

приемлемым показателем для исследования процесса покоричневения является интенсивность окраски. Математическая обработка опытных данных позволила установить кажущиеся порядки и кажущиеся константы скоростей в кинетических моделях, а также получить расчетные формулы для расчета срока хранения по выбранному показателю [8]. Далее нами была проведена проверка пригодности полученных кинетических моделей для идентификации яблочных уксусов других производителей [9]. В результате был сделан вывод о достоверности и воспроизводимости представленной методики идентификации уксусов из пищевого сырья и возможности ее применения для проведения экспертизы.

Позже мы изучали процесс покоричневения на образцах ООС и ООВ. Аналогичным образом были получены кинетические модели, которые позволили прогнозировать сроки хранения этих продуктов переработки облепихи. Также было установлено, что удаление ионов железа является эффективным способом продления срока хранения за счет снижения интенсивности протекания процесса покоричневения. Наилучшие результаты были получены в результате обработки образцов ионообменным сорбентом – термоксидом ЗА. Его применение позволяет увеличить срок хранения в 2-2,5 раза.

Таким образом вычислительные эксперименты на моделях дают возможность прогнозировать сроки хранения, идентифицировать продукты по сроку хранения и контролировать их качество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hodge, J.E. // J. Agric. Food Chem. – 1953. – 1. – P. 928-943.
2. McWeeny D.J., Knowels M.E., Hearne J.F. // J. Agric. Food Chem. – 1974. – 25. – P. 735-746.
3. Fujimaki M., Namiki M., Kato H. // Developments in food science. – 1986. – P. 13.
4. Tressl R., Nittka C., Kersten E. // J. Agric. Food Chem. – 1995. – 43. – P. 1163-1169.
5. Ikan, R. The Maillard Reaction. New York: John Wiley&sons Ltd, 1996. – 226.
6. I Sara.F.S., Wim M.F.. // Trends in food science & technology. – 2001. – 11. – P. 364-373.
7. Van Boekel M.A.J.S., Walstra P. // Heat-nduced changes in milk. – 1995. – P.22-50.
8. Севодина К.В., Верещагин А.Л. // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 6. – С. 59–62.
9. Севодина К.В., Верещагин А.Л. // Виноделие и виноградарство. – 2008. – № 1. – С. 22–23.
10. Чумичев А.И., Севодина К.В., Верещагин А.Л., Баташов Е.С., Севодин В.П. // Пиво и напитки. – 2010. – № 1. – С. 20–22.
11. Чумичев А.И., Севодина К.В., Рожнов Е.Д., Баташов Е.С., Севодин В.П. // Виноделие и виноградарство. – 2011. – № 2. – С. 28–29.

УДК 547.793.2

ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА

А.В. Сысоев, Ю.В. Мороженко, Н.И. Попок

Большое внимание в современных исследованиях уделяется соединениям, содержащим азаетероциклы. В то же время, конденсация их аминокислотных производных с альдегидами изучена недостаточно глубоко, хотя ее продукты могут представлять определенную ценность для ряда прикладных областей науки. Данная работа расширяет границы применения карбонильных соединений в этой реакции, благодаря использованию их ацетальных производных.

Ключевые слова: конденсация, тетразолы, ацетали, 1,4-циклоприсоединение, окислительная дегидродимеризация.

Несомненные достижения в химии тетразолов в последние десятилетия в значительной степени связаны с широким применением этих соединений в качестве ингибиторов коррозии, средств защиты растений, реагентов в аналитической химии, материалов для фотохимии. Они с успехом исполь-

зуются в газогенерирующих составах и высокоэнергетических материалах [1]. Значительные результаты были получены при создании новых лекарственных препаратов, таких например, как лозартан, являющийся гипотензивным средством [2]. Исследования показали, что тетразольные аналоги азидотимиди-

ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА

на, проявляют биологическую активность по отношению к вирусу СПИДа [3].

В то же время целевое использование многочисленных производных тетразола сдерживается отсутствием удобных препаративных методов их синтеза и надежных данных о термических свойствах. Последнее имеет большое значение при создании энергоемких композиций.

