

СИНТЕЗ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ N-НИТРО-2,4-ДИГИДРО-(3H)-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИМИНОВ

© 2020 г. О. Ю. Озерова*, Т. П. Ефимова, Т. А. Новикова

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 19186 Россия
*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2020 г.

После доработки 6 мая 2020 г.

Принято к печати 16 мая 2020 г.

Изучено взаимодействие 1-амино-2-нитрогуанидина с хлорангидридами карбоновых кислот при комнатной температуре. Полученные *N*-(2-нитрогуанидино)амиды карбоновых кислот при нагревании в водно-щелочной среде циклизуются в *N*-нитро-1,2,4-триазолимины, которые были также получены одностадийным методом. Строение синтезированных соединений охарактеризовано методами ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ИК и УФ спектроскопии.

Ключевые слова: 1-амино-2-нитрогуанидин, хлорангидриды карбоновых кислот, *N*-(2-нитрогуанидино)амиды карбоновых кислот, *N*-нитро-1,2,4-триазолимины

DOI: 10.31857/S0044460X20080053

Проблемы поиска легкодоступных полифункциональных субстратов, позволяющих проводить направленный синтез разнообразных линейных и гетероциклических структур, актуальны. В качестве таких субстратов перспективны органические производные гуанидина, выступающие в большинстве случаев в роли нуклеофилов и характеризующиеся высокой реакционной способностью. 1-Амино-2-нитрогуанидин проявил себя как активный нуклеофил в реакциях с карбонильными соединениями [1–4], карбоновыми кислотами и их производными [5–8], с функционализированными нитроалкенами [9–12] и дикарбонильными соединениями [13–17].

Продолжая исследования реакционной способности 1-амино-2-нитрогуанидина **1** в качестве нуклеофила, мы провели его взаимодействие с хлорангидридами карбоновых кислот (схема 1). Реакции соединения **1** с хлорангидридами уксусной, бензойной и 4-метоксибензойной кислот протекают легко при комнатной температуре в среде безводного пиридина или α -пиколина. *N*-(2-Нитрогуанидино)амиды карбоновых кислот **2–4**

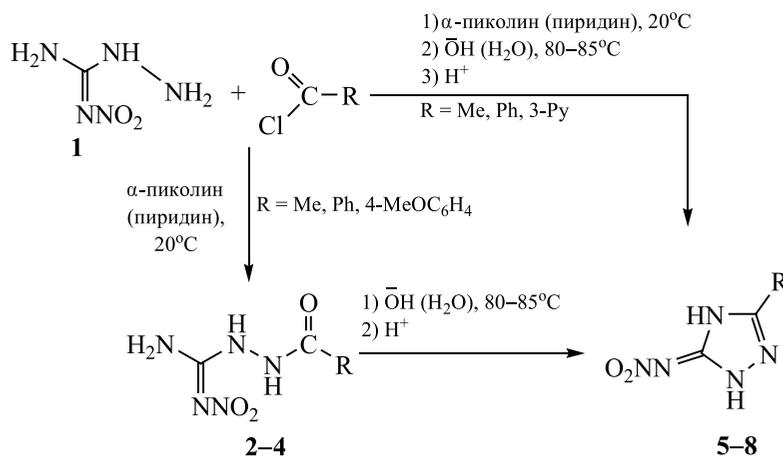
выделены с выходами до 69%. Их последующее кипячение в водно-щелочной среде сопровождается внутримолекулярной гетероциклизацией с участием amino- и карбонильной групп и завершается образованием 5-замещенных *N*-нитро-2,4-дигидро-(3H)-1,2,4-триазол-3-иминов **5–7**.

При замене пиридина на α -пиколин упрощалась методика выделения продуктов конденсации **2–4**: в этом случае отсутствовала необходимость отгонять избыток растворителя, так как растворяющая способность α -пиколина ниже, чем пиридина.

N-Нитро-1,2,4-триазолимины **5**, **6**, **8** были успешно получены и одnoreакторным способом без выделения промежуточных линейных соединений.

