

Тетразолы

Г.И.Колдобский, В.А.Островский

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
198013 Санкт-Петербург, Московский просп., 26, факс (812) 110-6285

Систематизированы новейшие данные по методам получения, физико-химическим свойствам и практическому применению тетразолов. Обсуждены новые результаты, полученные при изучении электронного строения, кислотно-основных свойств, таутомерии, реакционной способности и термической стабильности тетразолов. Библиография — 369 ссылок.

Оглавление

I. Введение	847
II. Методы получения тетразолов	847
III. Физико-химические свойства	852
IV. Реакции тетразолов	854
V. Применение тетразолов	860
VI. Заключение	860

I. Введение

Развитие химии тетразолов в последнее десятилетие в значительной степени связано с широким применением этих соединений в медицине,^{1–12} биохимии,^{13–17} сельском хозяйстве,^{18–20} фотографии,^{21,22} а также в качестве компонентов систем регистрации информации.^{23–25} За эти годы разработаны оригинальные^{26–29} и существенно усовершенствованы^{30–35} известные методы получения замещенных тетразолов. Благодаря этому труднодоступные и в определенной степени экзотические тетразолы стали предметом детального изучения, а в ряде случаев были рекомендованы к практическому применению. Большой интерес представляют новые результаты, полученные при изучении электронного строения,^{36–40} кислотно-основных свойств,^{41–43} таутомерии,⁴⁴ реакционной способности^{45–47} и термической стабильности тетразолов.^{48–50} Оригинальные работы, опубликованные до 1981 г., систематизированы в обзорах.^{46,51} Ниже обсуждаются новейшие данные по методам получения, физико-химическим свойствам и практическому применению тетразолов.

Г.И.Колдобский. Доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений С-Пб. гос. технол. ин-та. Область научных интересов: азотсодержащие гетероциклы, межфазный катализ в органическом синтезе. Телефон: (812)316-5349.

В.А.Островский. Доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота того же института. Область научных интересов: азотсодержащие гетероциклы, кислотный катализ органических реакций.

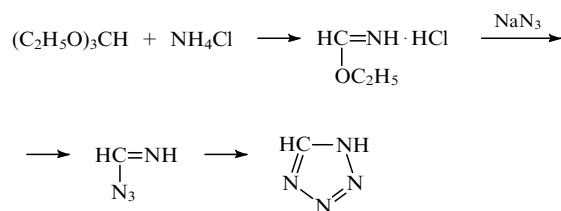
Дата поступления 27 мая 1993 г.

II. Методы получения тетразолов

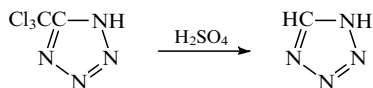
1. Тетразол

Известно несколько методов получения тетразола — взаимодействие синильной кислоты с азотистоводородной, этилформиата с азидом натрия и хлористым аммонием в уксусной кислоте, диазотирование 5-аминотетразола в присутствии восстановителей, окислительная деградация моно- и дизамещенных тетразолов и некоторые другие.⁵¹

Среди указанных методов самыми распространенными являются диазотирование 5-аминотетразола и взаимодействие ортоэтилформиата с азидом натрия. В последнем случае реакция, очевидно, протекает через стадию образования гидрохлорида иминоэфира и последующего его превращения под действием азиды натрия в тетразол.⁵²



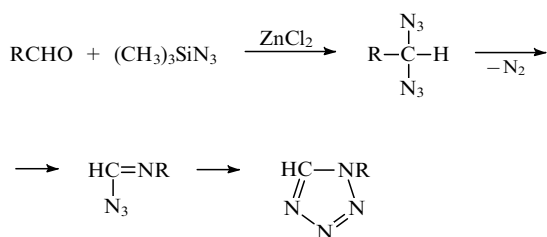
Известно, что при электрохимическом восстановлении 5-трихлорметилтетразола тетразол получается с невысоким выходом (~16%).⁵³ В то же время, согласно нашим данным, при нагревании 5-трихлорметилтетразола в 85%-ной серной кислоте тетразол образуется с выходом 75%.



Недавно описан синтез тетразола, содержащего в цикле изотоп атома углерода ^{13}C .⁵⁴

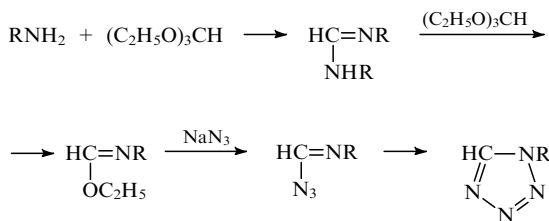
2. 1-Замещенные тетразолы

Выбор методов получения 1-замещенных тетразолов ограничен. Основным по-прежнему остается присоединение азотистоводородной кислоты к изонитрилам. Наряду с этим методом используется также реакция сочетания солей диазония с диформилгидразином или взаимодействие имидоилхлоридов, полученных из монозамещенных формамидов, с азотистоводородной кислотой.⁵¹ Из новых методов синтеза 1-замещенных тетразолов следует отметить реакцию альдегидов с триметилсилилазидом (ТМСА)⁵⁵ и аминов с этилортоформиатом и азидом натрия.^{56–59} В первом случае,⁵⁵ при взаимодействии альдегида с ТМСА сначала образуется диазид, который в результате отщепления молекулы азота и перегруппировки превращается в имидоилазид, циклизующийся в 1-замещенный тетразол.



Направление реакции зависит от соотношения альдегид:ТМСА. При трехкратном избытке ТМСА образуются 1-замещенные тетразолы, а при соотношении реагентов от 1:1 до 1:1.5 — дизамещенные тетразолы.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза 1-замещенных тетразолов является реакция аминов с этилортоформиатом и азидом натрия. Этот метод можно считать универсальным, так как для получения тетразолов могут быть использованы алифатические и ароматические амины различного строения. По мнению авторов работы,⁵⁸ образование 1-замещенных тетразолов происходит по следующей схеме:



1-Замещенные тетразолы могут быть также получены при алкилировании тетразола. Детально эта реакция будет рассмотрена при обсуждении химических свойств тетразолов.

3. 2-Замещенные тетразолы

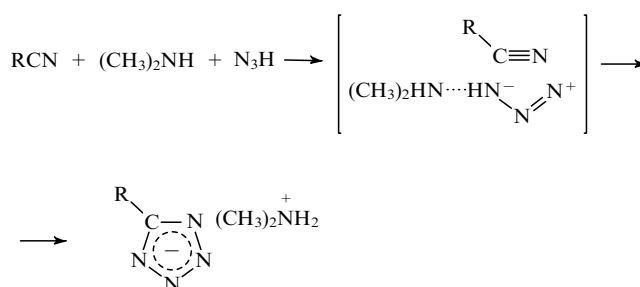
Разработка простых и эффективных способов синтеза 2-замещенных тетразолов является одной из наиболее актуальных проблем химии тетразолов. По-прежнему един-

ственным способом синтеза 2-замещенных тетразолов служит алкилирование тетразола.^{47, 51} В то же время следует иметь в виду, что, хотя при алкилировании тетразола могут быть получены самые разнообразные 2-замещенные тетразолы, реализация этого метода обычно связана с трудностями разделения изомерных 1- и 2-замещенных тетразолов, образующихся в результате реакции.

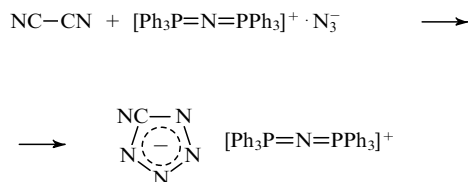
4. 5-Замещенные тетразолы

Самым распространенным методом получения 5-замещенных тетразолов является реакция нитрилов с солями азотистоводородной кислоты.⁵¹ Для этих целей могут применяться как простейшие алифатические и ароматические нитрилы, так и нитрилы сложного строения, в том числе содержащие *N*-, *O*- и *S*-гетероциклические заместители.^{60–68} При этом наиболее подходящими растворителями являются диметилформамид⁵¹ и бутанол.⁶⁹

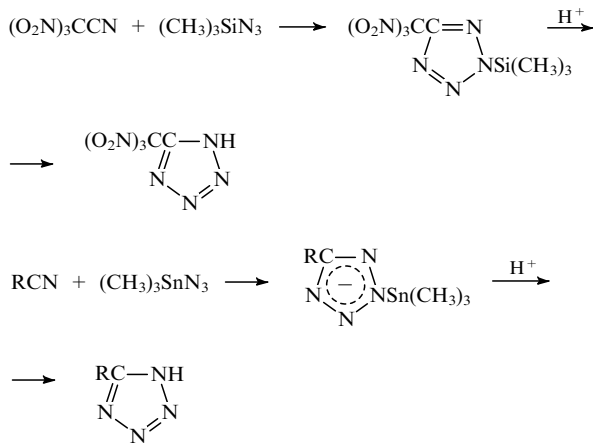
Ранее полагали, что взаимодействие нитрилов с аммонийазидами сопровождается образованием имидолазида в результате нуклеофильной атаки атома углерода нитрильной группы азид-ионом; последний циклизуется в тетразол.⁷⁰ Однако в дальнейшем при изучении кинетики этой реакции было установлено, что 5-замещенные тетразолы образуются по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения. В этом процессе диполярофилом является нитрил, а в качестве 1,3-диполя выступает Н-связанный комплекс амина с азотистоводородной кислотой.^{71, 72}



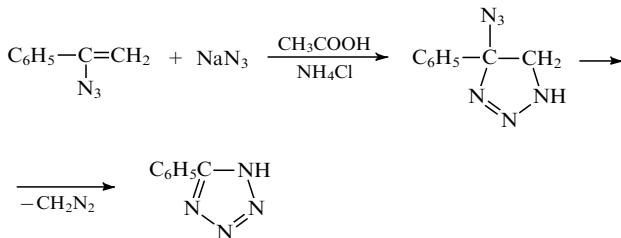
В то же время не исключается возможность образования 5-замещенных тетразолов по двухстадийному механизму. Этот механизм, по-видимому, реализуется для субстратов, в которых нитрильная группа связана с сильным электроноакцепторным заместителем, например для трифтор- и фтординитроацетонитрилов,^{73–75} а также для динитрила щавелевой кислоты.⁷⁶ В этой связи уместно отметить, что динитрил щавелевой кислоты с высокой скоростью реагирует с $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+\text{N}_3^-$. При этом с выходом 96% образуется 5-цианотетразол.⁷⁶



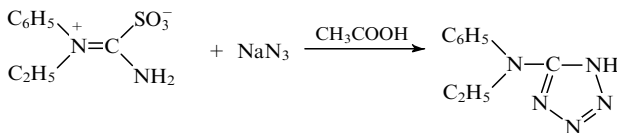
Вместо солей и комплексов азотистоводородной кислоты в реакции с нитрилами можно использовать триметилсилилазид,^{29, 74} а также триметил- и трибутилстаннилазиды.^{77, 78} В этих случаях на первой стадии образуются 1-триметилсилил- и 1-триметил(бутил)станнил-5-*R*-тетразолы, которые при кислотном гидролизе превращаются в 5-*R*-тетразолы.



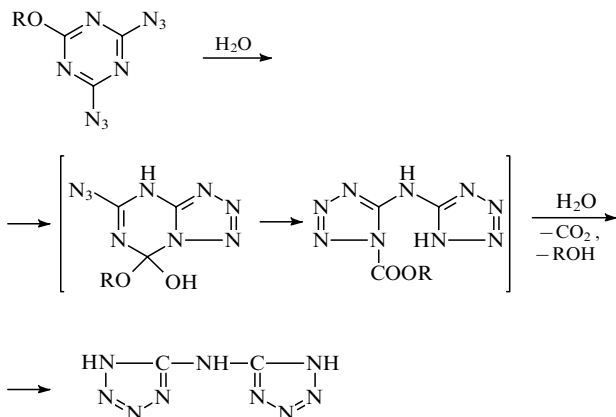
К оригинальным методам синтеза 5-замещенных тетразолов следует отнести реакцию 1-фенил-1-азидоэтилена с азидом натрия в уксусной кислоте или в ДМФА,²⁷



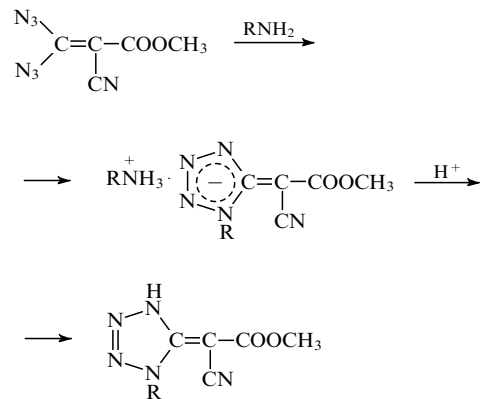
а также взаимодействие аминоксимометансульфокислот с азидом натрия в уксусной кислоте.²⁸



Интересный способ получения ди(тетразол-5-ил)амина предложен в работе⁷⁹. При нагревании 2,4-дiazидо-6-алкокси-1,3,5-триазинов в воде происходит элиминирование атома углерода цикла и связанной с ним алкоксигруппы, что приводит к ди(тетразол-5-ил)амину.



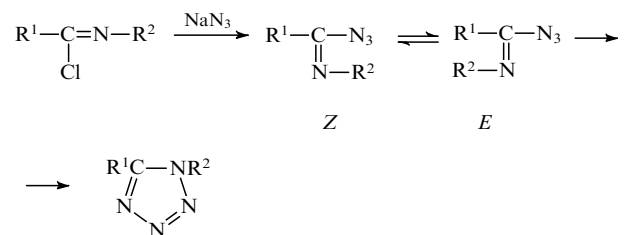
Недавно появились сообщения^{80,81} о синтезе с хорошим выходом 5-замещенных 4,5-дигидротетразолов из метил-3,3-дiazидо-2-цианоакрилата и аммиака или аминов.



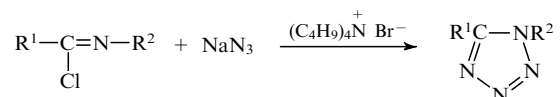
R = H, Alk

5. 1,5-Дизамещенные тетразолы

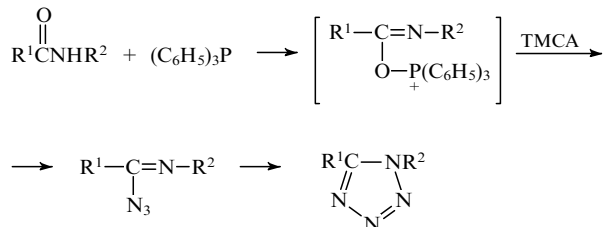
Реакция имидоилхлоридов с азотистоводородной кислотой или неорганическими азидом по-прежнему является одним из самых распространенных методов получения 1,5-дизамещенных тетразолов. Этот способ имеет универсальный характер и может быть использован для синтеза 1,5-дизамещенных тетразолов, содержащих самые разнообразные функциональные группы.⁸²⁻⁹¹ Кинетика и механизм этой реакции изучены в работах.^{92,93} Показано, что при взаимодействии имидоилхлорида с азидом натрия на первой стадии образуется смесь *Z*- и *E*-конформеров имидоилазида, из которых только *E*-конформер превращается в тетразол.



