII) по схеме:



Синтезированные пикраты представляют собой желтые кристаллические вещества (спектральные и термоаналитические характеристики приведены в табл. 1), не чувствительные к удару и трению, безопасные при работе с ними. Все это относится и к практически не изученному пикрату 2,3,5-трифенилтетразолия (IX) [20], полученному нами для сравнительного исследования с выходом 90% взаимодействием хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия и пикриновой кислоты в воде.

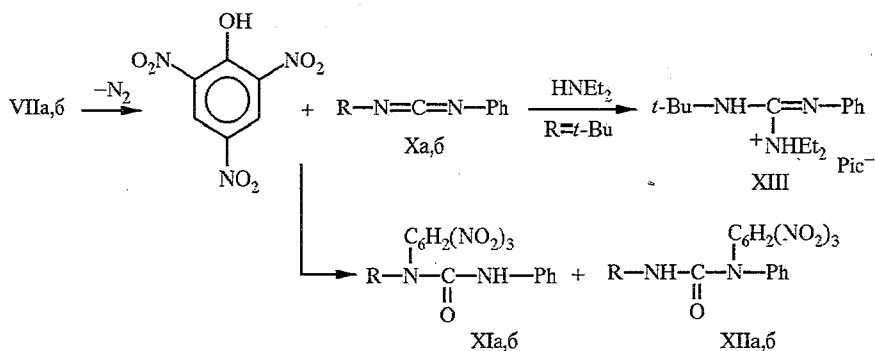
Физико-химические свойства синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	T _{пл.} , °C	Спектр ПМР, м. д.			Основные термоаналитические характеристики							
			растворитель	катион	анион	эффект	$ \Delta H $, дж/г	T _н ^{*2}	T _м ^{*3}	потеря массы, %			
IIa	C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₇	112...114	CD ₃ CN	1,78 (9H, с, 3-CH ₃)	8,61 (2H, с, H _{аром})	эндо	232	132	135	47			
				1,82 (9H, с, 3-CH ₃)		эндо	47						
				9,59 (1H, с, HC _{цикл})		экзо	607				195	273	53
IIб	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₇	разл. > 101	CD ₃ CN	1,76 (9H, с, 3-CH ₃)	8,61 (2H, с, H _{аром})	эндо	427	101	105	49			
				1,78 (9H, с, 3-CH ₃)		экзо	86				253	260	51
				2,83 (3H, с, H ₃ C-C _{цикл})									
VIIб	C ₁₄ H ₁₁ N ₇ O ₇	разл. > 100	(CD ₃) ₂ CO	4,85 (3H, с, CH ₃)	8,90 (2H, с, H _{аром})	экзо	483	100	109	12			
				7,90...8,40 (5H, с, H _{аром})		экзо	857				190	258	88
				12,25 (1H, с, HC _{цикл})									
VIII	C ₁₀ H ₁₁ N ₇ O ₇	164...166	CD ₃ CN	2,75 (3H, с, CH ₃)	8,60 (2H, с, H _{аром})	эндо	80	215	274	67			
				4,16 (6H, с, 2-CH ₃)		экзо	2026						
IX	C ₂₅ H ₁₇ N ₇ O ₇	187...188*	(CD ₃) ₂ CO	7,70...7,91 (2H, м, H _{аром})	8,56 (2H, с, H _{аром})	экзо	1107	225	290	45			
				7,91...8,08 (4H, м, H _{аром})		экзо	4050				520	554	55
				8,25...8,35 (9H, м, H _{аром})									

* T_{пл} 186...188 (С [20]).*² T_н — температура начала разложения, °C.*³ T_м — температура максимального тепловыделения или теплопоглощения, °C.

