

МЕТОД СИНТЕЗА 2-(1,3-ДИФЕНИЛ-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ИЛ)-2,2-ДИНИТРОАЦЕТОНИТРИЛА И ЕГО РЕАКЦИЯ С ДИАЗОМЕТАНОМ

© 2020 г. А. Г. Тырков^{a, *}, Е. А. Юртаева^{b, **}

^a ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», 414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1
*e-mail: tyrkov@rambler.ru

^b ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный медицинский университет»,
Пятигорский медико-фармацевтический институт-филиал,
357532, Россия, г. Пятигорск, пр. Калинина 11
**e-mail: tyrkova.katerina@yandex.ru

Поступила в редакцию 26 марта 2020 г.

После доработки 14 мая 2020 г.

Принята к публикации 15 мая 2020 г.

Разработан метод синтеза 2-(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрила и исследована его реакция с диазометаном, протекающая по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения и завершающаяся образованием разделяемой смеси 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-2H-1,2,3-триазолов. Последние взаимодействуют с КОН в этаноле с образованием калиевых солей 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)аци-нитрометил]-1,2,3-триазолов.

Ключевые слова: 2-(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрил, бромциан, диазометан, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения, 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-2H-1,2,3-триазолы, калиевые соли 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)аци-нитрометил]-1,2,3-триазолов.

DOI: 10.31857/S051474922008011X

Химические превращения гетарильных производных динитроацетонитрила изучены в недостаточной степени. Известно только, что 2,2-динитро-2-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)ацетонитрил и 2,2-динитро-2-(2-метил-2H-тетразол-5-ил)ацетонитрил реагируют с диазометаном с образованием продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения – динитро(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)-1,2,3-триазол-4-ил)метанов и 5-[(динитро)-(1,2,3-триазол-4-ил)метил]-2-метилтетразолов соответственно [1, 2].

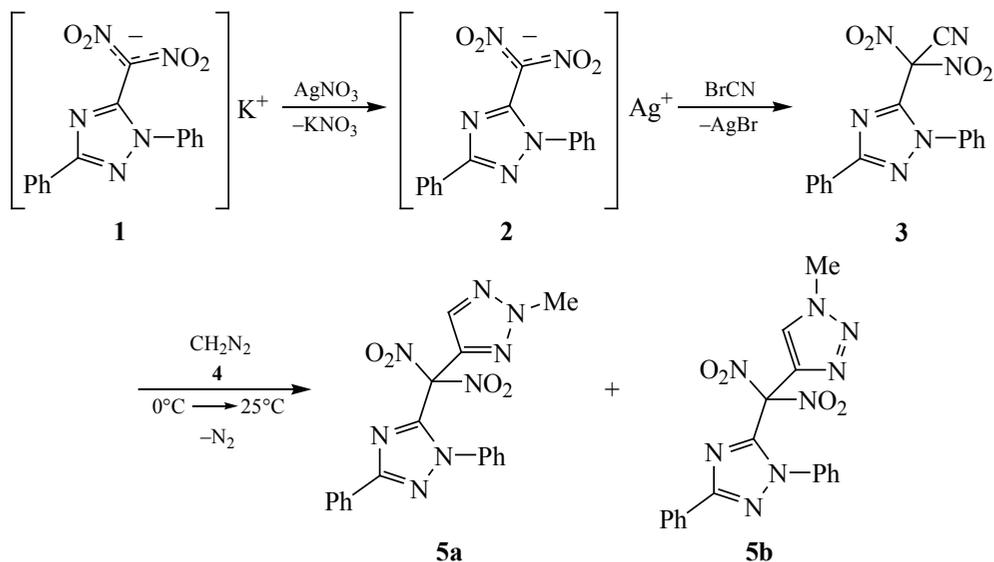
С целью исследования степени общности ранее осуществленных реакций синтеза гетарильных производных динитроацетонитрила (например, 2,2-динитро-2-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)ацетонитрил и 2,2-динитро-2-(2-метил-2H-тетразол-5-ил)ацетонитрил) нами предпринята по-

пытка распространить эту реакцию на новое соединение динитроацетонитрила – 2-(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрил **3**.