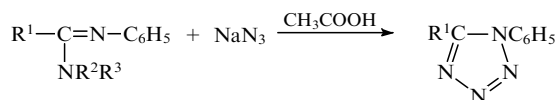
При получении 1,5-дизамещенных тетразолов из имидоилхлоридов и азотистоводородной кислоты следует иметь в виду, что работа с азотистоводородной кислотой, обладающей высокой токсичностью и взрывоопасностью, требует определенных мер предосторожности. Применение вместо азотистоводородной кислоты неорганических азидов в значительной степени позволяет избежать указанных трудностей, однако из-за ограниченной растворимости этих реагентов реакцию необходимо проводить в ДМФА.^{94,95} Другие растворители — абсолютный диоксан, этанол или ацетон — менее эффективны.⁹⁶⁻⁹⁹ Прибавление к реакционной смеси воды позволяет несколько увеличить растворимость азидов щелочных металлов, однако из-за гидролиза имидоилхлорида выход 1,5-дизамещенных тетразолов снижается.¹⁰⁰ Это противоречие удалось разрешить при помощи межфазного катализа. Показано, что имидоилхлориды с высокой скоростью реагируют с азидом натрия в двухфазной системе хлористый метилен(хлороформ) — вода в присутствии катализаторов межфазного переноса (тетрабутиламмонийбромида, 2,3-дифенил-5-бутилтетразолийбромида или гексадецилтрибутилфосфонийбромида). В этих условиях тетразолы образуются с выходом 87–92%.³³⁻³⁵



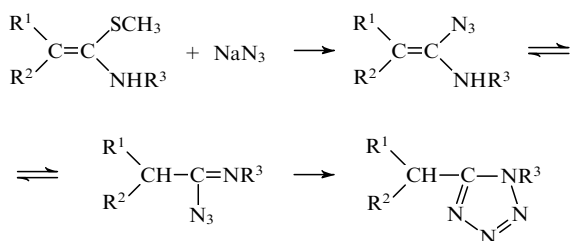
Недавно появилось сообщение о том, что в реакции с имидоилхлоридами вместо азотистоводородной кислоты или неорганических азидов может быть использован триметилсилилазид.¹⁰¹ В работе⁷⁸ говорится об успешном применении триметилсилилазида в синтезе 1,5-дизамещенных тетразолов из амидов и трифенилфосфина. Реакция, очевидно, протекает по следующей схеме:



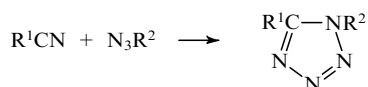
Удобный метод получения 1,5-дизамещенных тетразолов предложили авторы работы¹⁰², которые нашли, что при взаимодействии амидинов с азидом натрия в уксусной кислоте с высоким выходом образуются соответствующие тетразолы.



Наконец, 1,5-дизамещенные тетразолы могут быть получены из *S,N*-ацеталей кетена при нагревании последних с азидом натрия в диметилсульфоксиде.²⁶



Одним из достаточно хорошо изученных методов синтеза 1,5-дизамещенных тетразолов является реакция нитрилов с алифатическими и ароматическими азидами.

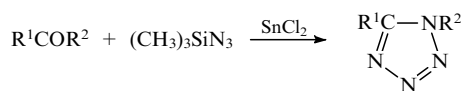


Для получения 1,5-дизамещенных тетразолов могут быть использованы нитрилы различного строения.^{103–105} Процесс существенно ускоряется, если реакцию проводить при повышенном давлении (10 кбар).^{30, 31, 106, 107}

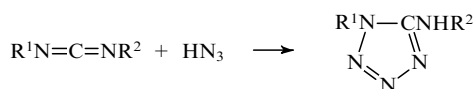
Переходное состояние реакции нитрилов с органическими азидами образуется в результате взаимодействия ВЗМО азиды и НСМО нитрила.¹⁰⁸ Этот вывод согласуется с данными экспериментальных исследований, а также объясняет влияние стерических факторов на реакционную способность нитрилов и органических азидов.

Большое значение для получения 1,5-дизамещенных тетразолов имеет реакция кетонов с азотистоводородной кислотой.⁵¹ Механизм и синтетические возможности этой реакции изучены очень подробно. Показано, что в синтезе 1,5-дизамещенных тетразолов могут быть использованы кетоны различного строения, в том числе и стероидные. Реакцию проводят в присутствии таких катализаторов, как серная или трихлоруксусная кислоты,^{109, 110} эфират трехфтористого бора,^{111, 112} четыреххлористый титан.¹¹³ Долгое время основ-

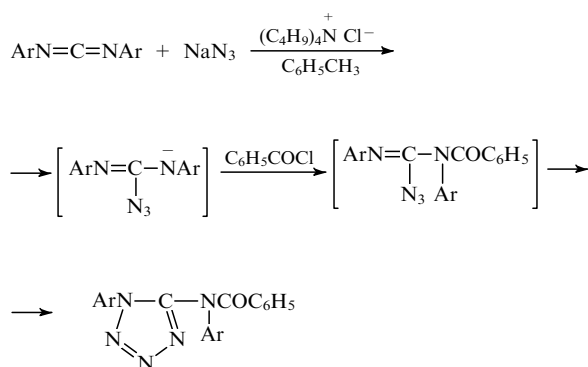
ным ограничением этого метода была необходимость применения азотистоводородной кислоты. Указанные трудности удалось преодолеть, применяя вместо азотистоводородной кислоты триметилсилилазид в сочетании с хлоридом олова¹¹⁴ или трифторуксусной кислотой.¹¹⁵



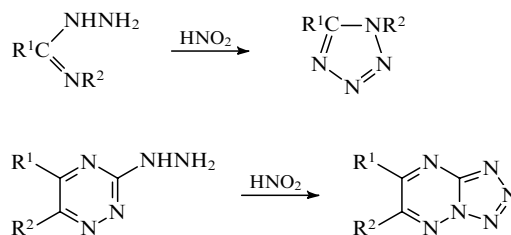
Еще одним распространенным методом синтеза 1,5-дизамещенных тетразолов является реакция карбодимидов с азотистоводородной кислотой.^{116–118}



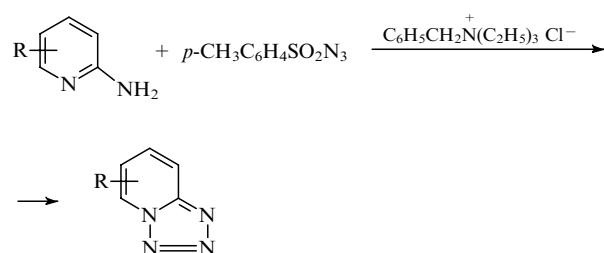
Если реакцию проводить в условиях межфазного катализа в присутствии хлорангидридов бензойных кислот, то вместо азотистоводородной кислоты можно использовать азид натрия.³²



1,5-Дизамещенные тетразолы могут быть получены при обработке гидразидов¹¹⁹, 4-гидразино-1,2,3-триазинов¹²⁰ или 3-гидразино-1,2,4-триазинов¹²¹ азотистой кислотой.

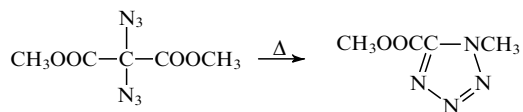


Интересный способ получения аннелированных тетразолов взаимодействием 2-аминопиридина или 2-аминохинолина с *n*-толуолсульфонилазидом в условиях межфазного катализа был предложен в работе¹²².

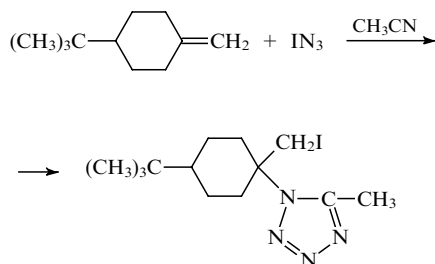


Наконец, следует указать на ряд методов получения, которые пока имеют ограниченное распространение. В первую очередь это реакция изоцианатов с азидом натрия¹²³ или

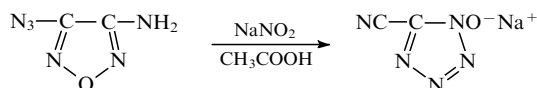
триметилсилилазидом,¹²⁴ термическая перегруппировка 5-азидо-1,2,3-триазолов^{125, 126} и диэфиров 3,3-дiazидомалонной кислоты.¹²⁷



Сюда же следует отнести присоединение иодазида к норборнену¹²⁸ и 1-метилен-4-(*tert*-бутил)циклогексану¹²⁹ в ацетонитриле.

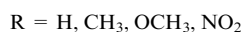
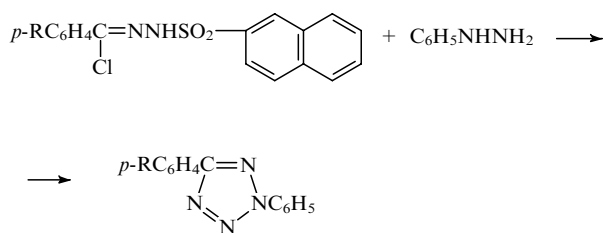


Недавно было предложено еще несколько методов получения 1,5-дизамещенных тетразолов: реакция 1,3-оксазиниевых солей с азидом натрия,¹³⁰ бензотриазола с глиоксалем и азидом натрия,¹³¹ а также диазотирование 3-амино-4-азидо-1,2,5-оксадиазола.¹³²



6. 2,5-Дизамещенные тетразолы

Методы синтеза 2,5-дизамещенных тетразолов разработаны недостаточно. За последнее десятилетие не было предложено ни одного принципиально нового способа получения указанных соединений, имеющего общий характер. Тем не менее заслуживает упоминания реакция имидоилхлоридов с фенилгидразином.¹³³



Для синтеза имидоилхлоридов были использованы *N*-нафтилсульфонилбензгидразиды.

Оригинальный метод получения 2-арил-5-(2-арилтетразол-5-ил)тетразолов, основанный на реакции бисарилгидразонов глиоксала с 2,4,6-трибромазидобензолом, предложили авторы работы¹³⁴ (схема 1).

Наконец, следует отметить интересный пример превращения конденсированного 2-фенил-4-амино-1,2,3-триазоло[4,5-*d*]-1,2,3-триазола под действием тетраацетата свинца в 2-фенил-5-цианотетразол.¹³⁵ (схема 2)

Схема 1

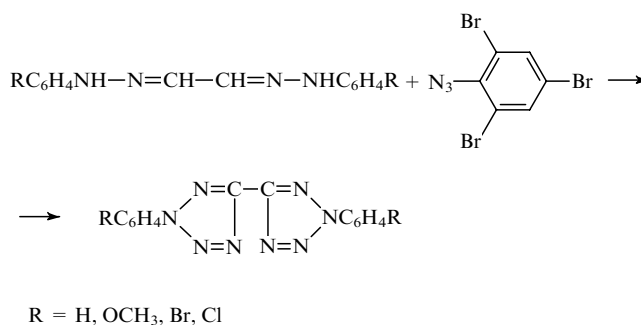
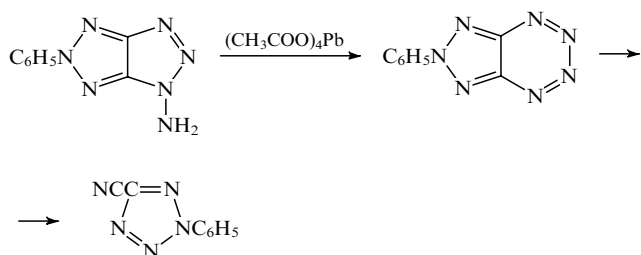
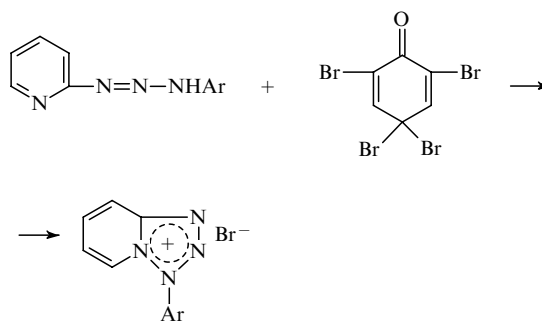


Схема 2

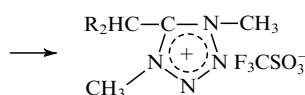
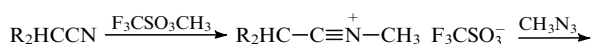


7. Соли тетразолия

Известны изомерные 1,2,5-, 1,3,5-, 1,4,5- и 2,3,5-тризамещенные соли тетразолия. Методам получения этих соединений был посвящен обзор¹³⁶. Ниже рассматриваются работы, опубликованные после 1986 г. Описано^{137, 138} получение серии 1,2,5-тризамещенных солей тетразолия окислением 1-(2-пиридил)-3-арилтриазенов 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диен-1-оном.



Алкилирование 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов является удобным методом синтеза солей тетразолия.¹³⁶ Недавно показано,¹³⁹ что при алкилировании 1,5-дизамещенных тетразолов диалкилсульфатами или алкилиодидами с хорошим выходом образуются 1,4,5-тризамещенные соли тетразолия. Указанные соли тетразолия были также получены при последовательной обработке нитрилов метиловым эфиром трифторметансульфокислоты и метилазидом.¹⁴⁰



Окисление формазанов различного строения перманганатом калия в двухфазной системе органической растворитель–вода с высоким выходом приводит к соответствующим солям тетразолия. Существенной особенностью этой реакции является то, что роль катализатора межфазного переноса выполняет гидроксид тетразолия, который образуется на первом этапе реакции — при окислении формазана, происходящем на границе раздела фаз.^{34, 141, 142}

Получение мезоионных тетразолов описано в работах^{143–145}.