В спектрах ПМР полученных пикратов 5-незамещенных тетразолиев VIIa,б наблюдается существенный сдвиг сигнала протона у атома углерода цикла в слабое поле по сравнению с исходными тетразолами и близкими по структуре солями тетразолия с другими анионами. Так, химический сдвиг этого протона для соли VIIб составляет 12,25 м. д. (растворитель—ацетон-D₆, концентрация 1 мол. %), в то время как для тетразола V — 9,67 м. д., для тетрафторбората 1-фенил-4-этилтетразолия — 11,30 м. д. в аналогичных условиях [25]. Высокая подвижность атома водорода тетразолиевого цикла пикрата VIIб приводит к полному его разложению уже при контакте с водой в течение 24 ч. Пикрат-анион и вода, очевидно, аналогично основаниям [13, 26], отщепляют протон от атома С(5), что приводит к фрагментации тетразольного цикла на молекулярный азот и метилфенилкарбодиимид (Xб). Дальнейшее присоединение пикриновой кислоты к карбодиимиду теоретически может привести к двум изомерным тризамещенным мочевинам XIб и XIIб. Однако практически выделен только один продукт. Реакции, подобные последней, достаточно хорошо изучены лишь на примере симметричных карбодиимидов [27, 28], и имеющиеся данные не позволяют однозначно идентифицировать структуру продукта. С учетом стерических препятствий можно предположить, что полученному соединению, вероятнее всего, соответствует структура XIб.

В случае соли VIIa лишь 10% от ее исходного количества разлагается по указанному пути, что подтверждается наличием в спектре ПМР (CD₃CN) продуктов реакции с водой синглетов *трет*-бутильных групп (1,25 и 1,38 м. д.) и мультиплетов фенильных групп (7,00...7,30 м. д.), принадлежащих, вероятно, соединениям XIa и XIIa. Более высокая устойчивость соли VIIa объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями отрыву протона от атома С(5) за счет наличия в соседних положениях столь объемных групп, как *трет*-бутильная и фенильная. Однако сильное основание — диэтиламин — расщепляет соль VIIa, приводя к пикрату замещенного гуанидина XIII, образование которого можно объяснить исходя из данных о фрагментации тетразольного цикла [13, 26] и сведений о способности карбодиимидов к присоединению аминов [27, 28].

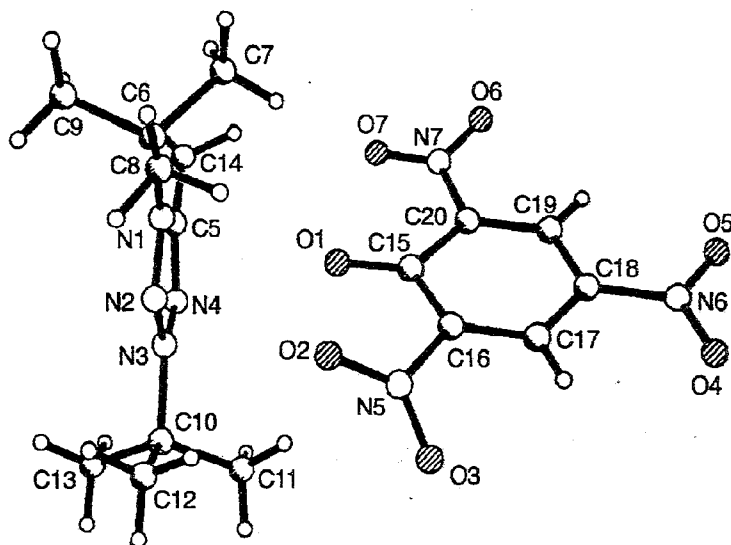


X–XII a R = *t*-Bu, б R = Me

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и комплексного термического анализа нами изучена термостабильность синтезированных солей. Основные термоаналитические характеристики процессов их разложения приведены в табл. 1. Результаты исследований свидетельствуют о том, что термостабильность изученных солей тетразолия существенно зависит от природы заместителей и их положения в гетероцикле. Оказалось, что наиболее стабильными в исследованном ряду являются пикраты тризамещенных тетразолиев VIII и IX, интенсивное разложение которых начинается при 215...225 °С. Характер разложения соли IX существенно не отличается от термического поведения аналогичных галогенидов [29].

Наличие протона в положении С(5) значительно снижает термостабильность соли VIIIб, что, по-видимому, связано с легкостью отрыва этого протона из указанного положения за счет нуклеофильных свойств пикрат-аниона.