Строение соединений **2–4** подтверждено совокупностью данных ЯМР ^1H $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ИК и УФ спектроскопии, а также совпадением спектральных характеристик и температур плавления соединения **2** с литературными данными [18]. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2–4** в слабом поле наблюдаются характерные для нитрогуанидинаминов уширенные сигналы магнитно-неэквивалентных

Схема 1.



R = Me (2, 5), Ph (3, 6), 4-MeOC₆H₄ (4, 7), пиридин-3-ил (8).

протонов первичной (8.19–8.40, 8.59–8.64 м. д.) и вторичных (9.57–10.49, 9.79–10.38 м. д.) аминогрупп, сигналы протонов в группах R проявляются в соответствующих для них областях. Магнитная неэквивалентность протонов первичной аминогруппы нитрогуанидинового фрагмента связана с возможностью одного из протонов образовывать водородную связь с кислородом нитрогруппы [19].

В спектрах ЯМР ¹³C{¹H} соединений 2–4 присутствуют сигналы атомов углерода всех структурных фрагментов. Отнесение сигналов выполнено с помощью методов спектроскопии ЯМР ¹H–¹³C НМРС и ¹H–¹³C НМВС.

В ИК спектрах соединений 2–4 полосы в области 1669–1704 см⁻¹ относятся, вероятно, к валентным колебаниям карбонильной группы, а интенсивные полосы в области 1611–1635 см⁻¹ – к валентным колебаниям связи С=N и деформационным колебаниям N–H [20], полосы при 1300–1306 и 1420–1428 см⁻¹ – к валентным колебаниям связей в группе NO₂, что согласуется с литературными данными для однотипных по структуре соединений с нитроиминным фрагментом [20–22]. В высокочастотной области спектра 3239–3404 см⁻¹ присутствуют полосы валентных колебаний связей N–H.

Строение 5-R-*N*-нитро-2,4-дигидро-(3*H*)-1,2,4-триазол-3-иминов 5–8 подтверждено методами ЯМР ¹H, ИК и УФ спектроскопии, а также совпадением температур плавления соединений 5, 6 и образцов, полученных другими способами [18, 23, 24].

В спектрах ЯМР ¹H производных триазола 5–8 проявляется лишь слабопольный уширенный синглет в области 13.40–14.31 м. д., принадлежащий группе NH триазольного цикла; отсутствие в этих спектрах сигнала протона второй группы NH связано, по-видимому, с возможностью его быстрого обмена [25, 26] с примесью воды в ДМСО-*d*₆ [24]. Величины химических сдвигов протонов алкильных и арильных заместителей в спектрах соединений 5–8 близки к значениям, наблюдаемым в спектрах соединений 2–4. Спектр ЯМР ¹H соединения 5 согласуется с приведенным для ранее полученного образца [24].

В ИК спектрах производных 1,2,4-триазола 5–8 интенсивные полосы в области 1616–1617 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям связи С=N и деформационным колебаниям связей N–H, полосы при 1296–1322 и 1410–1433 см⁻¹ – к валентным колебаниям нитрогруппы фрагмента С=NNO₂ [20–22]. В высокочастотной области спектра 3222–3459 см⁻¹ присутствуют полосы валентных колебаний связей N–H.

В электронных спектрах соединений 2–4 и 5–8 наблюдаются длинноволновые полосы поглощения в областях 267.5–268.5 нм (ε 16900–21250) и 287–296 нм (ε 9550–32400) соответственно, что согласуется с данными для однотипных по структуре соединений [24, 27].

