

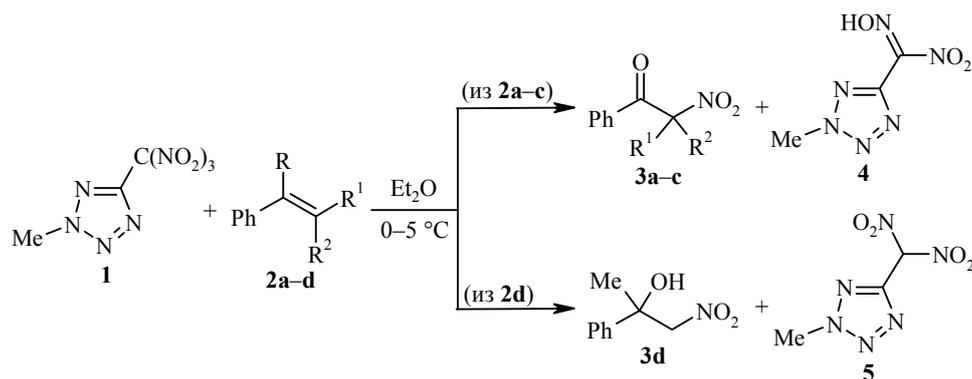
## НИТРОВАНИЕ СТИРОЛОВ 2-МЕТИЛ-5-ТРИНИТРОМЕТИЛТЕТРАЗОЛОМ

**Ключевые слова:** 2-метил-5-динитрометилтетразол, 2-метил-5-тринитрометилтетразол,  $\alpha$ -нитрокетон, нитрометаноксим, нитроспирт, стирол.

Сведения о способах синтеза, химических свойствах и практической значимости тетразолов отражены в статьях [1, 2] и достаточно подробно представлены в ряде обзоров [3–5]. В то же время химические превращения 5-тринитрометилтетразолов исследованы в недостаточной степени. Известно только, что 5-тринитрометил-1*H*-тетразол денитруется в присутствии щелочного раствора гидросиламина с образованием калиевой соли 5-динитрометилтетразола, а его реакция с диазометаном, взятом в избытке, завершается образованием смеси изомерных 5-(1-метилтетразолил)- и 5-(2-метилтетразолил)тринитрометанов [6].

Нами установлено, что 2-метил-5-тринитрометилтетразол (**1**) в реакции со стиrolами **2a–d** выступает в качестве нитрующего агента. Реакция тетразола **1** с этенами **2a–d** в нейтральной среде сопровождается денитрацией соединения **1** и приводит к образованию  $\alpha$ -нитрокетонов **3a–c** из алкенов **2a–c** или 1-метил-2-нитро-1-фенил-1-этанола (**3d**) из алкена **2d**. Кроме того, с невысокими выходами выделены продукты деструкции соединения **1** – нитрометаноксим **4** (в реакциях с соединениями **2a–c**) или 5-динитрометилтетразол **5** (в реакции с соединением **2d**).

Строение продуктов реакции позволяет предположить протекание взаимодействия соединения **1** с алкенами **2a–d** по известной схеме [7, 8] через стадии образования комплекса с переносом заряда нитроалкилового эфира *аци*-динитротетразолилметана, распадающегося по схеме внутримолекулярного окисления–восстановления до  $\alpha$ -нитрокетонов **3a–c** или нитроспирта **3d**.



**a** R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; **b** R = R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me; **c** R = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; **d** R = Me, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II 300 SF (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ГМДС. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro EA 3000 фирмы EuroVector. Тетразол **1** получен по известной методике, указанной в работе [6]. Соединения **2a-d** синтезированы из соответствующих карбонильных соединений и магнийгалогеналканов с выделением спиртов и их последующей дегидратацией [9].

**Реакция 2-метил-5-тринитрометилтетразола (1) с алкенами 2a-d** (общая методика). К раствору 5 ммоль соединения **2a-d** в 20 мл абс. Et<sub>2</sub>O при 0–5 °С прибавляют 1.17 г (5 ммоль) соединения **1** в 30 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживают в течение 140 ч при 25 °С, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток хроматографируют на колонке (10 × 250 мм), заполненной активированным силикагелем марки Silicagel 100/400μ. Элюент для соединений **3a-d** – бензол, для соединений **4, 5** – Et<sub>2</sub>O.