III. Физико-химические свойства

1. Электронное строение

Для исследования электронного строения тетразолов в последнее десятилетие успешно применялись неэмпирические методы квантовой химии. Основное внимание уделялось проблеме прототропной таутомерии, для решения которой использовался метод *ab initio*. В базисах 6-31G** и 6.311+G(2d,2p) вычислена полная энергия 1H- и 2H-таутомеров тетразола. Из этих данных следует, что в газовой фазе более устойчив 2H-таутомер.^{146, 147} Величина вертикального потенциала ионизации 2H-таутомера тетразола, вычисленная квантовохимическими методами, согласуется с экспериментальным значением, полученным методом фотоэлектронной спектроскопии.¹⁴⁸ Следует отметить, что на большую устойчивость 2H-таутомера в газовой фазе указывают результаты квантовохимических расчетов катион-радикалов двух прототропных таутомеров, выполненных полуэмпирическим методом CNDO/2, а также данные масс-спектров.^{149, 150} Напротив, расчеты современным полуэмпирическим методом MNDO свидетельствуют о большей устойчивости в газовой фазе 1H-таутомеров тетразола и 5-фтортетразола.^{36, 37}

Объективно выбор базиса не играет принципиальной роли при анализе прототропной таутомерии тетразола неэмпирическим методом. Однако ситуация меняется при переходе к протонированному тетразолу (катиону тетразолия). Здесь следует иметь в виду, что при расчете энергии протонирования тетразола в минимальном базисе получаются завышенные значения. Из расчетов следует, что наиболее устойчивым является катион тетразолия, содержащий протоны в положениях 1 и 4 гетероцикла, причем относительная стабильность этого таутомера уменьшается на 29.3 кДж·моль⁻¹ при переходе от базиса STO-3G к базису 6-31G**/6-31G.^{38, 151} Аналогичный анализ проведен для протонированных 1-метил- и 2-метилтетразолов, для которых, согласно расчетам *ab initio* (6-31G), центром основности также является атом N(4) гетероцикла.¹⁵²

Широкое применение квантовохимических методов позволило получить ценную информацию не только о прототропной таутомерии тетразолов, но и по многим другим интересным вопросам. Так, методом *ab initio* проведен топологический анализ строения комплексов тетразола с Li⁺, Na⁺, K⁺ и Al³⁺. Показана возможность различного взаимного расположения в пространстве гетероциклического лиганда и иона металла.⁴⁰

Для анализа электронного строения тетразола и его производных с успехом привлекаются и современные полуэмпирические методы. Показано, что метод MNDO адекватно описывает электронную структуру тетразолов, причем применение этого метода иногда оказывается более предпочтительным, чем использование метода *ab initio* в минимальном базисе.¹⁵³ Вместе с тем отмечается, что этот метод дает заниженные на 83.8 кДж·моль⁻¹ значения энтальпии образования: 230.5 и 248.0 кДж·моль⁻¹ для 1H- и 2H-тетразолов соответственно.³⁶

Перечислим еще несколько работ, в которых исследовалось электронное строение тетразолов. Так, в работах^{154, 155} изучена электронная структура различных алкил- и алкенил-производных тетразола (MNDO), в работе¹⁵⁶ вычислены значения сродства к протону тетразола и замещенных тетразолов, в работе³⁶ выполнен анализ азидоазометин-тетразольного равновесия, а в работе¹⁵⁷ рассматривается строение биполярного тетразолатдиазония. Сюда же следует отнести недавно опубликованные результаты расчета (*ab initio*) профиля потенциальной энергии перегруппировки Димрота 1-замещенных 5-аминотетразолов¹⁵⁸ и стабильности малостабильных электронных состояний тетразола,¹⁵⁹ а также результаты полуэмпирических расчетов электронных параметров реагентов и продуктов реакций алкилирования солей 5-замещенных тетразолов (CNDO, CNDO/2),^{160, 161} исчерпывающего алкилирования изомерных N-алкилтетразолов¹⁶² и аминометилирования N-алкил-5-аминотетразолов (CNDO/2).¹⁶³

Квантовохимические расчеты эффективно используются для интерпретации УФ-спектров 1,4-дигидро-5H-тетразолов (CNDO/S-CI),¹⁶⁴ спектров ЯМР ¹⁵N тетразола (MNDO), N-алкилтетразолов (INDO/S-SOS),^{165, 166} N-аминотетразолов (INDO),^{167, 168} тетразолпиридинов (INDO/S-SOS),¹⁶⁹ а также масс-спектров изомерных метилтетразолов (CNDO, CNDO/2).^{150, 170}

Есть основания полагать, что тенденция совместного анализа экспериментальных данных и результатов, полученных квантовохимическими методами, будет сохраняться.

2. Электронные, фотоэлектронные и колебательные спектры

Среди публикаций последних лет основное место занимают работы по применению УФ-спектроскопии как аналитического метода при изучении протолитических равновесий, реакционной способности, состава многокомпонентных смесей тетразолов. Так, метод УФ-спектроскопии был с успехом использован при определении констант кислотности и основности 5-(*o*-, *m*- и *n*-карбоксифенил)тетразолов в водных растворах с различной кислотностью,¹⁷¹ при изучении скорости и региоселективности реакций тетразолат-анионов с диметилсульфатом,^{172, 173} этиловым эфиром бромуксусной кислоты¹⁷⁴ и метилвинилкетонном,^{175, 176} а также при изучении равновесий ионных пар солей 5-арилтетразолов в ацетонитриле.¹⁷⁴ Наконец, учитывая чувствительность УФ-спектров тетразолат-анионов к добавкам небольших количеств воды, можно количественно исследовать специфическую сольватацию тетразолат-анионов в бинарных системах, а также оценить реакционную способность специфически сольватированных тетразолных субстратов.¹⁷³

Спектры люминесценции 5-арилтетразолов обсуждаются в работе¹⁷⁷.

Фотоэлектронные спектры (ФЭС) тетразолов имеют свою специфику и отличаются от ФЭС других азолов, что связано с высоким значением потенциала ионизации тетразолов, благодаря повышенной стабилизации π-уровней.¹⁷⁸ По данным ФЭС тетразол в газовой фазе находится почти исключительно в виде 2H-таутомера.^{148, 179} Отмечается хорошее соответствие спектральных данных и результатов неэмпирических расчетов.^{148, 179} К цитируемым работам следует присовокупить публикацию¹⁸⁰, в которой рассматриваются ФЭС некоторых конденсированных тетразолов.

И, наконец, рассмотрим работы, в которых изучались колебательные спектры тетразолов. Так, в работах^{181, 182} выполнен анализ частот и форм нормальных колебаний 1-метил- и 2-метилтетразолов, 1-винил- и 5-винилтетразолов, 2-метил-5-винилтетразола, а также 5-фенилтетразола.^{181, 182} Проведены подробные исследования колебательных спектров гидразидов тетразолилуксусных кислот,¹⁸² тетразолсодержащих полимеров,¹⁸³ детально изу-

чены ИК-спектры и спектры КР 5-аминотетразола.^{184, 185} В работе¹⁸⁵ интерпретация полос валентно-деформационных колебаний 5-аминотетразола ($1100-1000\text{ см}^{-1}$) дана в терминах Ферми-резонанса. Эти данные позволяют надежно интерпретировать экспериментальные спектры тетразолов, что расширяет возможности колебательной спектроскопии, как метода идентификации соединений, содержащих тетразольный цикл. При анализе тетразолов сложного строения колебательная спектроскопия и спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C могут применяться совместно. Такой подход был с успехом продемонстрирован при анализе поливинилтетразолов.¹⁸⁶

3. Спектры ЯМР

Спектроскопия ЯМР широко используется для идентификации, исследования строения и прогнозирования свойств тетразолов. В ряде работ последних лет отчетливо показаны исключительные возможности спектроскопии ЯМР ^{15}N как перспективного метода исследования полиазотистых гетероциклов и, в частности, тетразолов. Этот метод оказался весьма эффективным при изучении прототропной таутомерии тетразола, так как химические сдвиги ядер ^{15}N пиррольного (N-(1)) и пиридинового (N-(2)) атомов существенно отличаются.¹⁸⁷ Согласно данным^{187, 188} в растворе ДМСО- d_6 и CDCl_3 тетразол находится преимущественно в форме 1*H*-таутомера. К такому же выводу пришли авторы работы¹⁸⁹ в результате исследований спектров ЯМР ^{15}N тетразола и изомерных *N*-алкилтетразолов. Показано, что в тех случаях, когда для исследования применяются растворы тетразолов в ДМСО или диоксане, концентрация которых не превышает 0.5 М, удается надежно идентифицировать 1*H*-, 2*H*-таутомеры, изомерные *N*-алкилтетразолы^{166, 189} и убедительно показать, что 5-меркапто- и 5-гидрокситетразолы находятся главным образом в виде тио- и оксипроизводных соответственно.¹⁸⁹ С помощью спектроскопии ЯМР ^{15}N установлена структура моно- и диалкил(алкенил)тетразолов,^{190, 191} сложных конденсированных систем, включающих тетразольный цикл,¹⁶⁹ а также солей тетразолия.^{191, 192} Результаты этих исследований хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и газовой электрографии.¹⁹³ Интересные результаты были получены в работе¹⁹⁴ при исследовании тетразолов с помощью спектроскопии ЯМР ^{15}N . Авторы определили значения химических сдвигов ядер ^{15}N для серии моно- и бициклических тетразолов, а также для солей и комплексов 5-замещенных тетразолов. Наряду с решением традиционной задачи — определением индивидуальности N(1)- и N(2)-изомеров — были получены значения химических сдвигов ядер ^{15}N для тетразолат-анионов с учетом данных о NH-кислотности 5-замещенных тетразолов. В более поздней работе¹⁹⁰ изучено влияние протонирования тетразольного цикла по атому N(4) на химический сдвиг ^{15}N .

Спектроскопия ЯМР ^{13}C также широко применяется для решения структурных задач химии тетразолов. Информация о спектрах ЯМР ^{13}C изомерных *N*-замещенных тетразолов и других азолов обобщена и сопоставлена в работе¹⁹⁵. По данным спектров ЯМР ^{13}C оценены торсионные углы между фенильным и азолильным фрагментами в *N*-арилтетразолах,^{196, 197} а также найдены значения электронных констант N(1)-тетразолильной группы.^{196, 198} Спектроскопия ЯМР ^{13}C применялась при исследованиях 5-арилтетразолов,¹⁹⁹ производных 5-фурилтетразолола,²⁰⁰ изомерных винилтетразолов,^{154, 201, 202} а также при анализе сложных аминок-иминных равновесий в 1-фенил-5-алкиламинотетразолах.²⁰³

Наиболее полную информацию о строении тетразолов удается получить при совместном применении спектроскопии ЯМР ^1H , ^{15}N и ^{13}C . Подобная тенденция отчетливо проявляется в публикациях последних лет.^{154, 168, 169, 191} Следует отметить, что для решения структурных задач, в том числе проблем прототропной таутомерии и идентификации изо-

мерных *N*-алкил(арил)тетразолов, наряду с химическими сдвигами ЯМР ^1H , ^{15}N и ^{13}C используют константы спин-спинового взаимодействия $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$,²⁰⁴ $J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$,²⁰⁵ $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$,²⁰⁶ а также ядерный эффект Оверхаузера.²⁰⁷

4. Термолиз, горение, детонация

Тетразолы обладают экстремальными термохимическими характеристиками в ряду азолов. Энтальпии образования тетразола в кристаллическом и газообразном состояниях равны $\Delta H_f(\text{кр}) = 236.1$ и $\Delta H_f(\text{г}) = 327.2$ кДж·моль⁻¹ соответственно,^{208, 209} а 5-(тетразол-5-ил)тетразола — $\Delta H_f(\text{кр}) = 532.1$ кДж·моль⁻¹ (см.²¹⁰). Стандартные энтальпии сгорания ΔH_c тетразола и 5-(тетразол-5-ил)тетразола равны -916.1 и -1605.6 кДж·моль⁻¹ соответственно.^{208, 210} Термическое разложение тетразолов протекает в интервале 150–250 °С с разрывом связей N–N.²¹¹ По данным термогравиметрического анализа интенсивное разложение тетразолов сопровождается экзотермическим эффектом и резким уменьшением массы.¹⁸⁵ Термическая стабильность тетразолов определяется природой и местом положения заместителей в гетероцикле.^{212–214} Так, увеличение числа нитрогрупп в нитроарилтетразолах снижает их термическую стабильность.²¹⁴ Распад тетразольного цикла обычно сопровождается выделением молекулярного азота. Однако маршруты фрагментации изомерных тетразолов существенно различаются. Термолиз 1,5-дизамещенных тетразолов приводит к промежуточным нестабильным нитренам,²¹⁵ а из 2,5-дизамещенных тетразолов образуются нитрилимны.^{216, 217} Во всех случаях элиминирование азота протекает через высокополярное переходное состояние.²¹⁸ Лимитирующей стадией термического распада 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов является гомолитический разрыв связей N(1)–N(2) и N(2)–N(3) соответственно. Энергии активации этих процессов лежат в пределах $E_a = 162-200$ кДж·моль⁻¹. Между логарифмами констант скорости термического распада тетразолов и кулоновской компонентой энергии возмущения (E_N) найдена линейная зависимость. Это позволяет прогнозировать константы скорости гомолитического термораспада тетразолов различного строения.²¹⁹ Особенности термического распада аминио- и нитроаминотетразолов рассмотрены в работах^{220, 221}.

Установлено, что лимитирующей стадией термолиза поли-1-винилтетразола является раскрытие тетразольного цикла. Энергия активации этого процесса составляет 140–148 кДж·моль⁻¹ (см.²²²). Термический распад солей 2,3-диарил-5-алкил- и 2,3,5-триарилтетразолия обсуждается в работах^{34, 141}.

В заключение необходимо отметить, что фрагментация тетразольного цикла под действием теплового импульса и электронного удара имеет общие закономерности.⁵¹ Совместное рассмотрение результатов изучения термического распада и масс-спектров тетразолов дает ценную информацию о природе реагирующих и промежуточных частиц и их реакционной способности.^{223–227}

Особенности строения энергоемкого тетразольного цикла определяют специфику процессов горения тетразола и тетразолсодержащих веществ. Эти процессы иногда протекают с необычными внешними эффектами, как это имеет место при горении смесей тетразола и тетразолат натрия.^{50, 228–230} Детальное исследование горения тетразола выполнено авторами работы²³¹. Показано, что процесс протекает главным образом в конденсированной фазе.