Ранее был разработан метод синтеза нитроиминопроизводных 1,2,4-триазола конденсацией 1-метил-1-нитрозо-2-нитрогуанидина с гидразидами алифатических и ароматических карбоновых

кислот [18]. 1-Метил-1-нитрозо-2-нитрогуанидин проявляет канцерогенную и мутагенную активность [28], некоторые N-нитрозосоединения способны вызывать кожные заболевания, ряд нитрозосоединений относится к классу супермутагенов для млекопитающих [29]. Некоторые гербициды, полученные в ходе синтеза из нитрозосоединений, могут представлять онкогенную опасность при употреблении продукции растениеводства, выращенной с использованием таких средств [28]. 1-Амино-2-нитрогуанидин более безопасен по сравнению с нитрозопроизводным в синтезе 5-R-N-нитро-2,4-дигидро-(3H)-1,2,4-триазоло-3-иминов, что позволяет рассматривать предлагаемый метод как более предпочтительный.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ НМРС, НМВС регистрировали на спектрометре Jeol ESX400A [399.78 (^1H), 100.52 (^{13}C) МГц] в ДМС- d_6 . ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре IRPrestige-21 в таблетках KBr. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 PC в кварцевых кюветках ($l = 0.1$ см, $c \sim 0.0003$ моль/л), растворитель – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Элементный анализ выполняли на анализаторе EuroVector EA 3000 (CHN Dual mode).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: ацетилхлорид, бензоилхлорид, 4-метокси-бензоилхлорид – без дополнительной очистки. 1-Амино-2-нитрогуанидин **1** [30] и пиридин-3-карбонилхлорид [31] получали по указанным методикам.

N-(2-Нитрогуанидино)ацетамид (2). К суспензии 2.38 г (20 ммоль) соединения **1** в 30 мл α -пиколина, охлажденной до $0^\circ\text{--}5^\circ\text{C}$, прибавляли по каплям 1.57 мл (20 ммоль) хлорангидрида уксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре 16 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из воды. Выход 2.24 г (69%), т. пл. $191\text{--}192^\circ\text{C}$ (разл.) {т. пл. $191\text{--}192^\circ\text{C}$ (разл.) [18]}. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3388, 3239 (NH), 1704 (C=O), 1635 (C=N), 1425, 1300 (C=NNO₂). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 267.5 [16900]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.84 с (3H, CH₃), 8.19 уш. с и 8.59 уш. с (2H, NH₂), 9.57 уш. с (1H, NHC=NNO₂), 9.84 с (1H, NHC=O). Спектр ЯМР

^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.41 (CH₃), 161.65 (C=NNO₂), 169.96 (C=O). Найдено, %: C 22.15; H 4.44; N 43.31. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 22.36; H 4.35; N 43.48.

N-(2-Нитрогуанидино)бензамид (3) получали аналогично из 0.6 г (5 ммоль) соединения **1** и 0.8 мл ($d = 1.21$ г/см³) (5 ммоль) хлорангидрида бензойной кислоты; время реакции – 20 ч. Выход 0.71 г (64%), т. пл. $196\text{--}198^\circ\text{C}$ (EtOH, разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3382, 3340 (NH), 1669 (C=O), 1619 (C=N), 1428, 1300 (C=NNO₂). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 268.5 [21250]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.47–7.89 м (3H, C₆H₃), 8.39 уш. с и 8.61 уш. с (2H, NH₂), 9.79 уш. с (1H, NHC=NNO₂), 10.49 с (1H, NHC=O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 128.44, 128.82, 132.58 (C₆H₅), 161.90 (C=NNO₂), 166.81 (C=O). Найдено, %: C 43.19; H 4.06; N 31.42. $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 43.05; H 4.03; N 31.39.

4-Метокси-N-(2-нитрогуанидино)бензамид (4) получали аналогично из 0.245 г (2 ммоль) соединения **1**, 0.35 г (2 ммоль) хлорангидрида 4-метоксибензойной кислоты и 20 мл пиридина; время реакции – 20 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из смеси H₂O–EtOH, 1:1. Выход 0.16 г (32%), т. пл. $178\text{--}180^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3404, 3332 (NH), 1669 (C=O), 1611 (C=N, 1420), 1306 (C=NNO₂). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 268 [19000]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.82 с (3H, OCH₃), 7.03 д (2H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 7.90 д (2H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 8.40 уш. с и 8.64 уш. с (2H, NH₂), 9.77 уш. с (1H, NHC=NNO₂), 10.38 с (1H, NHC=O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 56.01 (CH₃O), 114.10 (C^{3,5}), 124.80 (C¹), 130.43 (C^{2,6}), 162.79 (C⁴), 162.00 (C=NNO₂), 166.38 (C=O). Найдено, %: 42.64; H 4.42; N 27.73. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 42.69; H 4.35; N 27.67.