В химии тетразолов особое место занимают аминотетразолы, которые применяются для получения целого ряда производных [4]. Несмотря на высокую значимость аминотетразолов в химии полиазотистых гетероциклов их реакциям с карбонильными соединениями уделяется недостаточное внимание.

В доступной литературе встречается крайне мало сведений о взаимодействии 1,5-диаминотетразола (1,5-ДАТ) с карбонильными соединениями. Описаны лишь его производные с глиоксалем [5], бензальдегидом [6], формальдегидом, ацетоном, ацетилацетоном, ферроценоальдегидом [7], триметилпропиоловым альдегидом [8].

Мы попытались расширить круг реагентов, выбрав в качестве объектов исследования реакцию конденсации 1,5-ДАТ с замещенным уксусным, акриловым, пропиоловым, а также с некоторыми другими альдегидами, в том числе и содержащими азагетероциклы.

Чтобы избежать побочных реакций и проблем с синтезом целевых альдегидов, нами изучена возможность применения ацеталей альдегидов, в синтезе производных 1,5-ДАТ. Достоинство применения ацеталей заключается в том, что многие альдегиды не стабильны, а некоторые можно получить только с защищенной карбонильной группой. Метод позволяет вводить в реакцию индивидуальные ацетали, в том числе и лабильных альдегидов.

Конденсация протекает в две стадии. Вначале происходит кислотный гидролиз ацетала, затем, образующийся альдегид вступает в реакцию с 1,5-ДАТ. Обе реакции протекают в одном реакторе, причем альдегид после первой стадии не нуждается в выделении и очистке и вступает в реакцию по мере накопления.

Как и следовало ожидать, реакция конденсации 1,5-ДАТ с названными выше альдегидами протекает по аминогруппе, находящейся в первом положении тетразольного цикла, в связи с ее большей нуклеофильностью. Несмотря на варьирование параметрами процесса (температура, pH среды, полярность растворителя, соотношения реагентов), провести конденсацию по аминогруппе в пя-

том положении не удалось. Не вступает в эту реакцию в аналогичных условиях и 5-аминотетразол.

При исследовании области применения ацеталей в синтезе азометинов выяснилось, что метод имеет достаточно общий характер и может быть с успехом применен для синтеза широкого круга N¹-замещенных производных 1,5-ДАТ с незначительной корректировкой условий. (Схема 1).

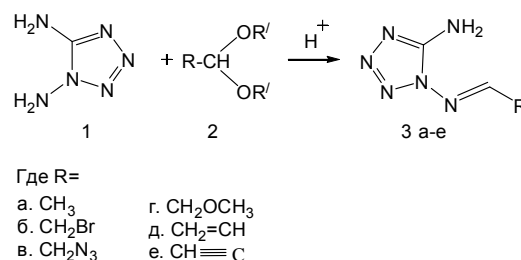


Схема 1.

В то же время результат конденсации зависит от природы альдегида, его стабильности в условиях реакционной среды. Так например, не удалось провести конденсацию 1,5-диаминотетразола с диэтилацетальми α-бромакрилового, α-броммалонового и нитроуксусного альдегидов. Это можно объяснить высокими скоростями самоконденсации и полимеризации перечисленных альдегидов, которые превышают скорость реакции конденсации с 1,5-ДАТ. Подтверждением данной точки зрения служит факт образования значительного количества смолы в продуктах реакции. Отрицательный результат был также получен при попытке провести конденсацию 1,5-ДАТ с диэтилацеталем ацетоксиуксусного альдегида, вследствие низкой устойчивости ацетоксигруппы в кислой среде.

При исследовании реакций ацеталей нами было показано, что в конденсацию могут также вступать и комплексы 1,5-ДАТ с солями тяжелых металлов. При этом происходит разрушение исходного комплекса, и реакция конденсации протекает по обычной схеме. Так, синтезированный для этой цели 1,5-диаминотетразолилкобальт (II) хлорид (4) описанный в работе [7], реагирует с ацеталем (2б) с образованием 2-бромэтилиден-1H-тетразол-1,5-диамина (3б). (Схема 2). Однако, продукт реакции (3б) уже не способен давать комплексы с тяжелыми металлами.