Закономерности перехода горения тетразолов в детонацию изучены на примере изомерных 1-метил- и 2-метил-5-нитротетразолов. Литой 2-метил-5-нитротетразол имеет значительно лучшие детонационные характеристики. Среднее время перехода горения в детонацию у 2-метил-5-нитротетразола больше, чем у азид свинца, но меньше, чем у стифната свинца.²³² Детонационная способность иници-

рующих взрывчатых веществ — комплексов 5-циано-, 5-нитро- и 5-нитроаминотетразолов изучена экспериментально.^{233–235} Теоретический прогноз детонационных свойств тетразолов проведен в работе²³⁶, а методы анализа взрывчатых веществ ряда тетразола обсуждаются в монографии.²³⁷

5. Кислотно-основные свойства

Тетразол и 5-замещенные тетразолы — NH-кислоты и слабые органические основания, константы кислотности и основности которых, в зависимости от природы заместителей, изменяются в широких пределах. Так, при переходе от 5-метил- к 5-нитротетразолу константа кислотности увеличивается, а константа основности уменьшается приблизительно на 7 порядков. Результаты экспериментального изучения кислотно-основных свойств тетразолов, опубликованные до 1990 г. обобщены в обзорах^{41,42} и монографии⁴³. Там же приведены табличные данные по константам кислотности и основности большого числа тетразолов. Из работ последних лет необходимо отметить те, в которых различными квантовохимическими методами изучены кислотность и основность, а также вычислены значения сродства к протону PA и PA^- тетразола и монозамещенных тетразолов.^{160,168,238} Значения PA^- для тетразолат-аниона, вычисленные методами MNDO, AM1 и PM3 равны соответственно 1567.5, 1351.3 и 1325.7 кДж·моль⁻¹ (см.²³⁸).

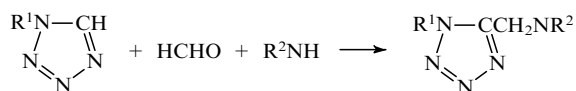
Выполненные авторами работ^{160,168} расчеты согласуются с полученными ранее результатами экспериментального исследования основности тетразолов. Протонирование тетразолов различного строения по атому азота в положение 4 объясняется большей устойчивостью соответствующего катиона тетразолия. Показано¹⁶⁰ также, что между вычисленными (MNDO) величинами PA и найденными экспериментально значениями pK_{BH^+} 5-замещенных тетразолов наблюдается линейная корреляция: $pK_{\text{BH}^+} = 0.323 PA - 49.01$.

К сожалению, сведения об экспериментальных исследованиях кислотности и основности тетразолов в газовой фазе пока отсутствуют.

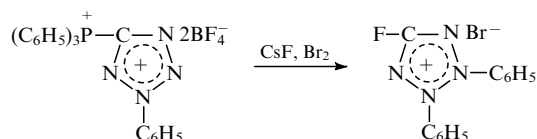
IV. Реакции тетразолов

1. Электрофильное замещение по атому углерода кольца

Реакции электрофильного замещения по циклическому атому углерода в ряду тетразолов изучены недостаточно. Недавно было показано, что 1-алкилтетразолы гладко иодируются иодом в растворе серной кислоты в присутствии перманганата калия.²³⁹ Соответствующие 1-алкил-5-йодтетразолы образуются с выходом 55–75%. Установлено также, что при обработке 1-метилтетразола *трет*-бутиллитием в тетрагидрофуране водород у циклического атома углерода замещается на литий.²⁴⁰ В солях 2,3-диарилтетразолия под действием *трет*-бутиллития в гексане также происходит замещение водорода у атома углерода цикла.^{241,242} 1-Замещенные тетразолы в мягких условиях вступают в реакцию с формальдегидом и аминами, давая продукты аминотетразолирования.^{59,243}

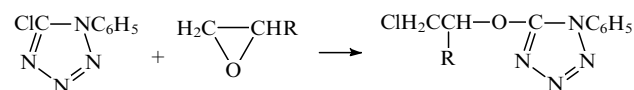


Наконец, следует отметить, что в солях 2,3-диарил-5-трифенилфосфонийтетразолия трифенилфосфониевая группа замещается на фтор под действием фторида цезия в присутствии брома.²⁴¹



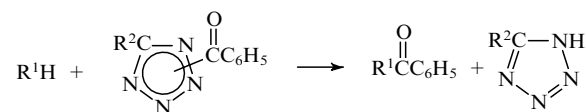
2. Нуклеофильное замещение

Атом хлора в 1-фенил-5-хлортетразоле легко замещается под действием фенолятов щелочных металлов в ацетонитриле.²⁴⁴ Аналогично при взаимодействии 1-фенил-5-хлортетразола с селенидом натрия в ДМФА при 100°C происходит замещение хлора на группу SeH.²⁴⁵ В условиях межфазного катализа из 1-фенил-5-хлортетразола и эпокси соединений различного строения с хорошим выходом образуются соответствующие простые эфиры.²⁴⁶

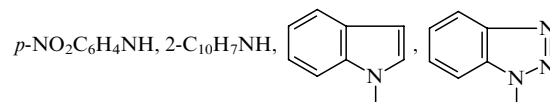


В 1-арил-5-меркаптотетразолах при щелочном гидролизе в водном метаноле расщепляется связь между атомами серы и углерода, что приводит к образованию 1-арил-5-тетразолов.²⁴⁵

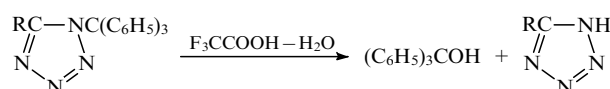
Тетразольный цикл в 1-бензоил- и 2-бензоил-5-арилтетразолах легко замещается нуклеофилами различного строения.²⁴⁷ *N*-Бензоилтетразолы являются мягкими ацилирующими реагентами, эффективными в реакциях с первичными и вторичными алифатическими и ароматическими аминами и спиртами, бензимидазолом и бензтриазолом.



$R^1 = C_2H_5O, C_6H_5O, p\text{-NO}_2C_6H_4O, 2\text{-C}_{10}H_7O, C_6H_5NH,$



По сравнению с широко применяемыми ацилирующими агентами — *N*-бензоилимидазолом и *N*-ацилимидазолами²⁴⁸ — *N*-бензоил-5-арилтетразолы обладают существенными преимуществами. По реакционной способности *N*-бензоилтетразолы превосходят *N*-ацилимидазолы, а также характеризуются высокой избирательностью по отношению к первичным и вторичным гидроксид- и аминогруппам.²⁴⁹ Применение *N*-бензоилтетразолов особенно эффективно, когда реагенты и продукты реакции чувствительны к кислотам и щелочам, а также термически малоустойчивы. Тетразольный цикл в 1-трифенилметил-5-*R*-тетразолах легко замещается под действием трифторуксусной кислоты в водном тетрагидрофуране.⁷⁸

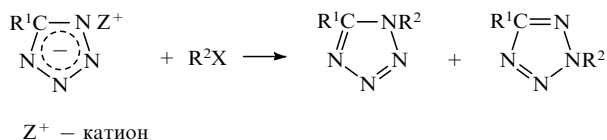


3. Алкилирование

Алкилирование относится к тем реакциям тетразолов, которые изучены наиболее подробно. Алкилирование — простой путь синтеза моно- и дизамещенных тетразолов различного строения, получение которых другими методами зачастую невозможно. В теоретическом отношении эта реакция представляет большой интерес, так как может служить удобной моделью при изучении гетероциклических субстратов, обладающих двойственной реакционной способностью.

В реакцию алкилирования в зависимости от свойств реакционной среды, вступают тетразол, 5-замещенные тетразолы, а также их соли. В качестве алкилирующих агентов используют галогеналканы,^{250–255} эфиры серной и ароматических сульфокислот,²⁵⁴ ацетаты нитроаминспиртов,²⁵⁶ соединения, содержащие активированные кратные связи.^{175, 176, 257, 258} Недавно опубликованы данные о применении для этих целей спиртов^{259–262} и непредельных соединений (пропилена и изобутилена),²⁶³ некоторых нитрильных ионов²⁶⁴ и простых виниловых эфиров.²⁶⁵ Отдельно следует отметить реакции 5-замещенных тетразолов с альдегидами (формальдегидом) и аминами, в результате которых образуются *N*-аминометильные (*N*-оксиметильные) производные тетразолов.^{266–269}

Ранее полагали, что при алкилировании тетразола и 5-замещенных тетразолов независимо от природы алкилирующего агента и свойств реакционной среды всегда образуются соответствующие 1- и 2-замещенные тетразолы.



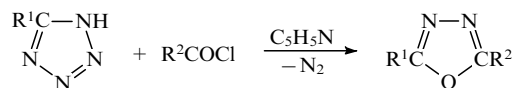
Отмечалось, что основное влияние на селективность этой реакции оказывает электронная природа заместителей в положении 5 тетразольного цикла — электронодонорные заместители способствуют увеличению, а электроноакцепторные — уменьшению доли N(1)-изомера в продуктах алкилирования.⁵¹ Однако по последним данным при алкилировании тетразола и 5-замещенных тетразолов *tert*-бутиловым, изопропиловым или циклогексиловым спиртом в 96%-ной серной кислоте независимо от природы заместителя в положении 5 тетразольного цикла образуются исключительно 2-замещенные тетразолы.²⁶² Следовательно, селективность алкилирования тетразолов зависит также от того, в какой форме — нейтральной или ионизованной — субстрат вступает в реакцию с алкилирующим агентом. Высокая селективность алкилирования триэтиламониевых солей 5-арилтетразолов метилвинилкетонем в апротонных диполярных растворителях (образуются только соответствующие 4-(5-арилтетразол-2-ил)бутан-1-оны) объясняется пространственным блокированием атома N(1) тетразольного цикла.^{175, 176}

При алкилировании тетразолов в условиях межфазного катализа и в гомогенных средах заметных отличий в селективности реакций не выявлено.¹⁶² В то же время в препаративном отношении алкилирование с применением межфазного катализа — весьма перспективный метод, позволяющий в мягких условиях и с высоким выходом, используя простые и доступные реагенты и растворители, получать разнообразные *N*-моно- и *N,N'*-дизамещенные тетразолы.²⁷⁰

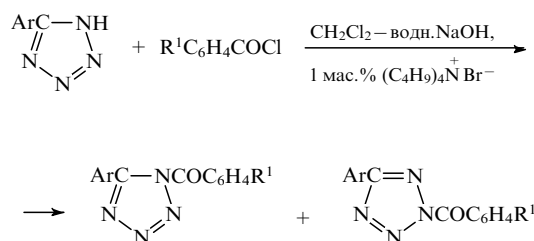
4. Ацилирование и имидоилирование

Реакции тетразолов с ацилирующими реагентами и имидоилхлоридами в последние несколько лет приобрели особое значение, главным образом в связи с тем, что с их помощью могут быть получены 2,5-дизамещенные 1,3,4-

оксадиазолы различного строения,^{142, 247, 270–273} а также ранее недоступные 3*H*-1,3,4-бензотриазепины.^{274–277} Так, тетразол и 5-замещенные тетразолы при ацилировании хлорангидридами органических кислот в присутствии органических оснований при 100–120°C с высоким выходом превращаются в соответствующие 1,3,4-оксадиазолы.



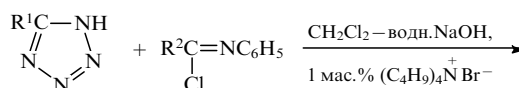
Ранее полагали, что в этой реакции на первой стадии образуется неустойчивый 2-ацилтетразол, расщепление которого с выделением молекулы азота приводит к 1,3,4-оксадиазолу.²⁷⁸ Однако в дальнейшем, благодаря применению межфазного катализа, было показано, что при ацилировании 5-арилтетразолов хлорангидридами замещенных бензойных кислот получают не только 2-бензоилтетразолы, но и изомерные 1-бензоилтетразолы.^{247, 271}

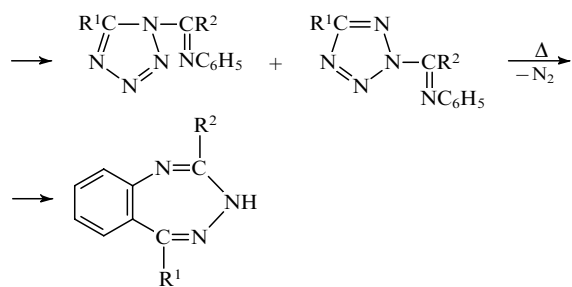


Образованию оксадиазолов из 1-бензоилтетразолов предшествует изомеризация последних в 2-бензоилтетразолы. Предполагается, что в результате термического расщепления и элиминирования молекулы азота 2-бензоилтетразол превращается в ацилнитрилимин, циклизация которого приводит к оксадиазолу.

В практическом отношении наибольший интерес представляют результаты, полученные при изучении ацилирования 5-замещенных тетразолов ангидридами карбоновых кислот.²⁷³ Эту реакцию можно рассматривать как один из наиболее эффективных и простых методов получения 2(5)-моно- и 2,5-дизамещенных 1,3,5-оксадиазолов.

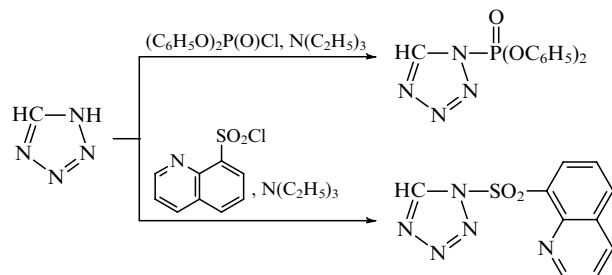
В течение последних тридцати лет было принято считать, что реакция 5-замещенных тетразолов с имидоилхлоридами, приводящая к 3,4,5-тризамещенным 1,2,4-триазолам, протекает по механизму, аналогичному механизму ацилирования.²⁷⁹ Полагали, что при нагревании 5-замещенных тетразолов с имидоилхлоридами в пиридине, первоначально образуется неустойчивый 2-имидоилтетразол, который в результате термического расщепления и элиминирования молекулы азота превращается в имидоилнитрилимин. Последующая циклизация имидоилнитрилимина приводит к 1,2,4-триазолу. При изучении этой реакции в условиях межфазного катализа было установлено, что на первой стадии образуется не только 2-имидоилтетразол, но и изомерный 1-имидоилтетразол. Принципиально важно, что при нагревании полученных таким способом изомерных имидоилтетразолов в растворах толуола, *m*-ксилола или диоксана, а также в отсутствие растворителей, вместо ожидаемых 3,4,5-тризамещенных 1,2,4-триазолов образуются ранее неизвестные 3*H*-1,3,4-бензотриазепины.^{276, 277}





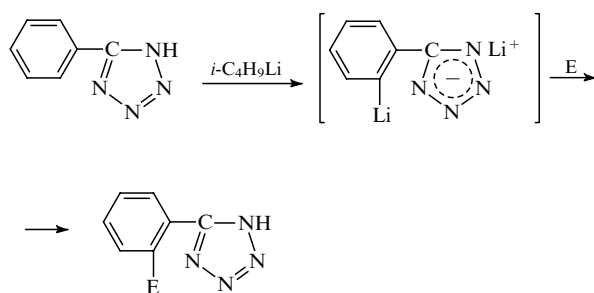
5. Силилирование, фосфорилирование, сульфонирование

При взаимодействии натриевой соли тетразола с триметилхлорсиланом образуется триметилсилилтетразол с выходом 85%.⁴⁷ Лучшим растворителем для проведения этой реакции является хлористый метилен, практически не пригодны ацетонитрил и ДМФА. Авторы работы⁴⁷ не обсуждают проблему селективности силилирования, однако нельзя исключить возможность образования двух изомеров — 1- и 2-триметилсилилтетразолов. Удивительно, что проблема региоселективности также не обсуждалась при изучении фосфорилирования²⁷⁹ и сульфирования²⁸⁰ тетразола. Считается, что в результате этих реакций образуются только 1-замещенные тетразолы.