Для установления особенностей строения пикратов тетразолия выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла соли IIб. На рисунке представлено взаимное расположение и конформации ионов в структуре. Тетразольный цикл — плоский, максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости этого цикла не превышает 0,004 Å. Заместители также лежат в плоскости цикла: максимальное отклонение не более 0,03 Å. Заметим, что рентгеноструктурные данные имеются только для двух 1,3,5-тризамещенных солей тетразолия — хлорида 1,3-дифенил-5-(1,5-дифенил-3-формазанил)тетразолия (XIV) [30] и перхлората 1-фенил-3-метил-5-(*n*-хлорфенил)тетразолия (XV) [8]. Несмотря на существенные различия в природе заместителей этих соединений, длины связей тетразольного цикла С(5)—N(1), С(5)—N(4), N(1)—N(2) и N(3)—N(4) и валентные углы соединений IIб (табл.2, 3) и XV [8] практически одинаковы и лишь немногим отличаются от них длины связей С(5)—N(1) (1,362 Å), С(5)—N(4) (1,325 Å) и N(1)—N(2) (1,332 Å) в соединении XIV [30]. Самой короткой связью в циклах катионов солей IIб, XIV и XV является N(2)—N(3), что подтверждает сделанный ранее [16, 18] для некоторых солей 1,3,5-тетразолия вывод о несовпадении центров кватернизации и локализации положительного заряда в цикле, а также наличии существенного сопряжения в его фрагменте N(1)—N(2)=N(3). Хорошо соответствуют этому и рассчитанные методом AM-1 по экспериментальной геометрии значения π -порядков связей N(1)—N(2) и N(2)=N(3), равные 0,28 и 0,55 соответственно.



Взаимное расположение и конформации ионов в структуре соединения II

Длины связей и валентные углы в пикрат-ионе соли IIб обычные (ср. [31]). Угол между плоскостями бензольного и тетразольного циклов составляет 89,49(7)°, что исключает, согласно [31], дополнительное π -связывание этих ароматических систем. Расстояния между атомом кислорода O(1) группы С—О пикрат-аниона и атомами тетразольного цикла в пределах 2,934...3,161 Å, что значительно короче, чем соответствующие расстояния между хлорид-анионом и атомами гетероцикла в катионе соли XIV (3,413...3,702 Å). Самое короткое расстояние N(1)—O(1) (2,93 Å) близко расстояниям N—O в пикратах ароматических аминов (2,67...2,88 Å) [31]. Вторым по длине является расстояние С(5)—O(1), равное 3,009 Å, что

Координаты (в долях ячейки, $\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре соединения Пб

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
N(1)	2907(2)	5677(2)	2531(1)	49(1)
N(2)	3679(2)	6458(2)	1831(2)	52(1)
N(3)	4350(2)	7052(2)	2473(2)	52(1)
N(4)	4084(2)	6700(2)	3559(2)	59(1)
C(5)	3164(2)	5818(2)	3591(2)	53(1)
C(6)	1975(3)	4793(3)	2062(2)	70(1)
C(7)	492(3)	4948(4)	2758(4)	112(1)
C(8)	1829(6)	5327(4)	855(3)	128(2)
C(9)	2778(4)	3263(3)	2143(3)	94(1)
C(10)	5360(3)	8064(3)	2028(3)	72(1)
C(11)	4718(4)	9464(3)	2494(4)	120(2)
C(12)	5403(4)	8176(5)	762(3)	120(1)
C(13)	6861(3)	7430(4)	2387(4)	108(1)
C(14)	2575(3)	5121(3)	4645(2)	79(1)
C(15)	-4(3)	10553(3)	7118(3)	78(1)
C(16)	148(3)	9502(3)	8045(2)	66(1)
C(17)	1220(3)	8324(2)	8072(2)	63(1)
C(18)	2280(3)	8118(2)	7172(2)	62(1)
C(19)	2272(3)	9083(3)	6257(2)	67(1)
C(20)	1184(3)	10258(3)	6236(2)	71(1)
N(5)	-926(3)	9647(4)	9040(3)	92(1)
N(6)	3413(3)	6887(3)	7205(3)	89(1)
N(7)	1256(4)	11253(3)	5258(3)	103(1)
O(1)	-1025(3)	11573(3)	7074(3)	135(1)
O(2)	-1512(3)	10830(4)	9279(3)	148(1)
O(3)	-1143(3)	8579(4)	9601(3)	137(1)
O(4)	3408(4)	6033(3)	8018(3)	138(1)
O(5)	4371(3)	6745(3)	6419(2)	121(1)
O(6)	2284(8)	11125(5)	4626(4)	285(4)
O(7)	378(6)	12215(5)	5101(4)	215(2)

