

Получение и реакционная способность 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)-фуразана с N- и O-нуклеофилами

Л.Н. Иванов, Е.М. Петрова, Е.В. Ильин

Лев Николаевич Иванова (*автор для связи*), Екатерина Михайловна Петрова

Кафедра экологии и дизайна, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина (ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина), пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100.

E-mail: ecos123@mail.ru (*автор для связи*), catinca77@mail.ru

Тел. (*не будет опубликовано*): +790365482158, +79156235959

Егор Владимирович Ильин

Кафедра ботаники, химии и экологии, Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, Театральная пл., 1, Саратов, Российская Федерация, 410012

E-mail: aw_71@mail.ru

Тел. (*не будет опубликовано*): +79036522233

Предложена рациональная четырехстадийная схема синтеза 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана. Синтез включает получение 3-амино-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана конденсацией амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты с триэтилортоформиатом, восстановительное раскрытие гидразином 1,2,4-оксадиазольного цикла с образованием амидразона 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты. Диазотирование полученного соединения нитритом натрия в уксусной кислоте приводит к получению 3-амино-4-(тетразол-5-ил)фуразана. Искомый 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан синтезирован окислением аминогруппы 3-амино-4-(тетразол-5-ил)фуразана раствором 30%-го пероксида водорода в концентрированной серной кислоте с выходом 85%. Увеличение окислительной активности системы H_2O_2/H_2SO_4 проведением стадии окисления при повышенной температуре позволило существенно уменьшить расход пероксида водорода и серной кислоты. Искомый 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан выделен путем частичной нейтрализации реакционной массы ортофосфатом натрия с последующей экстракцией этилацетатом. Суммарный выход 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана в пересчете на исходный амидоксим 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты составляет 42-48%. Показано, что реакция 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана с рядом N- и O-нуклеофильных агентов (азидом натрия, высокоосновными аминами, гидразином, гидроксидом натрия, метанолом в присутствии карбоната калия) приводит к замещению нитрогруппы рассматриваемого соединения на нуклеофил с образованием соответствующих производных 4-R-3-(тетразол-5-ил)фуразана ($R = N_3$, замещенная аминогруппа, $NHNH_2$, OH, OMe). Рассмотрены некоторые химические свойства полученных соединений. Реакция [3+2]циклоприсоединения 4-азидо-3-(тетразол-5-ил)фуразана ($R = N_3$) с пропаргиловым спиртом использована в синтезе 4-(4-гидроксиметил-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(тетразол-5-ил)фуразана. Конденсация 3-гидразино-4-(тетразол-5-ил)фуразана ($R = NHNH_2$) с карбонильными соединениями в случае проведения реакции с бензальдегидом приводит к получению соответствующего гидразона, с β -дикарбонильными соединениями (малоновым диальдегидом, ацетилацетоном) были получены производные пиразола. Синтезированные соединения охарактеризованы методами 1H и ^{13}C ядерного магнитного резонанса, ИК спектроскопии и масс-спектропии.

Ключевые слова: фуразан, 1,2,5-оксадиазол, тетразол, нуклеофильное замещение

Synthesis and reactivity of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl) furazan with *n*- and *o*-nucleophiles

L.N. Ivanov, E.M. Petrova, E.V. Il'in

Lev N. Ivanov (*автор для связи*), Ekaterina M. Petrova

Department of Ecology and Design of Gagarin Yu. A. Saratov State Technical University (Engels Techno-logical Institute (branch)). Freedom Square, 17, Engels, Saratov region, 413100, Russia
E-mail: ecos123@mail.ru (*автор для связи*), catinca77@mail.ru

Egor V. Il'in

Department of Botany, Chemistry and Ecology, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov, Theatre Square str., 1, Saratov, 410012, Russia
E-mail: aw_71@mail.ru