6. Действие электрофильных реагентов на замещенные тетразолы

Реакции 5-арилтетразолов, а также 1-алкил- и 2-алкил-5-фенилтетразолов с электрофилами различной природы изучены в работах^{240, 281–284}. Например, показано, что при обработке 5-фенилтетразола изобутиллитием в ТГФ при $-35 \div -30^\circ\text{C}$ в присутствии тетраметилэтилендиамин образуются соответствующий ионный интермедиат, который реагирует *in situ* с иодистым метилом, ацетальдегидом или акroleином.²⁸⁴



Обращает на себя внимание тот факт, что электрофильное замещение происходит только по фенильному кольцу и не затрагивает тетразольный цикл.

Интересно, что когда в аналогичных условиях в реакцию вступают *N*-метил-5-алкилтетразолы, электрофильное замещение происходит как по *N*-метильной, так и по *C*-алкильной группам.²⁸⁵

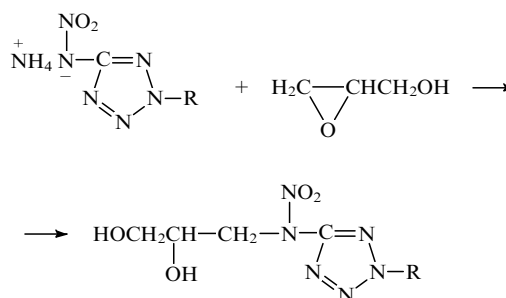
Нитрование 5-аминотетразола, а также 1-алкил- и 2-алкил-5-аминотетразолов тетранитрометаном в щелочной среде приводит к соответствующим 5-нитроаминотетразолам.^{286, 287} Имеются сведения о нитровании конденсированных систем — 5,6-дигидро-7*H*-имидазо[1,2-*d*]тетразола, 7,8-дигидротетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазина и 5,6,7,8-тетрагидротетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазина,²⁸⁸ а также некоторых солей тетразолия.²⁸⁹

При обработке 5-аминотетразола ортоэфирами образуются соответствующие иминоэфиры,²⁹⁰ а при нагревании с нитрилами в присутствии органоборанов — амидины.²⁹¹ Под действием хлористого тионила 1-алкил-5-аминотетразолы неожиданно превращаются в 1,2,4-тиадиазолы.²⁹²

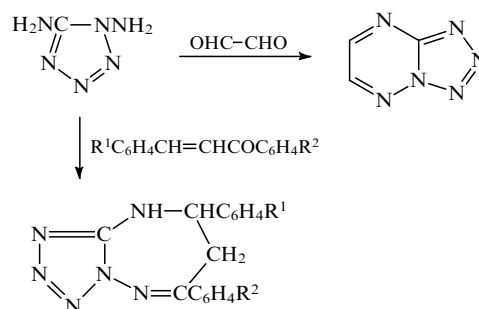


Описано ацилирование по аминогруппе 5-аминотетразола хлорангидридами ароматических карбоновых кислот,^{293, 294} а также взаимодействие 5-аминотетразола с *n*-цианофенилкарбонилимидоилхлоридом.²⁹⁵ В последнем случае реакция также протекает по экзоциклической аминогруппе.

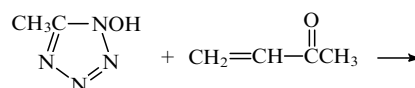
Соли 2-алкил-5-нитроаминотетразола в мягких условиях алкилируются глицидом.²⁹⁶ Тетразольное кольцо в этом случае не затрагивается.

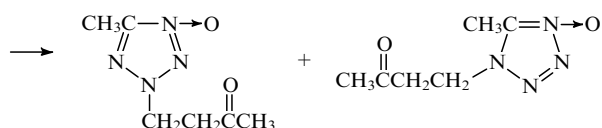


1,5-Диаминотетразол является интересным реагентом в синтезе гетероциклов различного строения. Так, при взаимодействии 1,5-диаминотетразола с глиоксалем или с непредельными кетонами образуются тетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазины и 5,7-дизамещенные-5,6-дигидро-4*H*-тетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазепины соответственно.^{288, 296}



При действии на 1-гидрокси-5-фенилтетразол окисей олефинов реакция происходит как по гидроксильной группе, так и по тетразольному циклу.²⁹⁷ В то же время в реакции 1-гидрокси-5-метилтетразола с метилвинилкетонам образуются соответствующие изомерные *N*-окиси.²⁹⁸



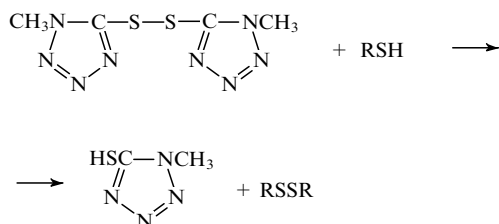


При алкилировании бис-(1-арилтетразол-5-ил)метанов иодистым метилом²⁹⁹ и арилировании и алкилировании (1-фенилтетразол-5-ил)тиола соответственно 2,4-динитрохлорбензолом³⁰⁰ и *трет*-бутилизонитрилом,³⁰¹ а также при взаимодействии тетразолсодержащих глиоксимов с бромцианом³⁰² тетразольное кольцо не затрагивается.

7. Действие нуклеофильных реагентов на замещенные тетразолы

При взаимодействии (тетразол-5-ил)диазонийхлорида с замещенными анилинами с хорошим выходом образуются 3-арил-1-(тетразол-5-ил)триазепины.³⁰² Обработкой 1-алкил- и 2-алкил-5-хлорэтилтетразолов спиртовым раствором гидроксида натрия получены соответствующие 5-винилтетразолы.³⁰³

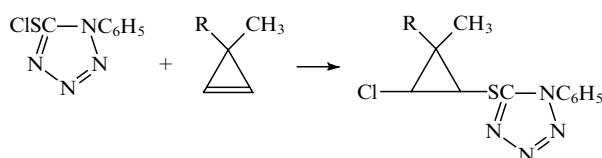
Реакции (1-алкил(арил)тетразол-5-ил)тиолов с нуклеофильными реагентами (тиолами, спиртами) привлекают к себе пристальное внимание. Это связано с тем, что в результате соответствующих химических превращений могут быть синтезированы вещества, обладающие биологической активностью.³⁰⁴ Так, обнаружено, что бис-(1-метилтетразол-5-ил)дисульфид проявляет исключительно высокую реакционную способность по отношению к тиолам.^{305–307}



Авторы работы³⁰⁶ отмечают, что эта реакция является удобным методом синтеза как симметричных, так и несимметричных дисульфидов.

Также легко подвергаются расщеплению S-гетарильные производные (1-фенилтетразол-5-ил)тиолов под действием гидроксида калия в системе вода—ацетонитрил.²⁴⁵

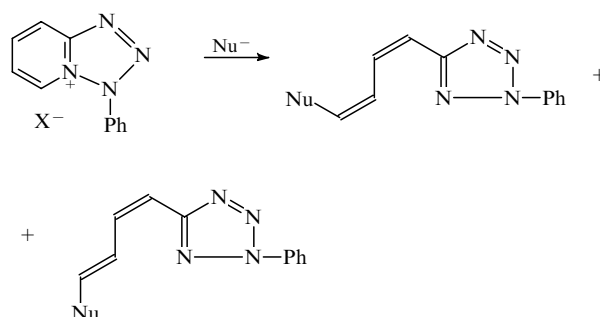
3,3-Дизамещенные циклопропены взаимодействуют с (1-фенилтетразол-5-ил)сульфенилхлоридом в растворе хлористого метилена при -20°C .³⁰⁸



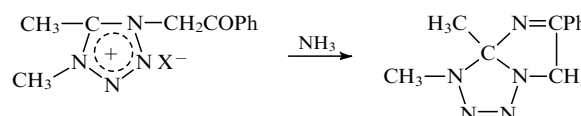
В мягких условиях, под действием неперделных спиртов, в присутствии третичных аминов происходит гидролиз S,S'-бис-(1-фенилтетразол-5-ил)дитиокарбоната.^{309,310}

Реактивы Гриньяра могут быть использованы для получения ряда функциональных производных тетразола.^{311–313}

Наконец, следует отметить, что при действии нуклеофильных реагентов на соли тетразолилпиридиния происходит разрыв связи N—C в шестичленном гетероцикле.³¹⁴

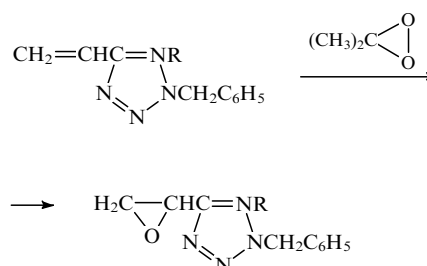


В то же время соли 2,5-диметил-4-фенацетилтетразолия под действием аммиака превращаются в дигидро-3*H*-имидазо[1,2-*d*]тетразолы.³¹⁵

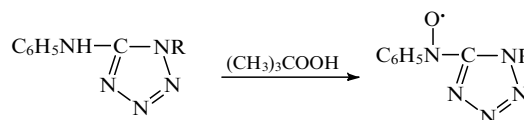


8. Действие окислителей и восстановителей

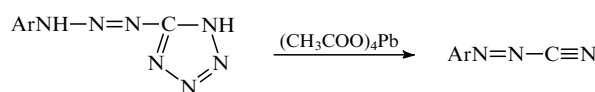
Тетразольный цикл устойчив к действию окислителей. Отмечается, что характер превращений, которые претерпевают тетразолы в реакциях с окислителями, зависит от природы и положения заместителя в гетероцикле. Так, при взаимодействии 2-бензил-5-винилтетразола с диметилдиоксираном образуется соответствующий эпоксид,³¹⁶



а при окислении 5-ариламинотетразолов *трет*-бутилпероксидом были получены устойчивые нитрокислительные радикалы.³¹⁷

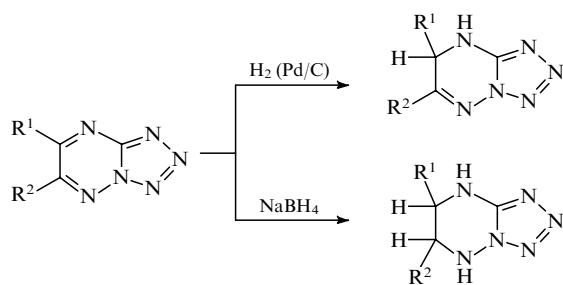


В то же время при действии на 1-арил-3-(тетразол-5-ил)триазены тетраацетата свинца происходит деградация гетероцикла.³¹⁸



В реакциях с восстановителями тетразольный цикл обычно не затрагивается. В работе²⁸⁸ показано, что при восстановлении тетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазинон водородом (Pd/C) происходит лишь частичная гидрогенизация шестичленного цикла, тогда как при восстановлении борогидри-

дом натрия в метаноле с высоким выходом образуются соответствующие 5,6,7,8-тетрагидротетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазины.

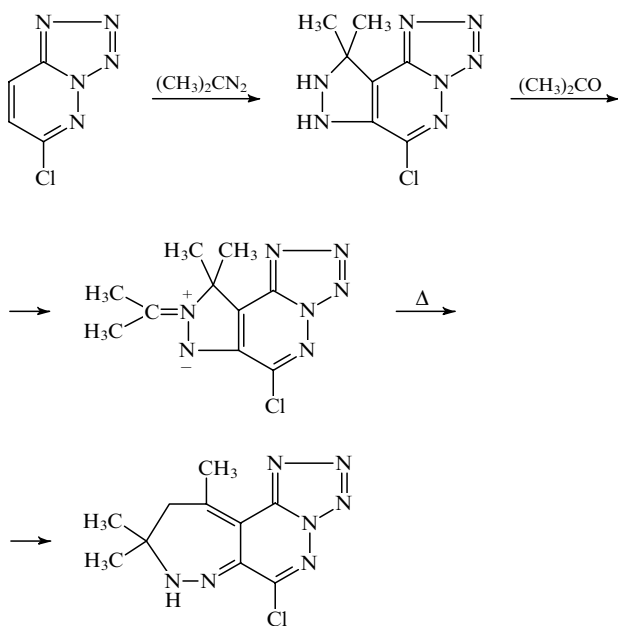


Хорошие результаты были получены при каталитическом (Pd) восстановлении 5-(2-нафтокси)-1-фенилтетразола гипофосфитом тетрабутиламмония в двухфазной системе бензол—вода.³¹⁹

В последние годы опубликовано незначительное количество работ, посвященных электрохимическому восстановлению тетразолов. Найдено, что электрохимическое восстановление 1-винил- и 5-винилтетразолов в ацетонитриле происходит с переносом одного электрона.³²⁰ Электрохимическое восстановление 5-трихлорметилтетразола приводит к образованию тетразола, 5-хлорметил- и 5-ди-хлорметилтетразолов с выходом 16; 5 и 28% соответственно.⁵³

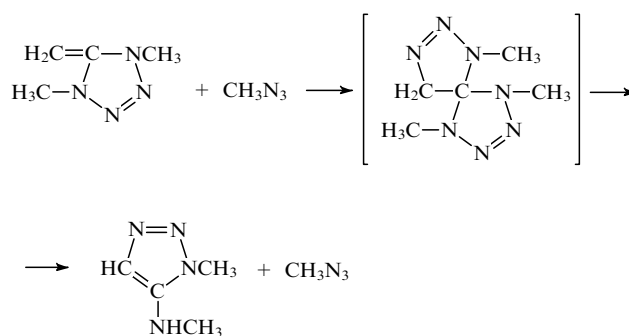
9. Реакции циклоприсоединения

В связи с активными поисками методов синтеза новых гетероциклических систем заметно возрос интерес к реакциям циклоприсоединения с участием тетразолов как диполярофилов.³²¹ Показано, что при взаимодействии 6-хлортетразоло[1,5-*b*]пиридазина с диазоалканами образуются соответствующие циклоаддукты. Взаимодействие последних с ацетоном приводит к устойчивым азометинимам, которые при нагревании в ксилоле превращаются в тетразолсодержащие 1,2-дизацепины.³²²



4,5-Дигидро-1,4-диметил-5-метилтетразол под действием метилазида изомеризуется в 1-метил-5-метиламино-1,2,3-триазол.¹⁴⁰ Авторы работы¹⁴⁰ считают, что на первой стадии этой реакции образуется неустойчивый продукт

циклоприсоединения, который распадается на соответствующий триазол и метилазид.