косвенно указывает на наличие положительного заряда на атоме углерода тетразольного цикла. Связь С—О в пикрат-анионе (1,234 Å) соли Пб короче, чем в пикриновой кислоте (1,335 Å), и соответствует длинам связей в пикратах ароматических аминов (1,229...1,259 Å) [31]. По-видимому, такая ион-парная структура пикратов тетразолия с локализацией аниона вблизи атома С(5) способствует наблюдаемой в спектрах ПМР высокой подвижности атома водорода у атома углерода цикла и отмеченной выше гидролитической и термической нестабильности пикратов 5-незамещенных тетразолиев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные тетразол [32], 5-метил- и 5-фенилтетразол [33], 1-фенилтетразол [34] синтезированы по известным методикам. Спектры ПМР сняты на спектрометре Tesla BS-567 (100 МГц). Индивидуальность соединений показана методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. ИК спектры (в вазелиновом масле) сняты на приборе Spersord IR-75. Термолиз синтезированных солей исследован с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (прибор

Длины связей и валентные углы в катионе соединения Пб

Связь	$d, \text{Å}$	Валентный угол	$\omega, \text{град.}$
N(1)—N(2)	1,320(2)	N(2)—N(1)—C(5)	109,2(2)
N(1)—C(5)	1,353(3)	N(2)—N(1)—C(6)	118,9(2)
N(1)—C(6)	1,514(3)	C(5)—N(1)—C(6)	131,9(2)
N(2)—N(3)	1,287(3)	N(3)—N(2)—N(1)	104,0(2)
N(3)—N(4)	1,328(3)	N(2)—N(3)—N(4)	114,8(2)
N(3)—C(10)	1,504(3)	N(2)—N(3)—C(10)	122,6(2)
N(4)—C(5)	1,314(3)	N(4)—N(3)—C(10)	122,6(2)
C(5)—C(14)	1,478(3)	C(5)—N(4)—N(3)	103,6(2)
C(6)—C(8)	1,512(4)	N(4)—C(5)—N(1)	108,5(2)
C(6)—C(7)	1,522(5)	N(4)—C(5)—C(14)	123,0(2)
C(6)—C(9)	1,523(4)	N(1)—C(5)—C(14)	128,5(2)
C(10)—C(11)	1,500(4)	C(8)—C(6)—N(1)	107,5(2)
C(10)—C(12)	1,516(5)	C(8)—C(6)—C(7)	111,7(3)
C(10)—C(13)	1,516(4)	N(1)—C(6)—C(7)	108,7(2)
		C(8)—C(6)—C(9)	110,8(3)
		N(1)—C(6)—C(9)	107,2(2)
		C(7)—C(6)—C(9)	110,8(3)
		C(11)—C(10)—N(3)	107,1(2)
		C(11)—C(10)—C(12)	110,9(3)
		N(3)—C(10)—C(12)	107,2(2)
		C(11)—C(10)—C(13)	113,5(3)
		N(3)—C(10)—C(13)	107,2(2)
		C(12)—C(10)—C(13)	110,6(3)

Mettler TA-3000 с ячейкой DSC-20) и комплексного термического анализа (дериватограф OD 102 системы F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey) при скорости нагрева $5^\circ/\text{мин}$ в атмосфере азота. В опытах на ДСК тигли-держатели капсулировали.

Рентгеноструктурное исследование соединения Пб. Монокристаллы соли II получены кристаллизацией из ацетона при 303 К. Для рентгеноструктурного анализа был отобран кристалл размерами $0,7 \times 0,6 \times 0,4$ мм. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа P1. Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 9,342(2)$; $b = 9,640(2)$; $c = 12,063(3)$ Å; $\alpha = 84,66(2)$; $\beta = 83,19(2)$; $\gamma = 79,02(2)^\circ$; $Z = 2$; $V = 1056,2(4)$ Å³. Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных собран на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$. Структура Пб расшифрована прямым методом. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически. Уточнение проведено полноматричным МНК с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов. Атомы водорода уточнены в рамках модели «наездника». В расчетах использовали 3896 независимых отражений. Расчеты выполнены с помощью программ SHELXS-86 [35] и SHELXL-93 [36] (PC Version) на IBM 486. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов приведены в табл. 2.