5-Метил-N-нитро-2,4-дигидро-(3H)-1,2,4-триазол-3-имин (5). а. К раствору 1.61 г (10 ммоль) соединения **2** в 30 мл воды прибавляли раствор 0.4 г (10 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл воды. Реакционную смесь выдерживали 2.5 ч при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ до обесцвечивания раствора, затем охлаждали до комнатной температуры и подкисляли конц. HCl до pH ~ 5 (по универсальному индикатору). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали

вали из воды. Выход 1.14 г (80%), т. пл. 208–209°C (разл.) {т. пл. 208–209°C (разл.) [18], 208°C (разл.) [23]}. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3459, 3222 (NH), 1616 (C=N), 1433, 1297 (C=NNO₂). УФ спектр (EtOH), λ_{\max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 287 [12550]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.26 с (3H, CH₃), 13.78 уш. с (1H, NH). Найдено %: C 25.17; H 3.49; N 48.95. C₃H₅N₅O₂. Вычислено %: C 25.46; H 3.96; N 47.87.

б. К суспензии 2.38 г (20 ммоль) соединения **1** в 30 мл пиридина, охлажденной до 0÷–5°C, прибавляли по каплям 1.43 мл (20 ммоль) хлорангидрида уксусной кислоты. Смесь выдерживали 12 ч при 18–20°C, затем прибавляли раствор 0.8 г (2 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл воды и кипятили 8 ч до обесцвечивания раствора. После охлаждения до комнатной температуры и подкисления конц. HCl до pH ~5 (по универсальному индикатору) образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из воды. Выход 2.57 г (90%), т. пл. 207–208°C (разл.) {т. пл. 208–209°C (разл.) [18], 208°C (разл.) [23]}. Пробы смешения образцов, полученных в опытах *а* и *б*, депрессии температуры плавления не давали.

***N*-Нитро-5-фенил-2,4-дигидро-(3*H*)-1,2,4-триазол-3-имин (6).** *а.* Получали аналогично соединению **5** из 1.025 г (5 ммоль) соединения **3**. Выход 0.46 г (45%), т. пл. 207–209°C (EtOH, разл.) {т. пл. 210°C (вода, разл.) [23]}. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3437, 3320 (NH), 1617 (C=N), 1428, 1304 (C=NNO₂). УФ спектр (C₂H₅OH), λ_{\max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 296 [32400]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.52–7.91 м (3H, C₆H₃), 14.31 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 46.83; H 3.41; N 33.87. C₈H₇N₅O₂. Вычислено, %: C 46.98; H 3.32; N 34.15.

б. Получали аналогично соединению **5** из 1.19 г (10 ммоль) соединения **1** и 1.54 мл (10 ммоль) хлорангидрида бензойной кислоты. Выход 1.32 г (64%), т. пл. 210–212°C (EtOH, разл.) {т. пл. 210°C (вода, разл.) [23]}. Пробы смешения образцов, полученных в опытах *а* и *б*, депрессии температуры плавления не давали.

5-(4-Метоксифенил)-*N*-нитро-2,4-дигидро-(3*H*)-1,2,4-триазол-3-имин (7). К раствору 0.16 г (0.6 ммоль) соединения **4** в 5 мл этанола прибавляли раствор 0.035 г (0.6 ммоль) гидроксида калия в 10 мл воды, смесь выдерживали 2 ч при 80–85°C

до обесцвечивания раствора, затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и подкисляли конц. HCl до pH ~5 (по универсальному индикатору), образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из смеси H₂O–EtOH, 1:2. Выход 0.11 г (78%), т. пл. 193–194°C (разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3296, 3223 (NH), 1616 (C=N), 1410, 1296 (C=NNO₂). УФ спектр (C₂H₅OH), λ_{\max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 291.5 [9550]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.79 с (3H, OCH₃), 7.06 д (2H, C₆H₄, ³J_{HH} = 8.9 Гц), 7.90 д (2H, C₆H₄, ³J_{HH} = 8.9 Гц), 14.19 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 45.78; H 3.98; N 29.74. C₉H₉N₅O₃. Вычислено, %: C 45.96; H 3.83; N 29.79.