A rational four-stages scheme for the synthesis of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazane is proposed. The synthesis starts from the stage of 3-amino-4-(1,2,4-oxadiazol-3-yl)-furazan preparation by condensation of amidoxime of 4-aminofurazan-3-carboxylic acid with triethyl orthoformate, further reductive ring opening of 1,2,4-oxadiazole cycle. The action of hydrazine results in amidrazone of 4-aminofurazan-3-carboxylic acid formation. On the next step the diazotization of the resulting compound with sodium nitrite in acetic acid gives 3-amino-4-(tetrazol-5-yl)furazane. At last stage the titled 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan was synthesized by oxidation of the amino group of 3-amino-4-(tetrazol-5-yl)furazan by a solution of 30% hydrogen peroxide in concentrated sulfuric acid with 85% yield. The increase in the oxidative activity of the H₂O₂/H₂SO₄ system by carrying out the oxidation stage at an elevated temperature made possible to substantially reduce the consumption of hydrogen peroxide and sulfuric acid. The desired 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan was isolated by partial neutralization of the reaction mixture with sodium orthophosphate, followed by extraction with ethyl acetate. The total yield of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazane in terms of the starting amidoxime of 4-aminofurazan-3-carboxylic acid was 42-48%. It was shown that the reaction of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan with a number of N- and O-nucleophilic agents (sodium azide, high-basic amines, hydrazine, sodium hydroxide, methanol in the presence of potassium carbonate) resulted in the substitution of the nitro group of the selected compound by a nucleophile and formation of corresponding 4-R-3-(tetrazol-5-yl)furazane derivatives (R = N₃, substituted amino group, NHNH₂, OH, OMe). Some chemical properties of thereby obtained compounds are considered. Thus [3 + 2] cycloaddition reaction of 4-azido-3-(tetrazol-5-yl)furazane (R = N₃) with propargyl alcohol was used at the synthesis of 4-(4-hydroxy-methyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3-(tetrazol-5-yl)furazane. The condensation of 3-hydrazino-4-(tetrazol-5-yl)furazane (R = NHNH₂) with carbonyl compounds in the case of reaction with benzaldehyde leads to the corresponding hydrazone, with β-dicarbonyl compounds (malonaldehyde, acetylacetone) pyrazole derivatives were obtained. The synthesized compounds are characterized by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectra, by IR and mass spectroscopy.

Key words: furazan, 1,2,5-oxadiazole, tetrazole, nucleophilic substitution

ВВЕДЕНИЕ

Гистохимические исследования направлены на изучение химического состава тканей и клеток при сохранении их структуры, а также установление локализации химических веществ в определенных компонентах тканей, типах клеток и клеточных структурах [1-5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В силу того, что гистохимия имеет своей основной целью установление связи между выявляемыми веществами и их структурной локализацией, ее можно в значительной мере рассматривать как топохимию, или гистотопхимию [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схожий по смыслу термин цитохимия применяется в литературе в двух значениях – либо как ультрагистохимия клетки, либо как сумма микроскопических методов, позволяющих проводить химический и ферментативный анализ клеток или групп клеток при сохранении их морфологии.

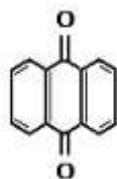


Рис. Структурная формула молекулы антрахинона
Fig. Structural formula of anthraquinone molecule

Таблица

Содержание растворителей в образцах лактида
Table. The content of solvents in lactide samples

Образец	Содержание растворителей	
	Наименование	ppm (масс.)
1-1	Бутилацетат	140
1-2	Этилацетат	143
	Бутилацетат	80

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили установить, что локализация ТМ меди и кадмия происходит преимущественно в корнях растений фасоли и сои, ткани которых выполняют барьерную функцию, защищая стебли и листья, а также генеративные органы от воздействия поллютантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луппа Х. Основы гистохимии. М.: Мир. 1980. 344 с.
2. Hassan E.A. Interaction of physical fields. *Nature and Science*. 2013. V. 11. N 12. P. 54-67. DOI: 10.6060/ghytr.20175689.uy23.
3. Пожванов Г.А., Медведев С.С. Распределение тяжелых металлов. *Физиология растений*. 2008. Т. 55. № 5. С. 786-792. DOI: 10.6060/ghytr.201329.4589.
4. Савельев В.А. Физические факторы в растениеводстве в аспекте экологических проблем Средней Азии и Казахстана. Сб. докладов. Ташкент. гос. ун-та. Ташкент. 1990. С. 95 – 99.
5. Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Стоянов А.В. Воздействие магнитного поля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 87-91. DOI: 10.6060/gh.2019.5523.

REFERENCES

1. Luppa H. Bases of histochemistry. M.: Mir. 1980. 344 p. (in Russian).
2. Hassan E.A. Interaction of physical fields. *Nature and Science*. 2013. V. 11. N 12. P. 54-67. DOI: 10.6060/ghytr.20175689.uy23.
3. Pozhvanov G.A., Medvedev S.S. Distribution of heavy metals. *Fiziologiya rasteniy*. 2008. V. 55. N 5. P. 786-792 (in Russian). DOI: 10.6060/ghytr.201329.4589.
4. Savelyev V.A. Physical factors in plant cultivation in the aspect of environmental problems of Central Asia and Kazakhstan: Coll. of presentations of Tashkent State Univers. Tashkent. 1990. P. 98-99 (in Russian).
5. Olshanskaya, L.N., Sobgaiyda N.A., Stoyanov A.V. The magnetic field influence. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 9. P. 87-91 (in Russian). DOI: 10.6060/gh.2019.5523.

Поступила в редакцию