Пикраты 1,3-ди-*трет*-бутил-5R-тетразолия (IIa,б). К раствору 0,05 моль тетразола или 5-метилтетразола в 20 мл серной кислоты (70%) приливают 18 мл (0,20 моль) *трет*-бутилового спирта. Смесь выдерживают 72 ч, разбавляют водой до 200 мл и приливают насыщенный водный раствор 11,45 г (0,05 моль) пикриновой кислоты. Полученный раствор оставляют на 7 сут, выпавшие кристаллы отделяют, промывают холодной водой, сушат при 40°C . Выход продукта IIa 62%. Найдено, %: C 43,91; H 5,08; N 23,93. C₁₅H₂₁N₇O₇. Вычислено, %: C 43,80; H 5,15; N 23,83. Выход продукта IIб 10%. Найдено, %: C 45,25; H 5,59; N 23,09. C₁₆H₂₃N₇O₇. Вычислено, %: C 45,18; H 5,45; N 23,05.

Смесь пикратов 1-фенил-3-*трет*-бутил- и 1-фенил-4-*трет*-бутилтетразолия (VIa, VIIa) и ее реакция с триэтиламинем. Смесь 1,46 г (0,01 моль) 1-фенилтетразола, 1,48 г (0,02 моль) *трет*-бутилового спирта и 15 мл серной кислоты (70%) оставляют на 3 сут. Далее смесь разбав-

ляют водой до 70 мл и приливают насыщенный водный раствор 2,29 г (0,01 моль) пикриновой кислоты. Выпавший осадок отделяют, промывают холодной водой, сушат при 40 °С. Выход продукта, представляющего собой смесь VIа и VIIа в соотношении 35 : 65, по данным ПМР, 2,9 г (70%). Спектр ПМР (CD₃CN): VIа — 1,85 (9H, с, 3-CH₃), 7,82...8,00 (5H, м, Наром), 8,66 (2H, с, Наром), 10,07 (1H, с, HC_{цикла}); VIIа — 1,85 (9H, с, 3-CH₃), 7,66...7,82 (5H, м, Наром), 8,66 (2H, с, Наром), 10,98 м. д. (1H, с, HC_{цикла}). Найдено, %: С 47,31; Н 4,08; N 22,89. С₁₇H₁₇N₇O₇. Вычислено, %: С 47,34; Н 3,97; N 22,73.

К раствору 2,1 г (0,005 моль) смеси VIа и VIIа в 50 мл бензола приливают 1 мл (0,0097 моль) диэтиламина, смесь оставляют на 3 ч при ~20 °С, затем бензол удаляют под вакуумом, продукт дважды перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,8 г (выход 50%) пикрата N-метил-N'-диэтил-N''-фенилгуанидина (XIII). Желтые кристаллы. T_{пл} 153...155 °С. ИК спектр: 3215...3410 (NH), 1625 (C=N), 1608 (C=C_{аром}), 1555 (NO₂), 1495 (CH₃), 1410, 1340 (NO₂), 1310, 1290, 1260 (C—N), 1190, 1150, 1075, 1060, 985, 940, 910 (HC_{аром}), 840, 810 (NO₂), 780, 710, 620, 545, 520, 498, 460 см⁻¹. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 1,18 (6H, т, 2-CH₃), 1,50 (9H, с, C₄H₉), 2,85 (2H, уш. с, 2-NH), 3,42 (4H, к, 2-CH₂), 7,16...7,65 (5H, м, Наром), 8,63 м. д. (2H, с, Наром). Найдено, %: С 53,09; Н 5,89; N 17,82. С₂₁H₂₈N₆O₇. Вычислено, %: С 52,94; Н 5,92; N 17,64. Маточный раствор, полученный при перекристаллизации, содержит, по данным ПМР, смесь пикратов VIа и XIII.