Соединение **3** синтезировано за счет введения цианогруппы в динитрометильный фрагмент серебряной соли 5-динитрометил-1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазола **2**, полученной из калиевой соли азола **1** (схема 1).

Структура серебряной соли **2** установлена методами ИК и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а состав – данными элементного анализа. В ИК спектре присутствует группа полос поглощения, сложный контур которых может соответствовать группировке фрагмента C(NO₂)₂⁻ при 1540, 1490, 1462, 1370, 1260, 1143 см⁻¹, что согласуется с лите-

Схема 1.



ратурными данными [3]. Не противоречит этому и близость положения сигнала центрального атома углерода в спектре ЯМР ^{13}C соли **2** (δ 136.1 м.д.), снятом в воде, с сигналами атома углерода *гем*-динитрометильной группы серебряной соли 5-(динитрометил)-2-метил-2*H*-тетразола (δ 136.2 м.д.) [4]. При обработке соли **2** избытком бромциана при 40°C в течение 20 ч протекает процесс *S*-алкилирования и динитроацетонитрил **3** образуется с выходом 65%, что позволяет рассмотреть способ получения этого соединения, как препаративный. Аналогично протекает процесс цианирования серебряных солей тринитрометана иодцианом и замещенных динитрометана бромцианом [4, 5]. Структура соединения **3** установлена методами ИК, электронной, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, а состав – данными элементного анализа. В ИК спектре этого соединения присутствуют как слабая полоса поглощения валентных колебаний нитрильной группы при 2255 cm^{-1} , так и интенсивные полосы поглощения валентных колебаний *гем*-динитрометильной группы при 1600 cm^{-1} (ν_{as}) и 1280 cm^{-1} (ν_{s}). Разность частот симметричного и асимметричного валентных колебаний $\Delta(\text{NO}_2)$ составляет 320 cm^{-1} , что характерно для динитроацетонитрилов [6]. Как известно, положение полос поглощения нитрогруппы в ИК спектрах и величина $\Delta(\text{NO}_2)$ могут быть использованы в аналитических целях для различия моно-, *гем*-динитро- и тринитроалканов [7]. Параметр $\Delta(\text{NO}_2)$ нитро-

групп динитроацетонитрила **3** значительно выше, чем моно- ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$) и *гем*-динитроалканов ($\sim 250 \text{ cm}^{-1}$), и близок к разности частот, характерной для полинитроалканов (300 cm^{-1}). Очевидно, это связано с электрооакцепторным влиянием на динитрометильную группу цианогруппы и 1,2,4-триазольного цикла. В электронном спектре нитрила **3**, кроме полосы поглощения 1,2,4-триазольного цикла при 235 нм, наблюдается специфическая полоса поглощения при 280 нм, характерная для нитроацетонитрилов и отвечающая запрещенному $n \rightarrow \pi^*$ переходу [7]. Ее интенсивность ($\lg \epsilon$ 2.07) ближе к интенсивности аналогичной полосы в спектрах динитроацетонитрилов – (2,2-динитробутаннитрила или тринитроацетонитрила ($\lg \epsilon$ 2.06–2.17), чем *гем*-динитроалканов ($\lg \epsilon$ 1.76) [6]. В спектре ЯМР ^{13}C фиксируется сигнал атома углерода *гем*-динитрометильной группы при 115.5 м.д., что согласуется со значениями δ подобных фрагментов молекул в аналогичных соединениях – 2-(2-метилтетразол-5-ил)-2,2-динитроацетонитриле (118.1 м.д.) и тринитроацетонитриле (113.2 м.д.) [4, 6].