**2-Нитро-1-фенил-1-этанон (3a)**. Выход 0.48 г (58%), бесцветные кристаллы, т. пл. 105–107 °С (т. пл. 105–107 °С [10]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соответствует приведённому в литературе [11]. Найдено, %: С 58.25; Н 4.15; N 8.37. C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 58.18; Н 4.24; N 8.48.

**2-Метил-2-нитро-1-фенил-1-этанон (3b)**. Выход 0.58 г (65%), маслянистая жидкость, η<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5465 (η<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5465 [12]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соответствует приведённому в литературе [11]. Найдено, %: С 60.45; Н 4.94; N 7.71. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 60.34; Н 5.03; N 7.82.

**2,2-Диметил-2-нитро-1-фенил-1-этанон (3c)**. Выход 0.49 г (55%), маслянистая жидкость, η<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5280 (η<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5280 [12]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соответствует приведённому в литературе [11]. Найдено, %: С 62.27; Н 5.58; N 7.13. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62.18; Н 5.70; N 7.25.

**1-Метил-2-нитро-1-фенил-1-этанол (3d)**. Выход 0.47 г (52%), маслянистая жидкость, η<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5190 (η<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5190 [10]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соответствует приведённому в литературе [13]. Найдено, %: С 59.74; Н 5.97; N 7.63. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59.67; Н 6.08; N 7.73.

**Нитро(2-метилтетразол-5-ил)нитрометаноксим (4)**. Выход 0.13 г (15%), бесцветные кристаллы, т. пл. 185–187 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1555, 1380 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 4.53 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 13.75 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 39.6 (CH<sub>3</sub>); 65.2 (C); 146.9 (C-5). Найдено, %: С 21.02; Н 2.26; N 48.91. C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 20.94; Н 2.34; N 48.83.

**2-Метил-5-динитрометилтетразол (5)**. Выход 0.09 г (10%), бесцветные кристаллы, т. пл. 37–38 °С (Et<sub>2</sub>O–гексан, 1:1) (т. пл. 37–38 °С [6]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соответствует приведённому в литературе [6]. Найдено, %: С 19.22; Н 2.03; N 44.58. C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 19.15; Н 2.13; N 44.68.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Развитие инновационной инфраструктуры в российских вузах" (грант № 13.637.31.0038) с использованием научного оборудования ЦКП "Биотехнология создания оригинальных фармсубстанций".*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Einberg, *J. Org. Chem.*, **29**, 2021 (1964).
2. V. Grakauskas, A. H. Albert, *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 1477 (1981).
3. Г. И. Колдобский, В. А. Островский, *Успехи химии*, **63**, 847 (1994).
4. 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.
5. V. A. Ostrovskii, G. I. Koldobskii, R. E. Trifonov, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katrizky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Oxford, 2008, vol. 6, p. 257.
6. А. Н. Терпигорев, И. В. Целинский, А. В. Макаревич, Г. М. Фролова, А. А. Мельников, *Журн. орган. химии*, **23**, 244 (1987).
7. К. В. Алтухов, В. А. Тартаковский, В. В. Перекалин, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1**, 197 (1967).
8. И. Г. Пак, А. Г. Тырков, *Журн. орган. химии*, **47**, 1870 (2011).
9. А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров, *Лабораторные работы в органическом практикуме*, Химия, Москва, 1974, с. 145.
10. А. И. Ситкин, О. З. Савмулина, А. Л. Фридман, Л. И. Захарова, в кн. *Химия и химическая технология. Сб. науч. тр. Кузбас. политехн. ин-та*, Кемерово, 1974, № 69, с. 158.
11. Т. Д. Жеведь, Дис. канд. хим. наук, Ленинград, 1977.
12. G. V. Wachman, T. Hokama, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4882 (1959).
13. А. Г. Тырков, Дис. докт. хим. наук, Саратов, 2005.

**М. А. Абдельрахим, А. Г. Тырков\***

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

*Поступило 28.02.2012*