

# СИНТЕЗ КАРБАМОИЛАЗИДОВ И 1-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛ-5-ОНОВ ИЗ ИЗОЦИАНАТОВ И $\text{NaN}_3$ В ПРИСУТСТВИИ $\text{ZnCl}_2$

© 2022 г. Е. А. Тищенко, Л. В. Мызников\*

*Институт экспериментальной медицины, ул. Академика Павлова 12, Санкт-Петербург, 197376 Россия  
\*e-mail: myznikov\_lv@mail.ru*

Поступило в редакцию 12 января 2021 г.

После доработки 2 февраля 2022 г.

Принято к печати 4 февраля 2022 г.

Изоцианаты легко вступают во взаимодействие с  $\text{NaN}_3$  в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  в органических растворителях с образованием соответствующих карбамоилазидов. Образование карбамоилазидов проходит за 5–10 мин при комнатной температуре, что позволяет исключить опасность выделения азидоводородной кислоты в ходе синтеза. Полученные карбамоилазиды без выделения могут быть использованы для получения 1-замещенных тетразол-5-онов.

**Ключевые слова:** изоцианаты, карбамоилазиды, 1-замещенные тетразол-5-оны, азид натрия, хлорид цинка(II)

**DOI:** 10.31857/S0044460X22050080, **EDN:** CJPAYI

Карбамоилазиды и изомерные им 1-замещенные тетразол-5-оны являются важными интермедиатами в органической химии и строительными блоками для получения лекарственных препаратов. Так, карбамоилазиды могут использоваться в синтезе симметричных и несимметричных мочевины [1], хиначолонов [2] и триазолов [3]. Применение 1-замещенных тетразол-5-онов в большой степени связано с получением биологически активных веществ. Например, используемые на практике быстродействующий анальгетик альфентанил [4] и гербицид фентразамид [5] относятся к производным этих соединений.

Наиболее удобным методом синтеза карбамоилазидов и 1-замещенных тетразол-5-онов является реакция доноров азидов с доступными изоцианатами. В случае карбамоилазидов наиболее мягкие условия обеспечиваются при взаимодействии изоцианатов с азидоводородной кислотой, реакция с которой заканчивается в течение нескольких часов при комнатной температуре [6]. Взрывоопасность и токсичность свободной азидоводородной кис-

лоты препятствуют широкому распространению этого метода, по этой причине в последние годы предложено значительное количество альтернативных способов получения карбамоилазидов. Общей тенденцией стал отказ от использования азидоводородной кислоты в пользу триметилсилилазида [7] и уход от использования изоцианатов в качестве исходных веществ. Так, например, описано получение карбамоилазидов из спиртов [8], альдегидов [9] и некоторых других соединений [7, 10, 11]. Следствием такого подхода стала необходимость применения дорогостоящих, труднодоступных реагентов, высоких или наоборот низких температур, увеличилась продолжительность синтеза.

1-Замещенные тетразол-5-оны обычно получают из изоцианатов при их продолжительном нагревании в присутствии триметилсилилазида или  $\text{AlCl}_3$  и избытка  $\text{NaN}_3$  [6, 7]. Следует отметить, что длительное нагревание источников азидов, особенно в присутствии следов воды, все равно приводит к выделению свободной азидоводородной кислоты, что снижает ценность указанных методов. В

Схема 1.

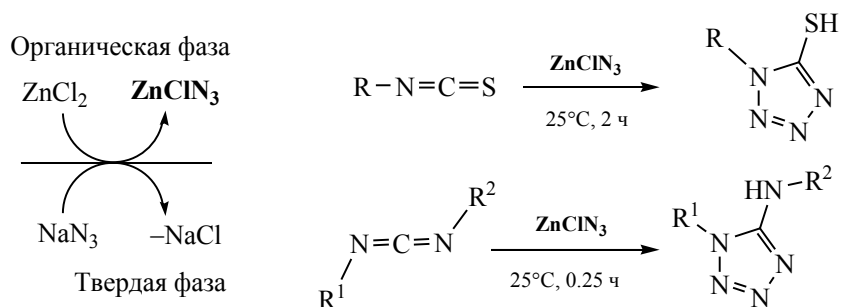
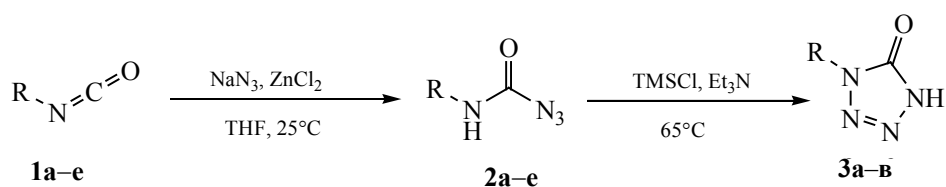


Схема 2.