Пикрат 1-фенил-4-метилтетразолия (VIIб) и расщепление его под действием воды. Раствор 9,3 г (0,064 моль) 1-фенилтетразоля в 24,1 г (0,19 моль) диметилсульфата выдерживают 72 ч при ~20 °С. Полученную белую кристаллическую массу растворяют в 100 мл воды и после отделения органического слоя к раствору приливают насыщенный водный раствор 9,4 г (0,041 моль) пикриновой кислоты. Выпавший осадок отделяют, промывают холодной водой, сушат при 40 °С. Получают 8,25 г (53%) смеси пикратов VIб и VIIб (соотношение изомеров 4 : 96). Спектры ПМР (ацетон-D₆): VIб — 5,15 (3H, с, CH₃), 7,88...8,35 (5H, м, аром.), 8,90 (2H, с, Наром), 11,09 (1H, с, HC_{цикла}); VIIб (см. табл. 1). При постепенном добавлении пикриновой кислоты на ранней стадии из раствора выделяется индивидуальный пикрат VIIб. Выход 3,70 г (15%). Найдено, %: С 43,31; Н 2,78; N 25,08. С₁₄H₁₁N₇O₇. Вычислено, %: С 43,20; Н 2,85; N 25,19.

Смесь 2 г (0,0051 моль) соли VIIб и 20 мл воды перемешивают 24 ч при комнатной температуре, фильтруют, осадок отделяют и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,73 г (40%) N-метил-N-(2,4,6-тринитрофенил)-N'-фенилмочевины (XIб). Желтые кристаллы. T_{разл} 170 °С. ИК спектр: 3430 (NH), 1690 (C=O), 1650, 1601 (C=C_{аром}), 1540, 1501 (NO₂), 1490 (CH₃), 1410 (C=C_{аром}), 1345 (NO₂), 1300, 1245 (C—N), 1160, 1100, 1080, 940, 925, 900 (HC_{аром}), 830, 800 (NO₂), 760, 700, 665, 650, 605, 540, 515, 490, 460 см⁻¹. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 2,75 (3H, с, CH₃), 2,94 (1H, уш. с, NH), 7,26...7,40 (5H, м, Наром), 8,93 м. д. (2H, с, Наром). Найдено, %: С 46,66; Н 3,01; N 19,50. С₁₄H₁₁N₅O₇. Вычислено, %: С 46,55; Н 3,07; N 19,38.

Пикрат 1,4,5-триметилтетразолия (VIII). Раствор 8,4 г (0,1 моль) 5-метилтетразоля в 37,8 г (0,03 моль) диметилсульфата выдерживают 2 ч на кипящей водяной бане, охлаждают, избыток диметилсульфата экстрагируют диэтиловым эфиром (3 × 15 мл), остаток сушат в вакууме. Полученное масло растворяют в 30 мл воды, добавляют 7,2 г (0,032 моль) перхлората магния, охлаждают до 5 °С, отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают 10 мл ледяной воды. Полученные 8,4 г (0,04 моль) перхлората 1,4,5-триметилтетразолия растворяют в 50 мл воды, приливают насыщенный водный раствор 9,2 г (0,04 моль) пикриновой кислоты. Раствор упаривают до 80 мл и охлаждают до 5 °С. Осадок отделяют, промывают холодной водой, сушат при 50 °С. Выход 12 г (35%). Найдено, %: С 35,31; Н 3,18; N 28,63. С₁₀H₁₁N₇O₇. Вычислено, %: С 35,20; Н 3,25; N 28,73.