Установлено, что динитроацетонитрил **3** реагирует в мягких условиях с избытком диазметана **4** региоселективно, по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием *N*-алкилированных 4-[(1,3-дифенил-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-2*H*-1,2,3-три-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 №8 2020

азолов **5a**, **b**, которые удалось разделить методом колоночной хроматографии. Динитроацетонитрил **3** выступает в этой реакции как активированный динитротриазолилметильной группой диполярнофил, а диазометан **4**, – как 1,3-диполь. Выделение изомерных 1,2,3-триазолов **5a** и **5b** свидетельствует об амбидентном характере аниона 4-[(1,3-дифенил-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-2*H*-1,2,3-триазола. Преобладание среди синтезированных соединений *N*²-изомера **5a** свидетельствует о большей нуклеофильности атома азота *N*² триазольного цикла и о большей стабильности 2*H*-таутомера, что согласуется с литературными данными [8].

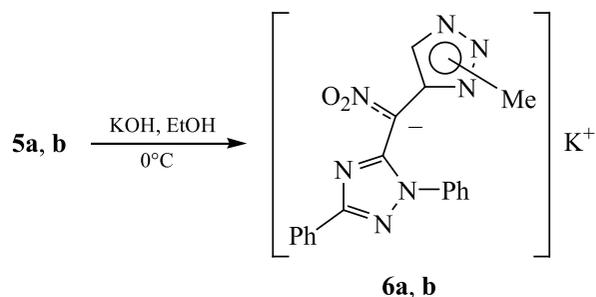
Строение циклоаддуктов **5a** и **5b** установлено методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа. Картина ИК спектров характерна для полинитрометильных соединений, так полосы поглощения валентных колебаний группы NO₂ зафиксированы в области 1580 см⁻¹ (*v*_{ас}) и 1300 см⁻¹ (*v*_{сим}), разность частот Δ(NO₂) составляет 280 см⁻¹, что на 40 см⁻¹ меньше аналогичного параметра соединения **3** и не противоречит литературным данным [8]. Аналитическим признаком изомерной принадлежности соединений **5a**, **b** может служить смещение сигнала протонов группы CH₃ 1,2,3-триазольного цикла в спектре ЯМР ¹H изомера **5a** в более слабое поле (4.25 м.д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **5b** (4.13 м.д.), а также слабopольное смещение сигнала протона группы СН триазольного кольца изомера **5b** (8.21 м.д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **5a** (8.14 м.д.), что согласуется с литературными данными [9]. Дополнительным доказательством изомерной принадлежности соединений **5a**, **b** является сравнение интенсивностей пиков ионов [HC≡N–CH₃]⁺ с *m/z* 42 и [N≡N–CH₃]⁺ с *m/z* 43. В масс-спектре изомера **5b** пик иона с *m/z* 43 малоинтенсивен (*I*_{отн} 8%), тогда как пик иона с *m/z* 42 имеет максимальную интенсивность (*I*_{отн} 100%). Можно предположить, что ион с *m/z* 42 образуется в результате фрагментации триазольного цикла и наиболее вероятный его предшественник – ион [M – NO₂]⁺, хотя не исключено образование этого фрагмента из других ионов, например из иона [M – NO₂–NO–C₂H₃N₄]⁺. В масс-спектре изомера **5a** пик иона с *m/z* 42 малоинтенсивен (*I*_{отн}

3%), тогда как относительная интенсивность пика с *m/z* 43 составляет 28%. Описанные выше закономерности диссоциативной фрагментации характерны для масс-спектров и других полинитрометильных соединений, содержащих 1,2,3-триазольный цикл [10].

В продолжение исследований в этом направлении, нами изучен процесс солеобразования соединений **5a**, **b** с избытком спиртового раствора гидроксида калия. Установлено, что реакция протекает в мягких условиях, сопровождается процессом денитрования соединений **5a**, **b** и с выходом 75–77% приводит к калиевым солям 4-[(1,3-дифенил-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил)аци-нитрометил]-1,2,3-триазолов **6a**, **b** (схема 2).