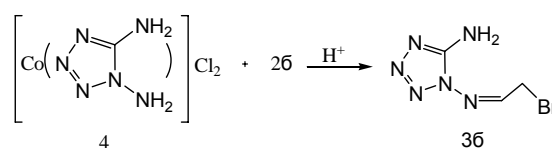


Схема 2.

В случае использования диальдегидов реакция конденсации протекает с участием обеих карбонильных групп (Схема 3).

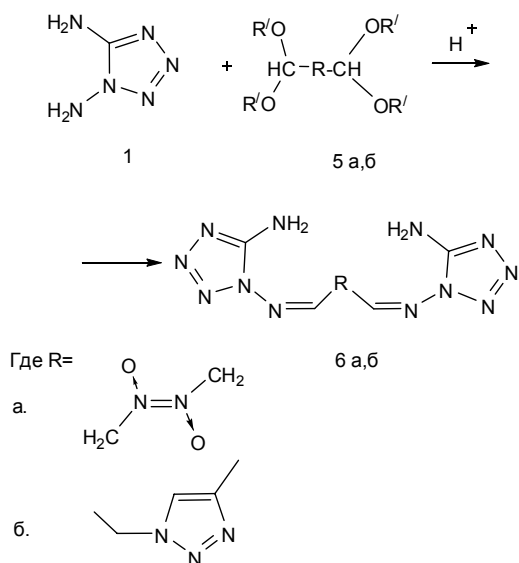


Схема 3.

Соединение (5б) — 1 — (2,2 — диэтоксипропан-5-ил) — 4 — (диэтоксиметил) — 1Н — 1,2,3 — триазол, использованное в синтезе (6б) получено нами впервые по схеме 4:

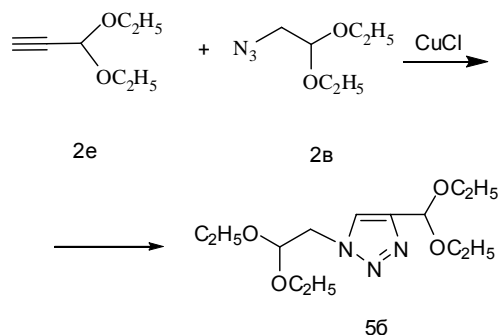


Схема 4.

Большой интерес представляют производные 1,5-ДАТ, включающие группировки основного характера. Практический интерес этих соединений заключается в возможности их использования в реакциях с кислотными реагентами. Удобными для этих целей являются ацетали, содержащие амино- или алкиламиногруппу.

Так, нами была исследована реакция конденсации 1,5-ДАТ с диэтилацеталем аминоацетальдегида, в присутствии кислот различного характера (Схема 5).

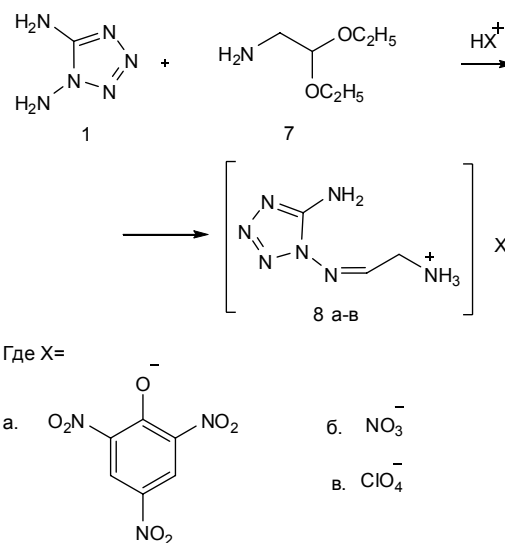


Схема 5.

Соединения (8б, в), в выделены с относительно низкими выходами (26-28%), вследствие окисления и осмоления образующегося после гидролиза ацетала аминоацетальдегида.