$R = PhNCO$  (**1a**),  $CH_2(PhNCO)_2$  (**1b**),  $PhCH_2NCO$  (**1b**),  $4-CH_3OPhNCO$  (**1r**),  $4-ClPhNCO$  (**1d**),  $OCN(CH_2)_6NCO$  (**1e**).

этой связи проблема поиска новых безопасных способов получения карбамоилазидов и 1-замещенных тетразол-5-онов остается актуальной.

В последние годы соединения цинка привлекают значительное внимание как основа для получения комплексных соединений [12, 13], а также как катализаторы в реакциях циклоприсоединения [14, 15]. Изучая реакцию циклоприсоединения  $NaN_3$  к изотиоцианатам и карбодиимидам, мы обнаружили, что значительного сокращения продолжительности и температуры синтеза можно добиться, если проводить реакцию в присутствии солей цинка в среде органических растворителей. При этом соли цинка выступают одновременно в качестве катализатора межфазного переноса и в качестве катализатора циклоприсоединения (схема 1) [16, 17].

Основываясь на полученных результатах, мы предположили, что применение системы  $NaN_3-ZnCl_2$  позволит усовершенствовать синтез карбамоилазидов и 1-замещенных тетразол-5-онов из изотиоцианатов. Действительно, мы нашли, что изотиоцианаты вступают в реакцию с системой  $NaN_3-ZnCl_2$  при комнатной температуре, при этом образуются соответствующие карбамоилазиды (схема 2).

На первом этапе  $NaN_3$  вводится в реакцию с безводным  $ZnCl_2$  при комнатной температуре в безводном ТГФ для образования смешанной соли  $ZnClN_3$ , после чего в реакционную массу приливали раствор соответствующего изоцианата в ТГФ. Через 5–10 мин следов изоцианата в реакционной смеси зафиксировать не удавалось. Карбамоилазиды **2a-e** были выделены с выходами 65–76%. Реакция очень чувствительна к следам воды, в присутствии которой основными продуктами становятся соответствующие симметричные мочевины.

Предварительно полученные карбамоилазиды могут быть использованы для получения 1-замещенных тетразол-5-онов в одnoreакторном процессе с использованием подхода, предложенного в работе [7]. Для этого в реакционную массу после образования карбамоилазидов добавляли  $TMSCl$  и  $Et_3N$  и перемешивали при кипении 12 ч (схема 2). 1-Замещенные тетразол-5-оны **3a** и **3b** были выделены с выходами 71 и 65% соответственно. Снижение выхода тетразола **3b** до 39% может быть обусловлено увеличением количества побочных продуктов из-за наличия в исходном субстрате двух изотиоцианатных групп.

Таким образом, применение  $ZnCl_2$  в качестве катализатора в синтезе карбамоилазидов и 1-за-

щенных тетразол-5-онов из изоцианатов и  $\text{NaN}_3$  позволяет отказаться от применения свободной азидоводородной кислоты, значительно снизить опасность ее выделения в ходе реакции, сократить продолжительность и температуру синтеза. Система  $\text{NaN}_3\text{--ZnCl}_2$  может рассматриваться как синтетический эквивалент азидоводородной кислоты в синтезе тетразолов из гетерокумуленов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали с помощью спектрометра Shimadzu FTIR-8400S. Элементный анализ проводили на анализаторе LECO CHNS-932. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя. Температуры плавления определены на столике Кофлера, снабженном микроскопом, со скоростью нагрева 2 град/мин. Чистоту и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Merk Silica gel 60 F254.