Азагетероциклы, присутствующие в молекулах соединений **5a**, **b** в мягких условиях инертны к действию щелочей. Сопоставление выходов солей **6a**, **b** позволяет сделать заключение о том, что строение изомеров **5a**, **b** не оказывает существенного влияния на процесс солеобразования. Строение солей установлено методами ИК-спектроскопии, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии и электронной спектроскопии, а состав – данными элементного анализа. Для ИК спектров характерно присутствие группы интенсивных полос поглощения в области 1520, 1340–1296 см⁻¹, сложный контур которых соответствует фрагменту [C=NOO]⁻. В целом для спектров ЯМР ¹H солей **6a**, **b** характерно смещение сигналов протонсодержащих групп в более сильное поле, а их анализ позволил выявить те же закономерности, что и для их ковалентных аналогов **5a**, **b**, – смещение сигнала протонов группы CH₃ триазольного цикла изомера **5a** в более слабое поле (4.24 м.д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **5b** (4.12 м.д.), а также слабopольное смещение сигнала протона группы СН

Схема 2.



триазольного кольца изомера **5b** (8.20 м.д.), по сравнению с аналогичным сигналом изомера **5a** (8.12 м.д.). В спектрах ЯМР ^{13}C фиксируется смещение в сильное поле сигналов атомов углерода азазетероциклических колец солей **6a**, **b** по сравнению с веществами **5a**, **b**, что, по-видимому, обусловлено ионной природой этих соединений. Электронные спектры характеризуются появлением новой полосы поглощения с λ_{max} 320 нм, что характерно для солей мононитроалканов [11].

Исследованная реакция 2-(1,3-дифенил-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрила с диазометаном позволяет встраивать 1,2,3-триазольный цикл в базовую часть молекулы соединений **5a**, **b** в результате реализации *one-pot* процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных веществ снимали на спектрофотометре InfraLUM FT-02 (Россия) в хлороформе или в таблетках KBr (для соединений **2**, **6a**, **b**) в интервале частот 4000–400 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker Avance II 300 SF (Германия) с рабочей частотой соответственно 500 и 125 МГц в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектроскопические исследования проводили на приборе Finnigan SSQ-7000 (США) в режиме прямого ввода, энергия ионизации 70 эВ, температура испарения образцов 500–550°C. Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом восходящей ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе растворителей ацетон–гексан, 2:3, проявление парами йода [12]. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro EA-3000 фирмы Euro Vector (Италия). Температуры разложения определены на приборе Stuart SMP 10 (Германия). Калиевую соль 5-динитрометил-1,3-дифенил-1*H*-1,2,4-триазола **2** получали по известной методике [13], диазометан **4** по способу [14]. Нитрат серебра и бромциан использовали марки «хч» фирмы «Aldrich».

Серебряная соль 5-аци-динитрометил-1,3-дифенил-1*H*-1,2,4-триазола (2). К 5 ммоль калиевой соли 1,2,4-триазола (**1**) в 10 мл воды при 40°C приливали раствор 7 ммоль AgNO_3 в минимуме воды. Раствор охлаждали до 0°C и выдер-

живали 20 мин, осадок соли **2** отфильтровывали, дважды промывали минимальным количеством холодной воды и сушили в вакуум-эксикаторе 3 ч. Выход 1.820 г (84%), бесцветные кристаллы, т.разл. 174–177°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1542, 1460, 1375, 1260, 1140 $[\text{C}(\text{NO}_2)_2]^-$. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 122.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 136.1 (C^6), 147.5 (C^3), 156.2 (C^5). Найдено, %: С 41.51; Н 2.18; N 16.05. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{AgN}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: С 41.67; Н 2.32; N 16.20.

2-(1,3-Дифенил-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил)-2,2-динитроацетонитрил (3). В ампулу из толстого стекла засыпали смесь 5 ммоль соли **2** и 6 ммоль бромциана. Ампулу осторожно запаивали, помещали во взрывобезопасный бокс и нагревали 20 ч при 80°C. Содержимое ампулы экстрагировали диэтиловым эфиром 2×10 мл, растворитель упаривали под вакуумом, осадок подвергали хроматографированию на нисходящей стеклянной колонке (10×500 мм), заполненной активированным силикагелем марки Silicagel 100/400 μ с использованием растворителей ряда Траппе. Элюент для соединения **3** – четыреххлористый углерод. Выход 1.051 г (60%), бесцветные кристаллы, т.пл. 78–81°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2255 (CN), 1600, 1280 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.55–7.74 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 108.2 (CN), 115.5 (C^6), 122.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 147.4 (C^3), 156.3 (C^5). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 235 (4.14), 280 (2.07). Найдено, %: С 54.71; Н 2.69; N 23.86. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 54.86; Н 2.86; N 24.00.