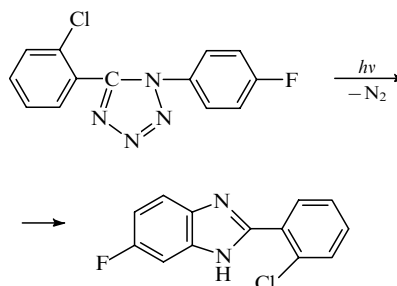
Образование устойчивого продукта циклоприсоединения удастся зафиксировать при проведении реакции фенилазида с 4,5-дигидро-1-метил-4-фенил-5-(1-метилэтилиден)-тетразолом в циклогексане.

10. Полимеризация винилтетразолов

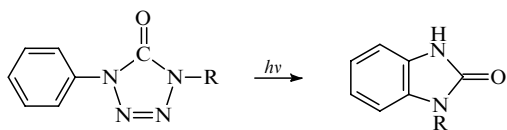
Винилтетразолы достаточно легко полимеризуются в растворе или в массе в присутствии катализаторов радикального типа, например азобисизобутиронитрила. Важные данные для понимания механизма полимеризации винилтетразолов и прогнозирования свойств образующихся полимеров получены при исследовании полимеризации 1-винил-, 1-винил-5-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов в водных растворах роданида натрия.³²³ Показано, что полимеризация этих соединений во многом подобна полимеризации акрилонитрила в аналогичных условиях и имеет, по-видимому, комплексно-радикальный характер. Использование растворов роданида натрия в качестве реакционной среды позволяет получать тетразолсодержащие полимеры с большой молекулярной массой, причем процесс полимеризации протекает гораздо быстрее, чем в органических растворителях. Наряду с гомополимеризацией исследована сополимеризация 1-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов с акриловой и метакриловой кислотами, их производными, а также со стиролом.^{324–326} Установлено, что при сополимеризации 2-метил-5-винилтетразола с акрилонитрилом в макроцепи сополимера могут образовываться блоки звеньев гомополимера значительной длины, что свидетельствует о склонности винилтетразола к гомополимеризации. В то же время при сополимеризации 2-метил-5-метилтетразола с метакриловой кислотой и ее эфирами вероятность образования блок-сополимера выше.

11. Фотохимические превращения

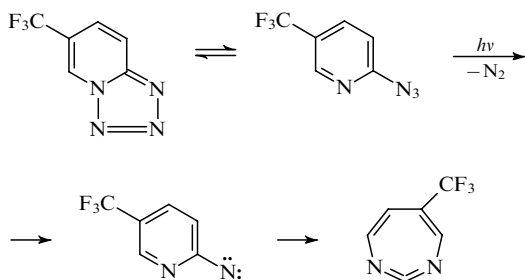
При фотолизе тетразолов происходит их фрагментация с выделением молекулы азота и образованием новой гетероциклической системы. Так, из 1,5-диарилтетразолов с хорошим выходом получают соответствующие бензимидазолы.³²⁷



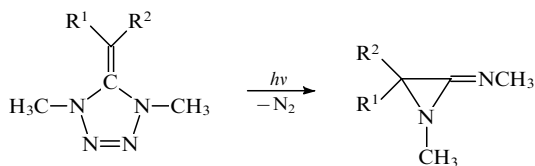
Аналогичные превращения претерпевают 1,4-дизамещенные 4,5-дигидротетразол-5-оны.^{328–330}



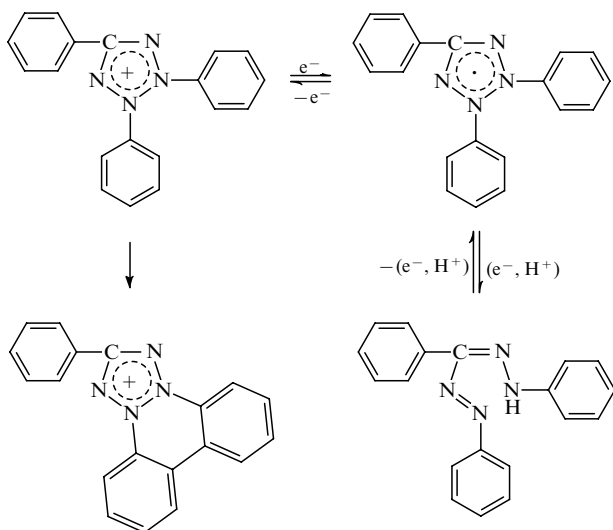
Интересные результаты получены при изучении фотолиза тетразолопиридинов, содержащих в шестичленном цикле трифторметильную группу.³³¹ Эта реакция может рассматриваться как метод получения труднодоступных 1,2-дидегидро-1,3-дiazепинов.



Механизм фотолиза 2,5-дизамещенных тетразолов исследован в работе³³². Показано, что интермедиатами в этих реакциях являются соответствующие нитрилимиды. Образование иминоазиридинов зафиксировано при фотолизе 4,5-дигидро-5-алкилдентетразолов.³³³



Механизм фотовосстановления 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида изучен в водных растворах при pH 9–11.5 методом флеш-фотолиза. Предложен механизм этой реакции, включающий образование промежуточного тетразолиевого радикала.³³⁴



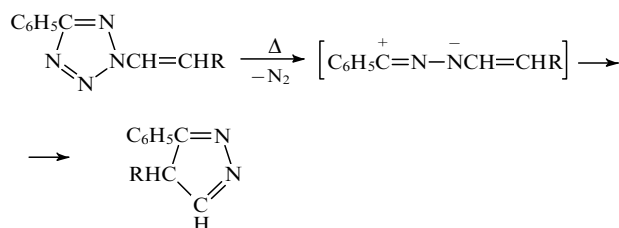
12. Комплексы тетразолов с металлами

Систематические исследования строения и свойств комплексов тетразолов с металлами, а также способность к комплексообразованию соответствующих гетероциклических лигандов стали проводиться лишь в начале 80-х годов.^{335–338} Незамещенный тетразол легко образует комплексы с хлоридами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Cd(II).³³⁵ Показано также, что 1- и 2-моноалкилтетразолы при взаимодействии с хлоридом и роданидом Cu(II) дают кристаллические комплексы, причем независимо от соотношения реагентов и природы тетразольного лиганда (Т), образуются комплексы общей формулы CuT_2X_2 .^{339, 340} 1- и 2-Замещенные тетразолы являются монодентатными лигандами, которые координируются с центральным атомом Cu одним из атомов азота. Существенно, что 1-алкилтетразолы более склонны к комплексообразованию, чем 2-изомеры.³³⁶ Подробно изучены комплексы 5-замещенных тетразолов с Co(II) и Co(III).^{341–343} Показано, что при взаимодействии 5-аминотетразола с нитратом пентааммиака кобальта образуется комплекс состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{T}](\text{NO}_3)_3$.³⁴³ Взаимодействием азидопориринов с нитрилами получены комплексы с In(III) и Fe(III) состава PMT, где P — дианион октаэтилпоририна, M — ион соответствующего металла.^{344, 345} Получены многочисленные комплексы 1,5-дизамещенных тетразолов с хлоридами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Fe(III). Показано, что при взаимодействии 1,5-дизамещенных тетразолов с CuCl_2 в органических растворителях при 25–30°C с высоким выходом образуются кристаллические комплексы состава CuTCl_2 .³⁴⁰ Молекулы 1,5-дизамещенных тетразолов в таких комплексах, по-видимому, являются мостиковыми лигандами. Каждая молекула тетразольного лиганда связана одновременно с двумя соседними ионами Cu^{2+} , соединенными между собой мостиковыми ионами Cl^- . Бариевые комплексы 1,5-дизамещенных тетразолов описаны в работе³⁴⁶. Хорошими сидерофорами оказались 1,5-дизамещенные 4,5-дигидротетразолы.^{347, 348} При обработке метиловых эфиров 2-(1-R-4,5-дигидротетразол-5-ил)α-цианоуксусной кислоты в эфире хлорным железом образуются мелкокристаллические комплексы синего цвета состава FeT_3 . В таких комплексах каждая из трех молекул тетразольного лиганда координирована с центральным ионом Fe^{3+} атомом азота гетероцикла и карбонильным атомом кислорода. При замене хлорного железа на FeSO_4 образуется комплекс полимерного состава $(\text{FeT}_2)_n$.

В значительно меньшей степени изучены комплексы 2,5-дизамещенных тетразолов. Недавно описаны комплексы 2-метил-5-винилтетразолов с хлоридами Cr(III), Ni(II), Co(II) и Pd(II). Показано, что в таких комплексах ион металла координируется с атомом N(4) тетразольного лиганда.^{349, 350} Комплексы Hg(II) и Pd(II) с солями тетразолия описаны в работах.^{351, 352}

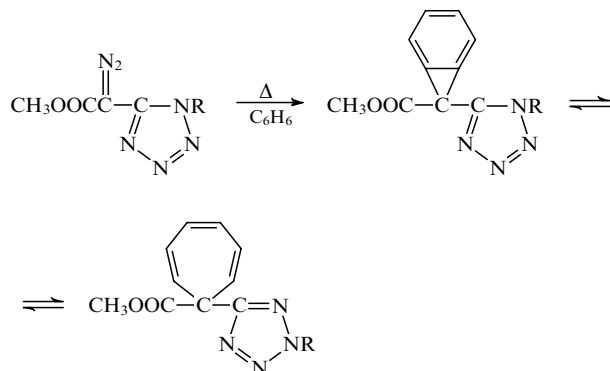
13. Другие реакции

В этом разделе в первую очередь необходимо указать на превращение 2-алкенил-5-фенилтетразолов в соответствующие 3-фенил-4-алкенилпиразолы.²⁸² Фрагментация алкенилтетразолов происходит при их нагревании в 1,2-дихлорбензоле, выход пиразолов — 79–98%.

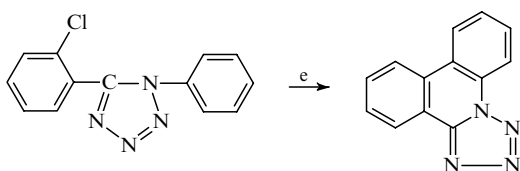


Эту реакцию можно рассматривать как метод получения труднодоступных 3,4-дизамещенных пиразолов.

Интересные превращения при нагревании претерпевают изомерные *N*-замещенные 5-(метоксикарбонилдиазометан)тетразолы.³⁵³ На этом примере наглядно прослеживается различное влияние изомерных тетразольных заместителей на функциональные группы в боковой цепи.



Электрохимическая циклизация 1-фенил-5-(*o*-хлорфенил)тетразола в тетразоло[1,5-*a*]фенантридин изучена авторами работы³⁵⁴.



Наконец, недавно показано, что трихлорацетонитрил гладко присоединяется к 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолам,^{355,356} 4,6-динитротетразоло[1,5-*a*]пиридин образует устойчивые аддукты с алкоксид-анионами,³⁵⁷ а при кислотном гидролизе 5-диазометилтетразола образуется 5-гидразинотетразол.³⁵⁸

V. Применение тетразолов

В последнее десятилетие неуклонно растет число публикаций, посвященных применению тетразолов. Системный анализ этой проблемы, проведенный с рассмотрением 700 патентов, опубликованных в 20 странах, выполнен в работе³⁵⁹. Как следует из этого анализа, основными областями применения тетразолов являются медицина, биохимия, сельское хозяйство, аналитическая химия, системы записи информации, ингибиторы коррозии, энергоемкие процессы и материалы. Наиболее значимые результаты получены в синтезе тетразолсодержащих β-лактамных антибиотиков ряда цефалоспоринов.^{1,3,360,361} Такие антибиотики обладают высокой антимикробной активностью, пролонгированным действием и низкой токсичностью. В ряду тетразолов найдены высокоэффективные противовирусные препараты.³⁶² Недавно получены 3-тетразольные аналоги азидотимидина (АЗТ), для которых прогнозируется активность по отношению к вирусу СПИД.¹¹⁸ Описаны *S*-гликозилтетразолы — потенциальные ингибиторы дегидрокин-синтазы *E.coli*.⁶⁸ Широко исследуются препараты, обладающие противотуберкулезной активностью.^{4,6,8} Следует обратить особое внимание на работы, посвященные созданию тетразолсодержащих антигипертензивных (*Losartan*) и антиангинальных средств, которые принадлежат к новому поколению регуляторов сердечно-сосудистой деятельности.^{7,11} Некоторые соли тетразолия обладают высокой радиопротекторной активностью. Применение этих соединений обеспечивает

выживание до 60% животных, облученных летальной дозой.³⁶³

Тетразол является конденсирующим агентом в синтезе олигонуклеотидов, а также в системах автоматизированного синтеза полинуклеотидов. В ряде случаев он превосходит другие азотсодержащие гетероциклы, применяемые для этих целей.^{16,17,364,365} Недавно опубликованы сведения о создании на основе тетразолсодержащих соединений гербицидов нового поколения.²⁰ Соли тетразолия широко применяются в аналитической химии как экстрагенты для редкоземельных металлов,³⁶⁶ в системах записи информации, в том числе как компоненты малосеребряных фотоматериалов.^{21,25} 1-Фенил-5-меркаптотетразол — DIR-компонент современных систем фотопрограммирования и одно из лучших антиуалирующих средств.²² Наконец, в ряду тетразолов найдены высокоэффективные ингибиторы коррозии,³⁶⁷ компоненты пиротехнических и газогенерирующих составов, взрывчатые вещества.^{368,369}

VI. Заключение

Со времени открытия тетразолов прошло немногим более ста лет. Интерес к этим соединениям пробудился в начале 1950-х годов, когда были разработаны основные методы получения тетразолов и начаты исследования их физико-химических свойств. Некоторый спад внимания к тетразолам в конце 60-х годов быстро сменился новым подъемом. Интенсивные исследования химии этих соединений продолжают и в настоящее время.