Соединение (8) в виде свободного основания (в индивидуальном виде не выделяли) дает в водной среде устойчивый комплекс (11) с 4,6-динитробензофураксаном (9), образование которого протекает по схеме 6:

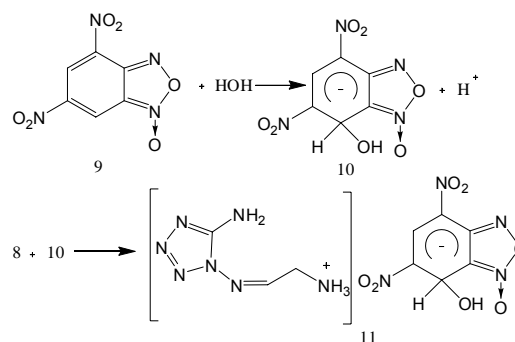


Схема 6.

Не удалось получить свободное основание (8) восстановлением 2-азидоэтилен-1Н-тетразол-1,5-диамина (3в) трифенилфосфином и боргидридом натрия.

При изучении химических свойств соединений (3а-е) и (6а, б) было установлено, что они медленно разлагаются в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО), особенно при повышенной температуре. Однако, как показывает анализ ДТГА, в кристаллическом состоянии они вполне стабильны при температурах 100 °С и более. Некоторые из них являются термостойкими соединениями с температурой начала интенсивного разложения

ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА

150-200 °С. Данные ДТГА синтезированных соединений представлены в таблице 1.

Соединение (3е) гладко вступает в реакции окислительной дегидродимеризации и диполярного циклоприсоединения органических азидов по тройной связи с образованием вицинальных триазолов. Первая реакция представлена ниже:

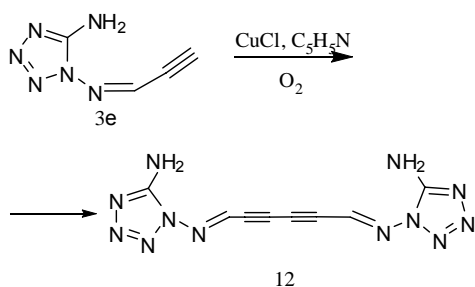


Схема 7.

Реакция циклоприсоединения ацетала (2в) к производному 1,5-ДАТ (3е), катализируемая полухлористой медью, протекает региоселективно, с образованием 1,4-изомера, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии.

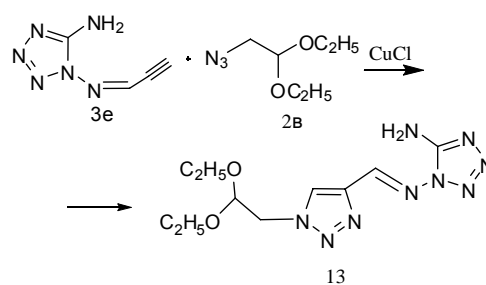


Схема 8.

При изучении реакции диполярного циклоприсоединения (3в) была обнаружена его инертность при взаимодействии с монозамещенными ацетиленами, такими как пропаргильный спирт, пропаргилбромид, диэтилацеталь пропилового альдегида и производное 1,5-ДАТ (3е), в растворителях различной природы. Осмоление субстрата (3в) происходит и в реакции с дипропаргилацеталем бромацетальдегида, получение которого описано в работах [9,10].

Таблица 1

Термические характеристики синтезированных соединений

№ соединения	Стадия разложения								
	I			II			III		
	T _n , °C	η, %	Q, Дж/г	T _n , °C	η, %	Q, Дж/г	T _n , °C	η, %	Q, Дж/г
3а	162,96	88,13	1080,0	-			-		
3б	172,92	22,42	244,6	247,19	33,82	-53,61	-		
3в	169,01	81,85	562,53	-			-		
3д	134,25	99,0	1050,0	-			-		
3е	180,72	-	133,05	-			-		
5б	150,39	98,59	220,58	-			-		
6а	161,74	60,55	703,21	-			-		
6б	149,56	10,2	-431,3	180,53	63,71	2130,0	-		
8а	139,44	67,71	-63,63	312,99	18,00	2850,0	-		
8б	160,04	62,14	3740	-			-		
8в	177,96	26,77	516,56	209,33	31,41	1150	291,03	25,02	112,63
11	173,46	89,28	229,19	-			-		
12	171,52	68,55	2090,0	-			-		
13	127,09	6,0	347,67	169,77	52,60	1610,0	-		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газо-жидкостную хроматографию выполняли на приборе ЛХМ-8МД с катарометром. Использовали колонки 3000×4 мм с 12,5% ПЭГА на Chromaton-H и 1000×4 мм с 15% Apiezon-L на Chromaton-N-AW, газ-носитель, водород (30 мл/мин). Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Alufol (Merck), проявление в УФ-свете. ИК-

спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-9600. ЯМР-спектры записаны на приборе Bruker AM-400 [рабочие частоты 400,13 (¹H) и 100,78 МГц (¹³C)], в растворах ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Дифференциальный термогравиметрический анализ проводили на приборе Mettler Toledo 851, в интервале температур 25-350 °С, в токе сухого азота, скорость протяжки азота 30 мл/мин, скорость нагрева 10 °С/мин, матери-

ал тигля Al_2O_3 . Элементный анализ осуществляли на CHN-анализаторе (модель 1106 «Carlo Erba», Италия). Данные элементного анализа с допустимой погрешностью соответствуют расчетным значениям содержания соответствующих атомов.

Этилиден-1Н-тетразол-1,5-диамин (3а).

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 5,0 г (0,05 моль) 1,5-диаминотетразола, 7,1 г (0,06 моль) диэтилацетата уксусного альдегида, 100 мл воды и 0,5 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при температуре 60-65 °С в течение 2 часов. Выпавшие по охлаждению белые кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 5,67 г (90,2%). $T_{пл}=160-162^{\circ}C$ (разл.). $R_f=0,64$ (хлороформ-метанол 5:1).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3303 (NH_2); 2922 (CH); 1676 (C=N); 1628 (NH_2); 1157, 1109, 1064, 952 (цикл).

Аллилиден-1Н-тетразол-1,5-диамин (3д).

В трехгорлую колбу, вместимостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 7,0 г (0,07 моль) 1,5-диаминотетразола, 70,0 мл воды и 0,7 мл HCl(конц.). К нагретой до 60-65 °С реакционной смеси при перемешивании дозируют 4,7 г (0,08 моль) акрилового альдегида в течение 30 мин. По окончании дозировки смесь перемешивают 1ч при указанной выше температуре и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 6,2 г (64,2%). $T_{пл}=130-132^{\circ}C$ (разл.). $R_f=0,61$ (хлороформ-метанол 5:1).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3317 (NH_2); 2934 (CH); 1649 (NH_2); 1580 (C=C), 1114, 1077, 999, 943 (цикл).

Пропинилиден-1Н-тетразол-1,5-диамин (3е).

В двугорлую колбу, вместимостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 1,13 г (11,3 ммоль) 1,5-диаминотетразола, 1,74 г (0,06 моль) диэтилацетата пропиолового альдегида, 20 мл воды и 0,2 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при температуре 60-65 °С в течение часа. Выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровывают, промывают водой, спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 1,41 г (91,4%). $T_{пл}=164^{\circ}C$ (разл.). $R_f=0,74$ (этилацетат-метанол 30:1).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3466 (NH_2); 3296 (C≡CH); 2928 (CH); 2112 (C≡C); 1658 (C=N); 1651 (NH_2); 1124, 1107, 1039, 732 (цикл).

2-бромэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамин (3б).

В двугорлую колбу, вместимостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 2,25 г (22,5 ммоль) 1,5-диаминотетразола, 5,0 г (0,025 моль) диэтилацетата бромацетальдегида, 40 мл воды и 0,3 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при температуре 70-75 °С в течение 2 ч. Выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровывают, промывают водой, спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 3,32 г (72,7%). $T_{пл}=145-146^{\circ}C$ (разл.). $R_f=0,62$ (хлороформ-метанол 5:1).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3300 (NH_2); 2924 (C-H); 1658 (C=N); 1643 (NH_2); 1174, 1058, 981 (цикл), 619 (C-Br).

2-метоксиэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамин (3г).

В двугорлую колбу, вместимостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 1,0 г (0,01 моль) 1,5-диаминотетразола, 1,63 г (0,011 моль) диэтилацетата метоксиуксусного альдегида, 25 мл воды и 0,1 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при температуре 70-75 °С в течение 1 часа. Выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 0,92 г (59,4%). $T_{пл}=141-143^{\circ}C$ (разл.).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3269 (NH_2); 2941 (C-H); 1640 (C=N); 1625 (NH_2); 1092 (C-O-C); 970 (цикл).