**Фенилкарбамоил азид (1а).** К суспензии 1.64 г (25 ммоль)  $\text{NaN}_3$  в 15 мл безводного ТГФ при 20°C добавляли 2.51 г (18 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ . Смесь перемешивали 15 мин, затем добавляли раствор 2 г (17 ммоль) фенилизоцианата в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали еще 5 мин, затем выливали в 30 мл воды и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 1. Полученную суспензию экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), экстракт сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. Выход 1.52 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 105–106°C ( $\text{CCl}_4$ ) (т. пл. 108–109°C [7]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3326 (N–H), 2146 ( $\text{N}_3$ ), 1701 (C=O), 1499 (Ph), 1176 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.09–7.14 м (1H, Ph), 7.32–7.37 м (2H, Ph), 7.64 д (2H, Ph,  $J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), 9.20 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 119.03 (Ph), 123.89 (Ph), 128.9 (Ph), 138.4 (Ph), 153.82 (C=O). Найдено, %: C 52.08; H 3.69; N 34.39.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 51.85; H 3.73; N 34.55.

**(Метиленбис[4,1-фенилен])дикарбамоил-азид (1б)** получали аналогично из 1.25 г (19 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 2.17 г (16 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 2 г (8 ммоль) дифенилизоцианата, 20 мл ТГФ. Выход

1.3 г (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 169–172°C (EtOH– $\text{H}_2\text{O}$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3333 (N–H), 2924 ( $\text{CH}_2$ ), 2143 ( $\text{N}_3$ ), 1691 (C=O), 1511 (Ph), 1182 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 3.93 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.20–7.22 м (4H, Ar), 7.54 д (4H, Ar,  $J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), 9.16 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 40.23 ( $\text{CH}_2$ ), 119.19 (Ar), 129.19 (Ar), 136.37 (Ar), 137.21 (Ar), 153.7 (C=O). Найдено, %: C 53.55; H 3.51; N 33.46.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 53.57; H 3.60; N 33.32.

**Бензилкарбамоилазид (1в)** получали аналогично из 0.37 г (5.6 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 0.56 г (4.1 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 0.5 г (3.8 ммоль) бензилизоцианата, 10 мл ТГФ. Выход 0.34 г (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 77–79°C (EtOH– $\text{H}_2\text{O}$ ) (т. пл. 80–81°C [8]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3339 (N–H), 2934 ( $\text{CH}_2$ ), 2163 ( $\text{N}_3$ ), 1679 (C=O), 1528 (Ph), 1184 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.43 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 7.27–7.39 м (5H, Ar), 9.04 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 45.11 ( $\text{CH}_2$ ), 127.56 (Ph), 127.71 (Ph), 127.91 (Ph), 137.28 (Ph), 156.56 (C=O). Найдено, %: C 54.68; H 4.78; N 31.76.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 54.54; H 4.58; N 31.80.

**(4-Хлорфенил)карбамоилазид (1г)** получали аналогично из 2.22 г (34 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 3.41 г (25 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 3.5 г (23 ммоль) 4-хлорфенилизоцианата, 25 мл ТГФ. Выход 2.5 г (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 107–108°C (EtOH– $\text{H}_2\text{O}$ ) (т. пл. 104–105°C [9]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3291 (N–H), 2134 ( $\text{N}_3$ ), 1689 (C=O), 1543 (Ph), 1183 (C–N), 826 (C–Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.30–7.42 м (4H, Ar), 7.01 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 120.50 (Ar), 129.24 (Ar), 129.78 (Ar), 135.48 (Ar), 154.1 (C=O). Найдено, %: C 42.60; H 2.42; N 28.76.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}$ . Вычислено, %: C 42.77; H 2.56; N 28.50.

**(4-Метоксифенил)карбамоилазид (1д)** получали аналогично из 1.63 г (25 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 2.5 г (18 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 2.5 г (17 ммоль) 4-метоксифенилизоцианата, 25 мл ТГФ. Выход 1.62 г (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 112–114°C (EtOH– $\text{H}_2\text{O}$ ) (т. пл. 114–116°C [9]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3323 (N–H), 2931 ( $\text{CH}_3$ ), 2149 ( $\text{N}_3$ ), 1676 (C=O), 1511 (Ph), 1238 (C–O–C=), 1180 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.82 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.83 уш. с (1H, NH), 6.87–6.90 м (2H, Ar), 7.37 д (2H, Ar,  $J_{\text{HH}}$

8.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 55.52 ( $\text{CH}_3$ ), 114.36 (Ar), 121.23 (Ar), 129.89 (Ar), 154.03 (Ar), 156.73 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 49.87; Н 4.01; N 28.93.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 50.00; Н 4.20; N 29.15.