Тетразолы имеют исключительно важное значение в синтетической химии. Они используются в синтезе многих азотсодержащих гетероциклов — пиразолов, имидазолов, 1,2,4-триазолов, 1,3,4-оксадиазолов и, что особенно важно, ранее недоступных 3*H*-1,3,4-бензотриазепинов.

К сожалению, в последнее время никаких достижений в области разработки новых общих методов получения тетразолов сделано не было. Эта проблема еще ждет своего решения.

Значительны достижения в области практического применения тетразолов, особенно в медицине и биохимии. Отмечается рост производства тетразолов в промышленно развитых странах.

Литература

1. Д.Ланчини, Ф. Паренти. *Антибиототики*. Мир, Москва, 1985
2. D.H.Klaubert, J.Sellstedt, C.J.Guinosso, S.C.Bell, R.P.Capetola. *J. Med. Chem.*, **24**, 748 (1981)
3. W.Durckheimer, J.Blumbach, R.Lattrel, K.H. Scheunemann. *Angew. Chem.*, **97**, 183 (1985)
4. J.Vanzura, A.Hrabalek, Z.Odlerova, K.Waisser, M.Celadnik. *Cesk. Farm.*, **34**, 271 (1985)
5. М.В.Александрян, М.С.Крамер, С.Г.Акопян, Р.В.Агабабян, Ю.З.Тер-Захарян, Л.Г.Акопян, Г.М.Пароникян, Ш.Л.Мнджоян. *Хим.-фармацевт. журн.*, **24** (10), 56 (1990)
6. J.Nevdkova, P.Stolba, V.Strabak, J.Vanzura, A.Hrabalek, J.Vinsova. *Cesk. Farm.*, **40**, 75 (1991)
7. J.V.Duncia, D.J.Carini, A.T.Chiu, A.L.Johnson, W.A.Price, P.C.Wong, R.R.Wexler, P.Timmermans. *Med. Res. Rev.*, **12**, 149 (1992)
8. K.Waisser, J.Vanzura, A.Hrabalek, J.Vinsova, S.Gresak, J.Hruska, Z.Odlerova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 2389 (1991)
9. M.D.Milecan, R.J.Sorenson, D.T.Konnor, D.O.Thueson, J.A.Kennedy, M.C.Konroy. *J. Med. Chem.*, **34**, 2186 (1991)
10. S.R.Watson. *Synth. Commun.*, **22**, 2971 (1992)
11. M.E.Pierce, D.J.Carini, G.F.Huhn, G.J.Wells, J.F.Arnett. *J. Org. Chem.*, **58**, 4642 (1993)
12. P.L.Ornstein, D.D.Schoepp, M.B.Arnild, N.D.Jones, J.B.Decter, D.Lodge, J.D.Leander. *J. Med. Chem.*, **35**, 3111 (1992)

13. А.Н.Сняжков, А.В.Лебедев. *Биорг. химия*, **12**, 1129 (1986)
14. А.Н.Маркарян, Я.В.Возный, Б.Б.Дзантиев, А.М.Егоров. *Биорг. химия*, **13**, 236 (1987)
15. P.J.Garegg, J.Stawinski, R.Stromberg. *J. Org. Chem.*, **52**, 284 (1987)
16. Н.Н.Карпышев. *Успехи химии*, **57**, 1546 (1988)
17. S.L. Veausage, R.P. Iyer. *Tetrahedron*, **48**, 2223 (1992)
18. В.М.Островская, И.А.Дьяконова, Т.Д.Николаева. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 585 (1985)
19. Б.А.Хаскин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **33**, 698 (1988)
20. G.Theodoridis, F.M.Hotzman, L.W.Scherer, B.A.Smith, T.M.Tumonko, M.J.Wyle. In *Synthesis and Chemistry of Agrochemicals, III*. (Eds D.R.Baker, J.G.Fenyves, J.J.Steffens). American Chemical Society, Washington, DC, 1992. P.122
21. Л.В.Красный-Адмони. *Малосеребряные фотографические материалы и процессы их обработки*. Химия, Ленинград, 1986
22. К.В.Чибисов. *Фотографическое проявление*. Наука, Москва, 1989
23. Пат. 90287346 Япония; *Chem. Abstr.*, **115**, 18522z (1991)
24. Пат. 90280140 Япония; *Chem. Abstr.*, **115**, 18528f (1991)
25. T.Habu, N.Mil, K.Kuge, H.Manto, Y.Takamuki. *J. Imaging Sci.*, **35**, 202 (1991)
26. R.T.Chakrasali, H.Ila, H.Junjappa. *Synthesis*, 453 (1988)
27. P.K.Kadaba. *Synlett*, **6**, 349 (1990)
28. A.E.Miller, D.J.Feenly, Y.Ma, L.Zarcone, M.A.Aziz, E.Magnuson. *Synth. Commun.*, **20**, 217 (1990)
29. S.J.Wittenberger, V.G.Donner. *J. Org. Chem.*, **58**, 4139 (1993)
30. М.М.Краюшкин, А.М.Бескопильный, С.Г.Злотин, В.В.Сон, Н.И.Вайнберг, О.А.Лукьянов, В.М.Жулин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 640 (1982)
31. М.М.Краюшкин, А.М.Бескопильный, Е.Б.Журавлева, В.М.Жулин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 461 (1985)
32. Yi-Xiang Ding, W.P.Weber. *Synthesis*, 823 (1987)
33. И.В.Никонова, Г.И.Колдобский, А.Б.Живич, В.А.Островский. *Журн. общ. химии*, **61**, 1483 (1991)
34. И.В.Никонова, Г.И.Колдобский, А.Б.Живич, В.А.Островский. *Журн. общ. химии*, **61**, 2104 (1991)
35. L.Bruche, L.Garanti, G.Zecchi. *Synth. Commun.*, **22**, 309 (1992)
36. E.Fos, J.Vilarrasa, J.Fernandez. *J. Org. Chem.*, **50**, 4894 (1985)
37. J.Garcia, J.Vilarrasa. *Heterocycles*, **27**, 1803 (1988)
38. M.Alcami, O.Mo, M.Yanez. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3929 (1989)
39. I.Jano. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7694 (1991)
40. M.Alcami, O.Mo, M.Yanez. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3022 (1992)
41. J.Catalan, J.L.M.Abboud, J.Elguero. In *Advances Heterocyclic Chemistry. V.41*. Academic Press, New York; London, 1987. P.187
42. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 579 (1988)
43. В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Слабые органические основания*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990
44. Г.И.Колдобский, В.А.Островский, Б.В.Гидаспов. *Химия гетероцикл. соединений*, 867 (1980)
45. F.R.Benson. *The high nitrogen compounds*. Wiley, New York; London, 1984. P.263
46. R.N.Butler. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. V.5*. (Eds A.R.Katritzky, C.W.Ress). Pergamon Press, Oxford; New York; 1984. P.791
47. M.Begtrup, P.Larsen. *Acta Chem. Scand.*, **B, 44**, 1050 (1990)
48. А.И.Лесникович, О.А.Ивашкевич, В.А.Лытско, Г.В.Принтсев, К.К.Коваленко, Р.Н.Гапоник, С.В.Левчик. *Termochim. Acta*, **145**, 195 (1989)
49. А.И.Лесникович, О.А.Ивашкевич, Р.Н.Гапоник, В.А.Шандаков. *Termochim. Acta*, **171**, 207 (1990)
50. А.И.Лесникович, Г.А.Принтсев, О.А.Ивашкевич, Р.Н.Гапоник, В.А.Шандаков. *Termochim. Acta*, **184**, 221 (1991)
51. Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.С.Поплавский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1981)
52. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай. *Вестн. БГУ, Сер. 2*, 51 (1980)
53. М.Е.Ниязymbetov, В.А.Петросян, В.В.Козлов, М.С.Певзнер. *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 239 (1992)
54. R.S.Rowlett, T.Klysa, W.Shiraki. *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **28**, 1437 (1990)
55. К.Нishiyama, М.Oba, А.Watanabe. *Tetrahedron*, **43**, 693 (1986)
56. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай. *Химия гетероцикл. соединений*, 841 (1983)
57. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай. *Химия гетероцикл. соединений*, 1521 (1985)
58. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай, Ю.В.Григорьев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1521 (1985)
59. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай, Н.Е.Давшко, М.М.Дегтярик, А.Н.Богатиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1528 (1990)
60. D.S.Lingenfelter, R.C.Helgeson, D.J.Gram. *J. Org. Chem.*, **46**, 393 (1981)
61. P.S.Bevan, G.P.Ellis, H.K.Wilson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2552 (1981)
62. J.M.Adam, T.Winkler. *Helv. Chim. Acta*, **66**, 411 (1983)
63. Л.И.Верещагин, Т.М.Филипова, Р.Л.Большедворская, Л.Д.Гаврилов, Г.А.Павлова. *Журн. орг. химии*, **20**, 142 (1984)
64. J.R.Maxwell, D.A.Wasdahl, A.C.Wolfson, V.I.Stenberg. *J. Med. Chem.*, **27**, 1565 (1984)
65. Р.Г.Дубенко, И.М.Базавова, Е.Ф.Горбенко. *Журн. орг. химии*, **20**, 577 (1984)
66. P.R.Bernstein, E.P.Vacek. *Synthesis*, 1133 (1987)
67. С.Г.Злотин, А.И.Подгурский, Н.В.Айрапетова, О.А.Лукьянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1647 (1991)
68. J.G.Buchanan, A.P.W.Clelland, T.Johnson, R.A.C.Rennie, R.H.Wightman. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2593 (1992)
69. R.K.Russel, W.V.Murray. *J. Org. Chem.*, **58**, 5023 (1993)
70. W.G.Finnegan, R.A.Henry, R.Lofquist. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3908 (1958)
71. И.Е.Титова, В.С.Поплавский, Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.Д.Николаев, Г.Б.Ерусалимский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1086 (1986)
72. В.А.Островский, В.С.Поплавский, Г.И.Колдобский, Г.Б.Ерусалимский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1214 (1992)
73. W.P.Norris. *J. Org. Chem.*, **27**, 3248 (1962)
74. V.Grauskas, A.Albert. *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 1477 (1981)
75. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, В.А.Комаров, О.В.Вареникин, Т.М.Потарина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1592 (1981)
76. J.Sundermeyer, H.W.Roesky, M.Noltemeyer. *Z. Naturforsch.*, **B, 45**, 77 (1990)
77. D.M.Gapinsli, C.R.Roman, L.E.Rinkema, J.H.Fleisch. *J. Med. Chem.*, **31**, 172 (1988)
78. J.V.Duncia M.E.Pierce, J.B.Santella. *J. Org. Chem.*, **56**, 2395 (1991)
79. Ю.А.Азев, И.П.Логинова, Б.В.Голомозин, И.И.Мудрецова, В.Л.Русинов. *Химия гетероцикл. соединений*, 135 (1990)
80. R.W.Saalfrank, C.Lurz, U.Wirth, H.G.Scherner, K.Peters. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1863 (1991)
81. R.W.Saalfrank, C.-J.Lurz, J.Hassa, D.Danion, L.Toupet. *Chem. Ber.*, **124**, 595 (1991)
82. S.Rault, M.Sevricourt, M.Robba. *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 739 (1981)
83. D.Meth-Cohn, B.Narine, V.Tarnowski, R.Hayes, A.Keyzod, S.Rhouthi, A.Robinson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2509 (1981)
84. В.Н.Боднар, М.О.Лозинский, П.С.Пелькис. *Укр. хим. журн.*, **48**, 1308 (1982)
85. К.Макина, Г.Саката, К.Моримото, Y.Ochiai. *Heterocycles*, **23**, 2025 (1985)
86. А.Ф.Шиванюк, Е.В.Дашковская, М.О.Лозинский. *Журн. орг. химии*, **22**, 200 (1986)
87. О.Б.Смолий, В.С.Боварец, Б.С.Драч. *Журн. общ. химии*, **56**, 2802 (1986)
88. Yu Kuo-Lang, R.L.Johnson. *J. Org. Chem.*, **52**, 2051 (1987)
89. J.Zabroski, D.Smith, J.B.Dunbar, J.H.Iijima, G.Marshall. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5875 (1988)
90. С.К.Лowe-Ма, R.A.Nissan, W.S.Wilson. *J. Org. Chem.*, **55**, 3755 (1990)
91. J.Zabroski. *Wiad. Chem.*, **44**, 831 (1990)
92. A.F.Hegarty, E.P.Ahern. *J. Org. Chem.*, **46**, 1342 (1981)
93. A.F.Hegarty, M.Mullane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 913 (1984)
94. Е.В.Дашковская, А.Ф.Шиванюк, М.О.Лозинский, Ю.А.Соколова, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2427 (1988)
95. А.Ф.Шиванюк, Е.В.Дашковская, А.Б.Роженко, М.О.Лозинский, Н.П.Онищук, О.А.Букреев, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян. *Журн. орг. химии*, **26**, 1629 (1990)