***N*-Нитро-5-(пиридин-3-ил)-2,4-дигидро-(3*H*)-1,2,4-триазол-3-имин (8)** получали аналогично соединению **2** из 0.35 г (3 ммоль) соединения **1**, 0.42 г (3 ммоль) пиридин-3-карбонилхлорида и 20 мл пиридина; время реакции – 20 ч. Выход 0.27 г (40%), т. пл. 224–228°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3397, 3308, 3219 (NH), 1617 (C=N), 1417, 1322 (C=NNO₂). УФ спектр (C₂H₅OH), λ_{\max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 262.5 [10860]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.79 с (3H, OCH₃), 7.50–7.53 м, 8.22–8.25 м, 8.74–8.76 м, 9.03–9.04 м (4H, C₅H₄N). Найдено, %: C 38.94; H 2.73; N 39.02. C₇H₆N₆O₂. Вычислено, %: C 38.89; H 2.77; N 38.89.

Физико-химические исследования проведены в Центре коллективного пользования Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McKay A.F. // Chem. Rev. 1952. N 51. P. 301. doi 10.1021/cr60159a003
2. Метелкина Э.Л., Новикова Т.А. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 11. С. 1619; Metelkina E.L., Novikova T.A., Telenyuk S.E. // Russ. J. Org. Chem. 1999. Vol. 35. P. 1587.
3. Whitmore W.F., Revukas A.J., Smith G.B.L. // J. Am. Chem. Soc. 1935. Vol. 57. N. 4. P. 706. doi 10.1021/ja01307a032
4. Kumler W.D., Sah P. // J. Am. Pharm. Assoc. 1952. Vol. 41. N. 7. P. 375. doi 10.1002/jps.3030410712