**Гексан-1,6-дикарбамоилазид (1e)** получали аналогично из 1.86 г (29 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 3.23 г (24 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 2 г (12 ммоль) гексаметилендиизоцианата, 20 мл ТГФ. Выход 1.48 г (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 112–114°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3340 (N–H), 2243 ( $\text{N}_3$ ), 1711 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1128 (C–N), 727 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (ацетон- $d_6$ ): 1.35–1.57 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.15–3.20 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.20 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. (ацетон- $d_6$ ): 26.08 ( $\text{CH}_2$ ), 29.20 ( $\text{CH}_2$ ), 40.62 ( $\text{CH}_2$ ), 155.66 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 37.92; Н 5.37; N 44.15.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 37.79; Н 5.55; N 44.07.

**1-Фенил-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-он (2a)**. К суспензии 1.64 г (25 ммоль)  $\text{NaN}_3$  в 15 мл безводного ТГФ при 20°C добавляли 2.51 г (18 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ . Смесь перемешивали 15 мин и добавляли раствор 2 г (17 ммоль) фенилизоцианата в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали еще 5 мин, затем последовательно при комнатной температуре по каплям добавляли 1.89 мл (15 ммоль)  $\text{TMSCl}$  и 1.72 мл (12 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 5 мл ТГФ. Реакционную массу нагревали при кипении в течение 12 ч, после чего выливали в 75 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 1. Полученную суспензию экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), экстракт сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. Выход 1.22 г (61%), бесцветные кристаллы, т. пл. 187–193°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ ) (т. пл. 185–190°C [7]). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3328 (N–H), 1648 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1549 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1448 (Ph), 1156 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (ацетон- $d_6$ ): 7.40–7.45 м (1H, Ph), 7.55–7.59 м (2H, Ph), 7.95–7.98 м (2H, Ph), 13.46 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. (ацетон- $d_6$ ): 119.19 (Ph), 127.41 (Ph), 129.35 (Ph), 134.94 (Ph), 150.00 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 52.03; Н 3.86; N 33.46.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 51.85; Н 3.73; N 34.55.

**1-Бензил-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-он (2b)** получали аналогично из 0.74 г (11 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 1.12 г (8 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 1 г (7.5 ммоль) бензилизоцианата, 25 мл ТГФ, 0.87 мл (7 ммоль)  $\text{TMSCl}$ ,

0.79 мл (6 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ . Выход 0.7 г (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 142–143°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3331 (N–H), 3030 ( $\text{CH}_2$ ), 1627 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1571 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1452 (Ph), 1111 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $\text{DMCO-}d_6$ ): 4.25 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.20–7.36 м (5H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. ( $\text{DMCO-}d_6$ ): 43.31 ( $\text{CH}_2$ ), 127.04 (Ph), 127.45 (Ph), 128.67 (Ph), 141.30 (Ph), 158.53 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 54.65; Н 4.65; N 31.64.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 54.54; Н 4.58; N 31.80.

**1,1'-(Метиленбис[4,1-фенилен])бис(1,4-дегидро-5H-тетразол-5-он) (2в)** получали аналогично из 1.95 г (30 ммоль)  $\text{NaN}_3$ , 3.26 г (24 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , 3 г (12 ммоль) дифенилизоцианата, 40 мл ТГФ, 2.72 мл (21 ммоль)  $\text{TMSCl}$ , 2.48 мл (18 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$ . Выход 1.18 г (39%), бесцветные кристаллы, т. пл. 237–240°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3034 (N–H), 2777 ( $\text{CH}_2$ ), 1716 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1512 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1427 (Ph), 1152 (C–N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $\text{DMCO-}d_6$ ): 4.05 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.41–7.43 м (2H, Ar), 7.45–7.77 м (2H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. ( $\text{DMCO-}d_6$ ): 40.40 ( $\text{CH}_2$ ), 120.35 (Ph), 129.50 (Ph), 132.80 (Ph), 140.96 (Ph), 150.58 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 53.44; Н 3.75; N 33.21.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 53.58; Н 3.60; N 33.32.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мызников Леонид Витальевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9231-5792>