4-[(1,3-Дифенил-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-2*H*-1,2,3-триазолы 5a, b (общая методика). К перемешиваемому раствору 2 ммоль соединения **3** в 20 мл осушенного диэтилового эфира при 0°C порциями добавляли раствор диазометана **4** в том же растворителе до прекращения выделения азота. Реакционную смесь выдерживали при 25°C в течение 24 ч. Растворитель упаривали под вакуумом, остаток подвергали хроматографированию на нисходящей стеклянной колонке (10×500 мм), заполненной активированным силикагелем марки Silicagel 100/400 μ с использованием

растворителей ряда Траппе. Элюент для соединения **5a** – бензол, для соединения **5b** – диэтиловый эфир.

4-[(1,3-Дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-2-метил-2H-1,2,3-триазол (5a). Выход 0.284 г (35%), бледно-желтое масло, n_D^{20} 1.4552. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, 1300 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.25 с (3H, CH_3), 7.58–7.75 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 8.14 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 43.6 (CH_3), 121.2 (C^6), 122.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 133.9 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 135.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 136.5 (C^4), 137.8 (C^5), 148.3 (C^3), 157.5 (C^5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 406 (8) [M] $^+$, 405 (5) [$M-1$] $^+$, 360 (100), 46 (15), 43 (28), 42 (3), 30 (52). Найдено, %: C 53.03; H 3.28; N 27.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 53.20; H 3.45; N 27.59. M 406.36.

4-[(1,3-Дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)динитрометил]-1-метил-1H-1,2,3-триазол (5b). Выход 0.122 г (15%), бесцветные кристаллы, т.пл. 77–80°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, 1300 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.13 с (3H, CH_3), 7.57–7.78 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 8.21 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 37.8 (CH_3), 122.4 (C^6), 123.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 134.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 135.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.2 (C^5), 135.6 (C^4), 148.6 (C^3), 157.8 (C^5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 406 (10) [M] $^+$, 405 (8) [$M-1$] $^+$, 46 (22), 43 (8), 42 (100), 30 (45). Найдено, %: C 53.05; H 3.24; N 27.45. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 53.20; H 3.45; N 27.59. M 406.36.

Калиевые соли 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)аци-нитрометил]-1,2,3-триазолов **6a, **b** (общая методика).** К раствору 3 ммоль соединений **5a**, **b** в 10 мл этанола добавляли по каплям при 0°C избыток насыщенного спиртового раствора КОН до pH 9.0, реакционную смесь выдерживали при этой температуре 1 ч, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

Калиевая соль 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)аци-нитрометил]-2-метил-2H-1,2,3-триазола (6a). Выход 0.922 г (77%), белые кристаллы, т.разл. 215–217°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1520, 1340–1296 ($\text{C}=\text{NOO}^-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.24 с (3H, CH_3), 7.58–7.74 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$, $2\text{C}_6\text{H}_5$),

8.12 с (1H, CH). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 43.4 (CH_3), 121.1 (C^6), 122.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 134.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 135.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 136.3 (C^4), 137.7 (C^5), 148.2 (C^3), 157.3 (C^5). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 235 (3.71), 320 (3.96). Найдено, %: C 53.96; H 3.36; N 24.39. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{KN}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 54.14; H 3.51; N 24.56.