2-азидоэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамин (3в).

В двугорлую колбу, вместимостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 2,87 г (28,7 ммоль) 1,5-диаминотетразола, 5,02 г (31,6 ммоль) диэтилацетата азидоацетальдегида, 40 мл воды и 0,3 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при температуре 70-75 °С в течение 2 ч. Выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровывают, промывают водой, спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 4,10 г (86,8%). $T_{пл}=165^{\circ}C$ (разл.). $R_f=0,54$ (хлороформ-метанол 5:1).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3360(NH_2); 2898 (-CH); 2122 (N_3); 1639 (C=N); 1581 (NH_2); 1111, 1072, 985 (цикл).

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 8,35 т (CH); 6,84 с (NH_2); 4,25 д (CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 50,22 (CH_2); 152,41 (C-тетразольный); 154,04 (CH).

1 – (2,2 – диэтоксипропил) – 4 – (диэтоксиметил) – 1Н – 1,2,3 – триазол (5б). В круглодонную колбу, снабженную обратным хо-

лодильником, помещают 2,6 г (0,016 моль) диэтилацетала азидоацетальдегида, 2,05 г (0,016 моль) диэтилацетала пропиолового альдегида, 30 мл этанола и 0,099 г (0,001 моль) полухлористой меди. Смесь кипятят 7 часов и фильтруют. Растворитель отгоняют в вакууме. Остаток очищают колоночной хроматографией на окиси алюминия II-степени активности, элюент: смесь этилацетата и гексана, 1:10-1:1. Выход 4,24 г (91,1 %), желтая жидкость, $R_f=0,65$ (гексан-этилацетат 1:1).

ИК спектр (пленка), ν , см^{-1} : 3136 (-CH цикла); 2979, 2886 (-CH ацетальные); 1123, 1063 (C-O-C в ацеталах и эфирах); 837, 792 (цикл).

2-(5-амино-1-Н-тетразол-1-ил)имино-этил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)-метил)-1Н-тетразол-1,5-диамин (6б). В коническую колбу, емкостью 100 мл, помещают 6,0 г (0,02 моль) 1 – (2,2 – диэтоксизтил) – 4 – (диэтоксиметил) – 1Н – 1,2,3 – триазола (5б), 4,0 г (0,04 моль) 1,5-диаминотетразола, 40 мл воды и 0,4 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при 70 °С 2 ч. Выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровывают, промывают водой, спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Выход 4,93 г (78,4%). $T_{пл}=150-152^{\circ}\text{C}$. $R_f=0,67$ (ТГФ-ацетон 5:1).

ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3363(-NH₂); 2978 (C-H); 1656 (C=N); 1615 (NH₂); 1116, 1060, 985 (тетразольный цикл); 781 (триазольный цикл).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 5,04 к (CH₂); 6,79 с (NH₂); 9,09 д (CH); 9,77 м (CH триазольный); 9,87 т (CH).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 47,12 (CH₂); 127,84 (CH-триазольный); 133,02 (С-триазольный); 135,75 (CH); 143,53 (С-тетразольный); 148,96 (CH).

2-(5-амино-1Н-тетразол-1-илимино-этил)-2-(5-амино-1Н-тетразол-1-илимино-этил)-диазен-1,2-диоксид (6а). В двугорлую колбу, вместимостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 1,48 г (14,8 ммоль) 1,5-диаминотетразола, 3,0 г (74,0 ммоль) бис-(2,2-дибутоксизтил)-диазен N,N'-диоксида, 30 мл воды и 0,2 мл HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при температуре 70-75 °С в течение 5 ч. Выпавшие по охлаждению кристаллы отфильтровывают, промывают сперва водой, сушат в вакуум-эксикаторе над КОН. Очищают колоночной хроматографией на окиси алюминия II-степени активности, элюент: ТГФ-ацетон 10:1-1:1. Выход 0,52 г (22,7%). $T_{пл}=154-156^{\circ}\text{C}$. $R_f=0,76$ (ТГФ-ацетон 5:1).

ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3323(-NH₂); 2928 (C-H); 1660 (C=N); 1633 (NH₂); 1579 (диазеноксид); 1118, 1057, 993 (цикл).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6,69 с (NH₂); 8,47 т (CH); 4,78 д (CH₂).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 157,53 (CH); 152,09 (С-тетразольный); 65,39 (CH₂).

N¹-[1-(2,2-диэтоксизтил)-1Н-[1,2,3]-триазол-4-илметил)-тетразол-1,5-диамин (13). В круглодонную колбу, вместимостью 50 мл, помещают 1,0 г (74,0 ммоль) пропинилиден-1Н-тетразол-1,5-диамина, 1,3 г (81,0 ммоль) диэтилацетала азидоацетальдегида, каталитическое количество CuCl и 30 мл этанола. Смесь кипятят 4,5 ч и фильтруют. Растворитель отгоняют при пониженном давлении. Остаток хроматографируют на окиси алюминия II-степени активности, элюент: гексан-этилацетат 10:1-1:1, затем гексан-этилацетат-этанол 50:50:30. Выход 0,91 г (46,1%). $R_f=0,55$ (этилацетат-метанол 30:1).

ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3367(-NH₂); 3205 (C-H триазольного цикла); 2976 (C-H); 1657 (C=N); 1620 (NH₂); 1165, 1060 (C-O-C); 1020, 995 (тетразольный цикл); 781 (триазольный цикл).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 9,34 м (CH триазольный); 9,09 д (CH); 6,95 с (NH₂); 4,88 м (CH ацетальный); 3,64 м (CH₂); 3,48 м (CH₂ ацетальные); 1,06 м (CH₃ ацетальные).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 152,96 (С тетразольный); 145,96 (CH); 141,44 (CH триазольный); 127,83 (С триазол); 100,01 (CH ацетальный); 62,83 (CH₂ ацетальные); 52,55 (CH₂); 15,37 (CH₃ ацетальные).

N,N'-гекса-2,4-диин-1,6-диилиденбис-1Н-тетразол-1,5-диамин (12). В двугорлую колбу, вместимостью 100 мл, снабженную трубкой для ввода газа, обратным холодильником, помещают 1,0 г (74,0 ммоль) пропинилиден-1Н-тетразол-1,5-диамина, 30 мл метанола и 0,02 г CuCl, растворенной в 1 мл пиридина. Через смесь барботируют воздух в течение 18 ч. Реакционную смесь фильтруют в горячем виде, фильтрат упаривают при пониженном давлении, остаток хроматографируют на окиси алюминия II-степени активности, элюент: хлороформ-метанол 10:1-2:1. Выход 0,53 г (53,5%). $T_{пл}=163-165^{\circ}\text{C}$. $R_f=0,57$ (этилацетат-метанол 30:1).

ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3320(-NH₂); 1648 (C=N); 1585 (NH₂); 1146, 1113, 1056, 976 (цикл).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6,85 с (NH₂); 7,65 с (CH).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 58,00 (C-CH); 67,41 (C-C); 151,82 (С тетразольный); 155,83 (CH).

Пикрат 2-аминоэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамина (8а). В коническую колбу, вместимостью 150 мл помещают 1,43 г (14,3 ммоль) 1,5-диаминотетразола, 2,0 г (15,0 ммоль) диэтилацетата аминоацетальдегида, 30 мл воды и 2,0 мл HCl(конц.). Смесь перемешивают при 60-65 °С 1 ч и охлаждают. Реакционную массу нейтрализуют Na₂CO₃ до pH=8, добавляют раствор 3,28 г (0,0143 моль) пикриновой кислоты в этаноле. Смесь перемешивают при 30-35 °С 30 минут и оставляют при 5 °С на сутки. Выпавший продукт отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из воды. Выход 4,05 г (76,5%). T_{пл}=206-208 °С (разл.).

ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3445 (OH); 3083 (C-H ароматические); 2920 (C-H); 1636 (C=N); 1615 (NH₂); 1343, 1565 (NO₂), 1164, 1078, 1059, 942 (цикл), 719 (бензольное кольцо).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,09 м (CH₂); 7,98 т (CH); 8,30 с (NH₂); 8,59 с (CH-ароматические).

Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 45,89 (CH₂); 125,35 (CH-ароматические); 140,71, 141,89 (C-NO₂); 146,07 (CH); 152,31(C-тетразольный); 160,95 (C-O).

Нитрат 2-аминоэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамина (8б) и перхлорат 2-аминоэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамина (8в). В коническую колбу, вместимостью 50 мл, помещают 2,25 г (0,0225 моль) 1,5-диаминотетразола, 3,0 г (22,5 ммоль) диэтилацетата аминоацетальдегида и 10-% раствор соответствующей кислоты до pH=2. Реакционную смесь перемешивают при 60 °С 1 ч и охлаждают. Выпавшую соль фильтруют, промывают спиртом, эфиром. Выход соединения (8в) 1,46 г (26,8%). T_{пл}=179-180 °С (разл.), соединения (8б) 2,22 г (48,2%). T_{пл}=156-157 °С (разл.).

ИК-спектр (8в) (KBr), ν, см⁻¹: 3353 (-NH₂); 3152 (-NH в NH₃⁺); 2931 (CH); 1657 (C=N); 1109, 1078, 1002 (цикл); 627 (ClO₄⁻).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6,36 д (CH₂); 7,18 с (NH₂); 8,47 т (CH).

ИК-спектр (8б) (KBr), ν, см⁻¹: 3351 (-NH₂); 3142 (-NH в NH₃⁺); 2932 (CH); 1657 (C=N); 1360, 813 (NO₃⁻); 1118, 1070, 994 (цикл).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,26 д (CH₂); 7,17 с (NH₂); 8,46 т (CH).

Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 41,60 (CH₂); 151,78 (CH); 152,71 (C-тетразольный).

Комплекс 2-аминоэтилиден-1Н-тетразол-1,5-диамина с 4,6-динитробензофуроксаном (11). В коническую колбу, емкостью 100 мл помещают 1,43 г (14,3 ммоль) 1,5-диаминотетразола, 1,9 г (14,3 ммоль) диэтилацетата аминоацетальдегида, 20 мл воды, 1,5 мл (17,7 ммоль) HCl(конц.). Реакционную смесь перемешивают при 60 °С 1 ч и охлаждают. Приливают 2,5 мл (17,7 ммоль) триэтиламина перемешивают 10 мин и приливают раствор 3,23 г (14,3 ммоль) 4,6-динитробензофуоксана в 30 мл ТГФ. Смесь перемешивают 30 мин при 35 °С, добавляют 100 мл воды и оставляют при 5 °С на сутки. Выпавший комплекс отфильтровывают, промывают водой, затем толуолом пока фильтрат не станет бесцветным. Выход 1,49 г (28,4%). T_{пл}=85-88 °С. R_f=0,53 (хлороформ-метанол 2:1).

ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3431 (OH); 3086 (CH-ароматические); 1629 (ONO; C=N); 1540, 1344 (NO₂); 1170, 1068, 1035 (цикл); 734 (бензольное кольцо).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колдобский Г.И. Островский, В.А., Гидаспов Б.В. // ХГС - 1980, №7, с.867-879
2. Зубарев В.Ю., Островский В.А. // ХГС.- 2000, №7, с. 867-884
3. Nabich D. // Synthesis, 358 (1992)
4. Островский В.А., Колдобский Г.И. // Рос. хим. Журнал - 1997 т. XLI, вып 2, 84-98
5. Willer R.L. // J. Org Chem., 53, 5371-5374 (1988)
6. Stolle R., Gaerthner R. // J. pr. Chem., Bd 132, s. 209 (1931)
7. Гапоник П.Н., Каравай В.П. // ХГС - 1984.- №12.- с. 1683-1686.
8. Храмчихин А.В., Островский В.А. // ЖОХ - 1991, 61, с. 1484-1490, 1617-1623
9. Сысоев А.В., Мороженко Ю.В., «Инновационные технологии: производство, экономика, образование», г. Бийск 2009.
10. Научное и экологическое обеспечение современных технологий», Уфа 2010 г.