Тищенко Елизавета Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8609-7610>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song S., Feng P., Zou M., Jiao N. // Chin. J. Chem. 2017. Vol. 35. N 6. P. 845. doi 10.1002/cjoc.201600914
2. Frost G.B., Mittelstaedt M.N., Douglas C. // J. Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 7. P. 1727. doi 10.1002/chem.201805904
3. Haldon E., Alvarez E., Nicasio M.C., Perez P. // J. Chem. Commun. 2014. Vol. 50. N 64. P. 8978. doi 10.1039/c4cc03614j

- Janssens F., Torremans J., Janssen P.A.J. // *J. Med. Chem.* 1986. Vol. 29. N 11. P. 2290. doi 10.1021/jm00161a027
- Toshio G., Koichi M., Fritz M., Seishi I., Katsuaki W. Pat. 5362704A1 (1997). USA.
- Lieber E., Minnis R.L., Rao C.N.R. // *Chem. Rev.* 1965. Vol. 65. N 3. P. 377. doi 10.1021/cr60235a003
- Tsuge O., Urano S., Oe K. // *J. Org. Chem.* 1980. Vol. 45. N 25. P. 5130. doi 10.1021/jo01313a021
- Li X.-Q., Wang W.-K., Han Y.-X., Zhang C. // *Adv. Synth. Catal.* 2010. Vol. 352. N 14–15. P. 2528. doi 10.1002/adsc.201000318
- Wei R., Ge L., Bao H., Liao S., Li Y. // *Synthesis.* 2019. Vol. 51. N 24. P. 4645. doi 10.1055/s-0039-1690683
- García-Egido E., Fernández-Suárez M., Muñoz L. // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73. N 7. P. 2909. doi 10.1021/jo702506v
- Feng P., Sun X., Su Y., Li X., Zhang L., Shi X., Jiao N. // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16. N 12. P. 3388. doi 10.1021/ol5014476
- Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Гусев А.Н., Балуда Ю.И., Рюш И.О. // *Коорд. хим.* 2021. Т. 47. № 5. С. 283. *Shul'gin V.F., Kiskin M.A., Gusev A.N., Baluda Yu.I., Ryush I.O.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. Vol. 47. N 5. P. 326. doi 10.1134/S1070328421050079
- Санченко С.А., Санарбаев Е.С., Дубцев Д.Н., Федин В.П. // *Коорд. хим.* 2013. Т. 39. № 8. P. 451; *Sapchenko S.A., Saparbaev E.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 39. N 8. P. 549. doi 10.1134/S1070328413080071
- Shin M.S., Oh B.J., Ryu J.Y., Park M.H., Kim M., Lee J., Kim Y. // *Polyhedron.* 2017. Vol. 125. P. 101. doi 10.1016/j.poly.2016.10.005
- Demko Z.P., Sharpless K.B. // *J. Org. Chem.* 2001. Vol. 66. P. 7945. doi 10.1021/jo010635w
- Мызников Л.В., Ворона С.В., Артамонова Т.В., Зевацкий Ю.Э. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 4. С. 597; *Myznikov L.V., Vorona S.V., Artamonova T.V., Zevatskii Y.E.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 4. P. 731. doi 10.1134/S1070363217040119
- Vorona S.V., Zevatskii Y.E., Myznikov L.V. // *ChemistrySelect.* 2019. Vol. 4. N 36. P. 10846. doi 10.1002/slct.201903162

## Synthesis of Carbamoyl Azides and 1-Substituted Tetrazol-5-ones from Isocyanates and $\text{NaN}_3$ in the Presence of $\text{ZnCl}_2$

E. A. Tishchenko and L. V. Myznikov\*

*Institute of Experimental Medicine, St. Petersburg, 197376 Russia*

\*e-mail: myznikov\_lv@mail.ru

Received January 12, 2021; revised February 2, 2022; accepted February 4, 2022

Isocyanates readily reacts with  $\text{NaN}_3$  in the presence of  $\text{ZnCl}_2$  in organic solvents to form the corresponding carbamoyl azides. The formation of carbamoyl azides completed in 5–10 min at room temperature, which prevent the risk of release of hydrogen azide. The obtained carbamoyl azides without isolation can be used for the preparation of 1-substituted tetrazol-5-ones.

**Keywords:** isocyanates, carbamoyl azides, 1-substituted tetrazol-5-ones, sodium azide, zinc(II) chloride