Калиевая соль 4-[(1,3-дифенил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)аци-нитрометил]-1-метил-1H-1,2,3-триазола (6b). Выход 0.898 г (75%), белые кристаллы, т.разл. 235–240°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1520, 1340–1296 ($\text{C}=\text{NOO}^-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.12 с (3H, CH_3), 7.56–7.77 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 8.20 с (1H, CH). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 37.5 (CH_3), 122.1 (C^6), 123.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 134.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 135.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.1 (C^5), 135.4 (C^4), 148.5 (C^3), 157.6 (C^5). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 235 (3.70); 320 (3.95). Найдено, %: C 53.95; H 3.34; N 24.37. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{KN}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 54.14; H 3.51; N 24.56.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевцова И.А., Тырков А.Г. *ЖОрХ*. **2007**, *43*, 1740–1741. [Shevtsova I.A., Tyrkov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1742–1744.] doi 10.1134/S1070428007110309
2. Тырков А.Г., Абдельрахим М.А. *ХГС*. **2013**, *49*, 763–771. [Tyrkov A.G., Abdelraheem M.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 712–719.] doi 10.1007/s10593-013-1302-5
3. Терпигорев А.Н., Целинский И.В., Макаревич А.В., Фролова Г.М., Мельников А.А. *ЖОрХ*. **1987**, *23*, 244–254.
4. Абдельрахим М.А., Тырков А.Г., Юртаева Е.А. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 287–291. [Abdelrahim M.A., Tyrkov A.G., Yurtaeva E.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 280–284.] doi 10.1134/S1070428014020237
5. Hantzsch A., Rickenberger A. *Ber.* **1899**, *32*, 628–632.
6. Тырков А.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л. **1990**.
7. Шляпочников В.А. *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*. Ред. В.П. Ившин. Йошкар-Ола: изд-во Удм. гос. ун-та, **2007**.
8. Ладыжникова Т.Д., Соловьев Н.А., Алтухов К.В., Перекалин В.В. *ЖОрХ*. **1988**, *24*, 644–650.

9. Максикова А.В., Суханов Г.П., Верещагин Л.И., Гареев Г.А. *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **1984**, *27*, 172–177.
10. Тырков А.Г., Соловьев Н.А., Ладыжникова Т.Д., Алтухов К.В. *ЖОрХ.* **2004**, *40*, 1198–1202. [Tyrkov A.G., Solovlev N.A., Ladyzhnikova T.D., Altukhov K.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 1151–1155.] doi 10.1023/B:RUJO.0000045897.50456.f7
11. Иванов А.И., Словецкий В.И., Шевелев С.А., Ерашко В.И., Файнзильберг А.А., Новиков С.С. *ЖФХ.* **1966**, *40*, 2298–2301.
12. Кирхнер Ю. *Тонкослойная хроматография.* М.: Мир, **1981**, *1*, 129, 218.
13. Щурова Н.А., Тырков А.Г. *ЖОрХ.* **2006**, *42*, 1592–1593.
14. *Общий практикум по органической химии.* Ред. А.Н. Кост. М.: Мир, **1965**.

The Synthesis of 2-(1,3-Diphenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-yl)-2,2-dinitroacetonitrile and its Reaction with Diazomethane

A. G. Tyrkov^{a, *} and E. A. Yurtaeva^{b, **}

^a Astrakhan state university, 414000, Russia, Astrakhan, pl. Shaumyana 1

*e-mail: tyrkov@rambler.ru

^b Volgograd state medical university, Pyatigorsk medical and pharmaceutical Institute-branch,

357532, Russia, Pyatigorsk, ul. Kalinina 11

**e-mail: tyrkova.katerina@yandex.ru

Received March 26, 2020; revised May 14, 2020; accepted May 15, 2020

A method for the synthesis of 2-(1,3-diphenyl-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)-2,2-dinitroacetonitrile was developed and its reaction with diazomethane was investigated, which proceeds by the mechanism of 1,3-dipolar cycloaddition and ends with the formation of a separable mixture of 4-[(1,3-diphenyl-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)dinitromethyl]-2*H*-1,2,3-triazoles. The latter interact with KOH in ethanol to form potassium salts of 4-[(1,3-diphenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-yl)*aci*-nitromethyl]-1,2,3-triazoles.

Keywords: 2-(1,3-diphenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-yl)-2,2-dinitroacetonitrile, cyanogen bromide, diazomethane, reaction 1,3-dipolar cycloaddition, 4-[(1,3-diphenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-yl)dinitromethyl]-2*H*-1,2,3-triazoles, potassium salts 4-[(1,3-diphenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-yl)*aci*-nitromethyl]-1,2,3-triazoles