5. Henry R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. N 11. P. 5343. doi 10.1021/ja01167a602
6. Чипен Г.И., Гринштейн Р.П., Прейман В.Я. // ЖОХ. 1962. Т. 32. Вып. 2. С. 454.
7. McKay A.F., Milks J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. N 4. P. 1616. doi 10.1021/ja01160a052
8. Озерова О.Ю., Ефимова Т.П., Новикова Т.А. // ХГС. 2020. Т. 56. № 2. С. 233; Ozerova O.Yu., Efimova T.P., Novikova T.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. Vol. 56. N 2. P. 233. doi 10.1007/s10593-020-02649-w
9. Ефимова Т.П., Озерова О.Ю., Белик И.В., Новикова Т.А., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 1330; Efimova T.P., Ozerova O.Yu., Belik I.V., Novikova T.A., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 8. P. 1409. doi 10.1134/S1070363212080129
10. Ефимова Т.П., Озерова О.Ю., Новикова Т.А., Байчурин Р.И., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 1268; Efimova T.P., Ozerova O.Yu., Novikova T.A., Baichurin R.I., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 8. P.1496. doi 10.1134/S107036321240800088
11. Berestovitskaya V.M., Ozerova O.Y., Efimova T.P., Novikova T.A., Gurzhii V.V. // Mendeleev Commun. 2016. Vol. 26. N 4. P. 323. doi 10.1016/j.mencom.2016.07.019
12. Берестовицкая В.М., Озерова О.Ю., Ефимова Т.П., Новикова Т.А. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 12. С. 1830; Berestovitskaya V.M., Ozerova O.Yu., Efimova T.P., Novikova T.A. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 12. N 51. P. 1797. doi 10.1134/S1070428015120258
13. Метелкина Э.Л. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 4. С. 500; Metelkina E.L. // Russ. J. Org. Chem. 2008. Vol. 44. N 4. P. 450. doi 10.1134/S1070428-008040040
14. Astrat'ev A., Dushko D., Stepanov A. // New Trends Res. Energ. Mater. 2011. Vol. 2. P. 469.
15. Озерова О.Ю., Ефимова Т.П., Новикова Т.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 1088; Ozerova O.Yu., Efimova T.P., Novikova T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 7. P. 1381. doi 10.1134/S1070363218070058
16. Озерова О.Ю., Ефимова Т.П., Новикова Т.А., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2015. Т. 85. N 11. С. 1842; Ozerova O.Y., Efimova T.P., Novikova T.A. Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2583. doi 10.1134/S1070363215110134
17. Озерова О.Ю., Ефимова Т.П., Новикова Т.А., Гуржий В.В., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1099; Ozerova O.Y., Efimova T.P., Novikova T.A., Gurzhii V.V., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1623. doi 10.1134/S1070363215070087
18. Ефимова Т.П., Озерова О.Ю., Новикова Т.А., Белик И.В., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1564; Efimova T.P., Ozerova O.Yu., Novikova T.A., Belik I.V., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1779. doi 10.1134/S1070363213090259
19. Метелкина Э.Л., Новикова Т.А. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 12. С. 2386.
20. Морозова Н.С., Метелкина Э.Л., Новикова Т.А., Шляпочников В.А., Сергиенко О.И., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. Вып. 6. С. 1228.
21. Астахов А.М., Бука Э.С., Ревенко В.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 26.
22. Певзнер М.С., Гладкова Н.В., Кравченко Т.А. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 8. С. 1230.
23. Метелкина Э. Л., Новикова Т. А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 4. С. 619; Metelkina E.L., Novikova T.A. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 4. P. 593. doi 10.1023/B:RUJO.0000036089.08617.1c
24. Астахов А.М., Васильев А.Д., Молокеев М.С., Ревенко В.А., Степанов Р.С. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 928; Astakhov A.M., Vasil'ev A.D., Molokeev M.S., Revenko V.A., Stepanov R.S. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 6. P. 910. doi 10.1007/s11178-005-0265-0
25. Сильверштейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.
26. Воловенко Ю.М. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: Научное Партнерство, 2011. 704 с.
27. Теленюк С.Е., Метелкина Э.Л., Шляпочников В.А., Резчикова К.И. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 7. С. 1186.
28. Ketkar M., Reznik G., Green U. // Cancer Lett. 1978. Vol. 4. P. 241. doi 10.1016/S0304-3835(78)94842-5
29. Kidwai M., Misra P., Bhushan K. R., Dave B. // Synth. Commun. 2000. Vol. 30. N 16. P. 3031. doi 10.1080/00397910008087451
30. Henry R.A., Makovsky R.C., Smith G.B.L. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N 1. P. 474. doi 10.1021/ja01145a513
31. Григоровский А.М., Кимен З.М. // ЖОХ. 1948. Т. 18. С. 171.

Synthesis of 5-Substituted *N*-Nitro-2,4-dihydro-(3*H*)-1,2,4-triazole-3-imines

O. Yu. Ozerova*, T. P. Efimova, and T. A. Novikova

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 19186 Russia

* *e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Received May 6, 2020; revised May 6, 2020; accepted May 16, 2020

The reactions of 1-amino-2-nitroguanidine with carboxylic acid chlorides at room temperature were studied. The resulting *N*-(2-nitroguanidino)carboxylic acid amides underwent cyclization to *N*-nitro-1,2,4-triazolimines when heated in an aqueous alkaline medium. *N*-Nitro-1,2,4-triazolimines were also obtained by a one-pot method. Structure of the synthesized compounds was characterized by ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, IR, and UV spectroscopy methods.

Keywords: 1-amino-2-nitroguanidine, carboxylic acid chlorides, *N*-(2-nitroguanidino)carboxylic amides, *N*-nitro-1,2,4-triazolimines