Пикрат 2,3,5-трифенилтетразолия (IX). К раствору 3,35 г (0,01 моль) хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия в 20 мл воды приливают раствор 2,29 г (0,01 моль) пикриновой кислоты в минимальном количестве горячей воды (~60 °С). Раствор охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отделяют, промывают холодной водой, сушат при 50 °С и перекристаллизовывают из ацетона. Выход 4,74 г (90%). Найдено, %: С 56,99; Н 3,12; N 18,53. С₂₅H₁₇N₇O₇. Вычислено, %: С 56,93; Н 3,25; N 18,59.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую помощь в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (проект 96-07-89187) при анализе результатов, полученных в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Живич А. Б., Колдобский Г. И., Островский В. А. // ХГС. — 1990. — № 12. — С. 1587.
2. Бельный Л. И., Чувылкин Н. Д. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1535.
3. Quast H., Hergenrother T. // Liebigs Ann. Chem. — 1992. — N6. — S. 581.
4. Quast H., Bieber L., Meichsner G. // Liebigs Ann. Chem. — 1987. — N5. — S. 469.
5. Lowack R. H., Weiss R. // Angew. Chem. — 1991. — Bd 106. — S. 1183.
6. Швайка О. П., Коротких Н. И., Асланов А. Ф. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1155.
7. Araki S., Wanibe Y., Uno F., Morikana A., Yamamoto K., Chiba K., Butsugan Y. // Chem. Ber. — 1993. — Bd 126. — S. 1149.
8. Butler R. N., Duffy J. P., Nibhradaigh E. P., McArdile P., Cunningham D. // J. Chem. Res. Synop. — 1994. — N 6. — P. 216.
9. Koren A. O., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Kovalyova T. B. // Mendeleev Commun. — 1995. — N1. — P. 10.
10. Moderhack D., Bode D.-O., Schomburg D. // Chem. Ber. — 1993. — Bd 126. — S. 129.
11. Moderhack D., Lembecke A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1979. — P. 376.
12. Carbohy B., Carrie R. // Tetrahedron. — 1984. — Vol. 40. — P. 4115.
13. Zimmerman O. M., Olofson R. A. // Tetrah. Lett. — 1970. — N 39. — P. 3453.
14. Messmer A., Hajos G., Juhasz-Riedl Z., Sohar P. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 973.
15. Fischer G. W. // J. prakt. Chem. — 1989. — Bd 331. — S. 885.
16. Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Андреева Т. Н., Маруда И. И. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 913.
17. Konnecke A., Lippmann E. // Z. Chem. — 1977. — Bd 17. — S. 262.
18. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Naumenko V. N., Kovalyova T. B., Andreeva T. N., Koren A. O. // Spectrochim. acta. — 1993. — Vol. 49A. — P. 135.
19. Информация о материалах Международного симпозиума по конверсии энергетических конденсированных систем // Изв. РАН. Сер. хим. — 1995. — № 8. — С. 1454.
20. Jersel D., Fischer H. // Liebigs Ann. Chem. — 1949. — Bd 563. — S. 200.
21. Norris N. P., Henry R. A. // Tetrah. Lett. — 1965. — № 17. — P. 1213.
22. Isida T., Kosima S., Fujimori Sh., Sisido K. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1972. — Vol. 45. — P. 1471.
23. Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В. // ДАН Беларуси. — 1997. — Т. 41. — С. 66.
24. Корень А. О., Гапоник П. Н. // ХГС. — 1990. — № 12. — С. 1643.
25. Konnecke A., Lippmann E., Kleinpeter E. // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P. 1399.
26. Olofson R. A., Thompson W. R., Henry R. A., Michelman J. S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86. — P. 1865.
27. Mikolajczyk M., Kielbasinski P. // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 37. — P. 233.
28. Wagner K., Findeisen K., Schafer W., Werner D. // Angew. Chem. — 1981. — Bd 93. — S. 855.
29. Живич А. Б., Мызников Ю. Е., Колдобский Г. И., Островский В. А. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58. — С. 1906.
30. Neugebaer F. A., Fischer H., Krieger C. // Chem. Ber. — 1979. — Bd 112. — S. 2369.
31. Takayanagi H., Kai T., Yamaguchi S., Takeda K., Goto M. // Chem. Pharm. Bull. — 1996. — Vol. 44. — P. 2199.
32. Гапоник П. Н., Каравай В. П. // Вестник БГУ. Сер. 2. — 1980. — № 1. — С. 51.
33. Finnegan W. G., Henry R. A., Lofquist R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — Vol. 80. — P. 3908.
34. Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В. // ХГС. — 1985. — № 11. — С. 1521.
35. Sheldrick G. M. SHELXS-86. Program for Crystal Structure Solution. — Gottingen, 1986.
36. Sheldrick G. M. SHELXL-93. Program for Crystal Structure Refinement. — Gottingen, 1993.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Белорусского
государственного университета, Минск 220080

Поступило в редакцию 16.07.97
После переработки 19.01.98