96. S.Ito, Y.Tanaka, A.Takehi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 539 (1984)
97. R.Galli, O.Palla, F.Gozzo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2813 (1982)
98. G.A.Bhat, L.V.Townsend. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2378 (1981)
99. G.Weber, J.Hartung, L.Beyer. *Z. Chem.*, **26**, 70 (1986)
100. О.Б.Смолий, В.С.Браварец, В.В.Пироженок, Б.С.Драч. *Журн. общ. химии*, **58**, 2465 (1988)
101. Ю.И.Матвеев, В.И.Горбатенко, Л.И.Самарай, С.В.Серета, Ю.Т.Стручков. *Журн. орг. химии*, **24**, 2216 (1988)
102. П.Н.Гапоник, Ю.В.Григорьев, В.П.Каравай. *Химия гетероцикл. соединений*, 566 (1985)
103. P.H.Benders, D.N.Reinhoudt, D.M.W.Van den Ham. *Recl.: J. Roy. Neth. Chem. Soc.*, **100**, 330 (1981)
104. D.H.Klaubert, J.Sellstedt, C.J.Guinosso, S.C.Bell, R.J.Capetola. *J. Med. Chem.*, **24**, 748 (1981)
105. D.H.Klaubert, S.C.Bell, T.W.Pattison. *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 333 (1985)
106. М.М.Краюшкин, А.М.Бескопильный, С.Г.Злотин, Г.А.Сташина, В.М.Жулин. *Докл. АН СССР*, **259**, 370 (1981)
107. М.М.Краюшкин, В.Н.Яровенко, О.А.Лукьянов, В.М.Жулин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2764 (1981)
108. Н.Н.Вайнберг, М.М.Краюшкин, В.М.Жулин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2014 (1984)
109. M.W.Majchrzak, A.Kotelko, R.Guryn, J.V.Lambert, S.M.Wharry. *Tetrahedron*, **37**, 1075 (1981)
110. J.A.Valderrama, H.Pessoa-Mahana, R.Tapia. *Synth. Commun.*, **22**, 629 (1992)
111. C.W.Bird, Y.P.S.Chauhan, D.R.Turton. *Tetrahedron*, **37**, 1277 (1981)
112. G.I.Georg, X.Guan. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 17 (1992)
113. A.Hassner, R.Fibiger, A.S.Amarasekara. *J. Org. Chem.*, **53**, 22 (1988)
114. K.Nishiyama, A.Watanabe. *Chem. Lett.*, 455 (1984)
115. G.Litkei, T.Patonay. *Acta Chim., Acad. Sci. Hung.*, **114**, 47 (1983)
116. E.Zbiral, W.Schorkhuber. *Liebigs Ann. Chem.*, 1870 (1982)
117. H.Knotz, E.Zbiral. *Monatsh. Chem.*, **117**, 1437 (1986)
118. D.Habich. *Synthesis*, 358 (1992)
119. S.N.Dehuri, P.C.Pradhan, A.Nayak. *J. Ind. Chem. Soc.*, **60**, 475 (1983)
120. J.Clark, G.Varvounis, M.Bakavoli. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 711 (1986)
121. M.M.Goodman, J.L.Atwood, I.G.Carlin, W.Hunter, W.W.Paudler. *J. Org. Chem.*, **41**, 2860 (1976)
122. B.Stanovnik, M.Tisler, D.Gabrijelcic, M.Kunaver, J.Zmitek. *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1567 (1979)
123. F.Janssen, J.Torremans, P.A.J.Janssen. *J. Med. Chem.*, **29**, 2290 (1986)
124. M.Tosseli, P.Zanirarto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1101 (1992)
125. G.L.L'abbe, P.V.Stappen. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92**, 912 (1983)
126. G.L.L'abbe, P.V.Stappen, S.Toppet. *Tetrahedron*, **41**, 4621 (1985)
127. P.M.Moriarty, B.R.Bailey, I.Prahash, R.S.Miller. *J. Org. Chem.*, **50**, 3710 (1985)
128. R.C.Cambie, G.Dixon, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 961 (1982)
129. R.C.Cambie, J.L.Jurlina, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 315 (1982)
130. J.Cherton, P.Desbene, M.Bazinet, M.Lanson, O.Convert, J.Basselier. *Can. J. Chem.*, **63**, 86 (1985)
131. A.R.Katritzky, W.Q.Fan, V.Greenhill. *J. Org. Chem.*, **56**, 1299 (1991)
132. А.М.Чураков, С.Л.Июффе, В.С.Кузьмин, Ю.А.Стреленко, Ю.Т.Стручков, В.А.Тартаковский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1666 (1988)
133. Н.М.Хассанеан, А.А.Фатми, Н.Абделхамид, А.А.Яссин, А.С.Шавали. *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 797 (1984)
134. P.Weinberg, C.Csongar, G.Tomaschewski. *Z. Chem.*, **27**, 407 (1987)
135. Т.Кайхох, Т.Итох, К.Ямагучи, А.Охсава. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1608 (1988)
136. А.Б.Живич, Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1587 (1990)
137. A.Messmer, A.Gelleri, G.Hajos. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4827 (1986)
138. A.Messmer, A.Gelleri, G.Hajos. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5415 (1986)
139. G.W.Fischer. *J. Prakt. Chem.*, **331**, 885 (1989)
140. H.Quast, T.Hergenrother. *Liebigs Ann. Chem.*, 581 (1992)
141. А.Б.Живич, Ю.Е.Мызников, Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Журн. общ. химии*, **58**, 1906 (1988)
142. Г.И.Колдобский, А.Б.Живич, В.А.Островский. *Журн. общ. химии*, **62**, 3 (1992)
143. C.G.Newton, C.A.Ramsden. *Tetrahedron*, **38**, 2965 (1982)
144. D.Moderhack, A.Lembcke. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1157 (1986)
145. R.W.Saalfraank, U.Wirth. *Chem. Ber.*, **122**, 969 (1989)
146. А.Р.Мазурек, R.Osman. *J. Phys. Chem.*, **89**, 460 (1985)
147. M.Wah Wong, R.Leung-Toung, C.Wentrup. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2465 (1993)
148. M.N.Palmer, I.Simpson, J.R.Wheller. *Z. Naturforsch. A*, **36**, 1246 (1981)
149. A.Razynska, A.Tempezyk, E.Malinski, J.Szafranek, Z.Grzonka, P.Herman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 379 (1983)
150. A.Razynska, A.Tempezyk, Z.Grzonka. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 1555 (1985)
151. O.Mo, J.L.G. de Paz. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5597 (1986)
152. R.M.Claramunt, D.Sanz, G.Boyer, J.Catalan, J.L.G. de Paz, J.Elguero. *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 791 (1993)
153. Б.Я.Симкин, М.Н.Глуховцев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1587 (1989)
154. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, О.Н.Бубель, М.М.Дегтярик, В.Н.Науменко. *Теорет. и эксперим. химия*, 33 (1989)
155. В.Г.Харатян, В.Б.Гавалян, Н.Ш.Маилян, Г.В.Асратян, О.Н.Бубель, Е.М.Рахманько, Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацолян. *Арм. хим. журн.*, **38**, 751 (1985)
156. О.А.Ивашкевич, Р.Н.Гапоник, А.О.Корен, О.Н.Бубель, Е.В.Фрончек. *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 813 (1992)
157. M.Cabre, J.Farras, J.F.Sanz, J.Vilarrasa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1943 (1990)
158. M.Nguen, G.Leroy, M.Sana, J.Elguero. *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 943 (1982)
159. J.Farras, S.Olivella, A.Sole, J.Vilarrasa. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10623 (1991)
160. В.А.Островский, Н.С.Панина, Г.И.Колдобский, Б.В.Гидаспов, И.Ю.Широбоков. *Журн. орг. химии*, **15**, 844 (1979)
161. Т.Ф.Осипова, В.А.Островский, Г.И.Колдобский, Г.Б.Ерусалимский. *Журн. орг. химии*, **20**, 398 (1984)
162. И.Ю.Широбоков, М.В.Чекушина, В.А.Островский, Г.И.Колдобский, Г.Б.Ерусалимский. *Химия гетероцикл. соединений*, 502 (1988)
163. А.Л.Коваленко, В.А.Островский, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **28**, 573 (1992)
164. R.Gleiter, T.Veszpremi, H.Quast. *Chem. Ber.*, **122**, 985 (1989)
165. V.N.Naumenko, A.D.Koren, P.N.Gaponik. *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 558 (1992)
166. L.Stefaniak, J.D.Roberts, M.Witanowski, G.A.Webb. *Org. Magn. Reson.*, **22**, 215 (1984)
167. M.Foces-Foces, F.H.Cano, R.M.Claramunt, D.Sauz, J.Catalan, F.Fabero, A.Fruchier, J.Elguero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 237 (1990)
168. R.M.Claramunt, D.Sauz, J.Catalan, F.Fabero, N.A.Garcia, M.Foces-Foces, A.L.Liamus-Saiz, J.Elguero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1687 (1993)
169. L.Stefaniak, J.D.Roberts, M.Witanowski, B.T.Hamdi, G.A.Webb. *Org. Magn. Reson.*, **22**, 209 (1984)
170. Ю.В.Шурухин, Н.А.Клюев, В.А.Островский, Г.И.Колдобский, Г.Б.Ерусалимский. *Журн. орг. химии*, **20**, 2458 (1984)
171. I.Janic, M.Kakas. *J. Mol. Struct.*, **142**, 189 (1986)
172. В.А.Островский, И.Ю.Широбоков, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **17**, 146 (1981)
173. Л.Н.Агаркова, В.А.Островский, Г.И.Колдобский, Г.Б.Ерусалимский. *Журн. орг. химии*, **18**, 1043 (1982)
174. В.С.Поплавский, И.Е.Титова, В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **18**, 1981 (1982)
175. И.Е.Титова, В.С.Поплавский, В.А.Островский, Г.Б.Ерусалимский, Г.Ф.Терещенко, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **23**, 1082 (1987)
176. В.С.Поплавский, И.Е.Титова, В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **25**, 2182 (1989)
177. I.Cryczynski, A.Kawski, A.Razynska, Z.Grzonka. *Z. Naturforsch., A*, **32**, 1259 (1982)

178. В.И.Вовна. *Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии*. Наука, Москва, 1991. С.244
179. M.N.Palmer, A.J.Beveridge. *Chem. Phys.*, **111**, 243 (1987)
180. В.Ковач, Л.Класинс, В.Становник, М.Тислер. *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 689 (1980)
181. Н.И.Сушко, Н.И.Макаревич, Н.А.Матвеева, О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 923 (1991)
182. Н.А.Матвеева, Н.И.Сушко, Н.И.Макаревич, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, А.О.Корень. *Журн. прикл. спектроскопии*, **57**, 442 (1992)
183. В.П.Синдицкий, М.Д.Дутов, А.Е.Фогельзонг. *Химия гетероцикл. соединений*, 72 (1991)
184. О.А.Ивашкевич, Р.Н.Гапоник, Т.В.Ковальова. *Makromol. Chem.*, **193**, 1369 (1992)
185. S.V.Levchik, O.A.Ivashkevich, A.I.Balabanovich, A.I.Lesnikovich, P.N.Gaponik, L.Costa. *Termochim. Acta*, **207**, 115 (1992)
186. A.Bigotto, G.Castellani. *J. Raman Spectrosc.*, **15**, 232 (1984)
187. D.S.Woffold, J.D.Forkey, J.G.Russel. *J. Org. Chem.*, **47**, 5132 (1982)
188. E.Bojarska-Olejnik, L.Stefaniak, M.Witanowski, B.T.Hamdi, G.A.Webb. *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 166 (1985)
189. E.Bojarska-Olejnik, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3263 (1986)
190. V.N.Naumenko, A.O.Koren, P.N.Gaponik. *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 558 (1992)
191. P.N.Gaponik, O.A.Ivashkevich, V.N.Naumenko, T.V.Kovalyova, T.N.Andreeva, A.O.Koren. *Spectrochim. Acta, A*, **49**, 135 (1993)
192. W.Kozminski, J.Jazwinski, L.Stefaniak, G.A.Webb. *Magn. Reson. Chem.*, **28**, 1927 (1990)
193. Н.И.Садова, А.А.Иванов, И.Ф.Попик, И.Ф.Шишков, Л.В.Вилков, Ю.Ф.Панкрушев. *Журн. структ. химии*, **30**, 56 (1989)
194. J.H.Nelson, N.E.Takach, R.A.Henry, D.W.Moore, W.M.Tolles, G.A.Gray. *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 984 (1986)
195. M.Begtrup, J.Elguero, R.Foure, P.Camps, C.Estopa, D.Ilavsky, A.Fruchier, C.Marzin, J. de Mendoza. *Magn. Reson. Chem.*, **26**, 134 (1988)
196. C.W.Fong. *Aust. J. Chem.*, **33**, 1763 (1980)
197. В.М.Бжезовский, Е.В.Дашковская, А.Б.Роженко, С.В.Иксанова, А.Ф.Шиванюк, М.О.Лозинский. *Журн. орг. химии*, **25**, 1852 (1989)
198. V.P.Karavai, P.N.Gaponik, O.A.Ivashkevich. *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 611 (1989)
199. P.J.Kathari, V.I.Sternberg, S.P.Singh, S.S.Parmar, R.W.Zoelener. *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 637 (1980)
200. J.Svetlik, I.Goljer, L.Landa. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **49**, 1895 (1984)
201. М.В.Сигналов, Г.А.Калабин, А.Г.Пройдаков, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2676 (1981)
202. Л.Б.Кривдин, А.Г.Пройдаков, В.В.Щербаков, Г.А.Калабин. *Журн. орг. химии*, **21**, 1138 (1985)
203. I.Goljer, J.Svetlik, I.Hrusovsky. *Monatsh. Chem.*, **114**, 65 (1983)
204. J.Elguero, A.Fruchier, A.Konnecke. *Monatsh. Chem.*, **111**, 775 (1980)
205. V.Wrackmeyer, E.Kupce, A.Schmidpeter. *Magn. Reson. Chem.*, **29**, 1045 (1991)
206. Л.Б.Кривдин, В.В.Щербаков, Г.А.Калабин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2070 (1987)
207. W.Holzer, S.Jager. *Monatsh. Chem.*, **123**, 1027 (1992)
208. А.А.Балепин, В.П.Лебедев, Е.А.Мирошниченко, Г.И.Колдобский, В.А.Островский, Б.П.Ларионов, Б.В.Гидаспов, Ю.А.Лебедев. В кн. *Свойства веществ и строение молекул*. Изд-во КГУ, Калинин, 1977. С.93
209. А.А.Козыро, В.В.Симирский, А.П.Красулин, В.М.Севрук, Г.Я.Кабо, М.Л.Френкель, П.Н.Гапоник, Ю.В.Григорьев. *Журн. физ. химии*, **64**, 656 (1990)
210. Е.Е.Varboody, J.A.Carpenter. *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 3 (1979)
211. М.Ф.Маршалкин, Л.Н.Яхонтов. *Успехи химии*, **55**, 1785 (1986)
212. R.J.Spear, M.Maksacheff. *Termochim. Acta*, **105**, 287 (1986)
213. R.J.Spear, P.P.Elischer. *Aust. J. Chem.*, **135**, 1 (1982)
214. G.OmReddy, V.K.Nochar, V.K.Mohan Muraly, A.K.Chatterjee. *Termochim. Acta*, **43**, 61 (1981)
215. R.A.Evans, C.Wentrup. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1062 (1992)
216. P.D.Croce, C. La Rote, G.Zecchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2621 (1985)
217. L.M.Gelmi, D.Pocar, R.Riva. *Heterocycles*, **34**, 315 (1992)
218. А.И.Лесникович, С.В.Левчик, А.И.Балабанович, О.А.Ивашкевич, Р.Н.Гапоник. *Termochim. Acta*, **200**, 427 (1992)
219. Ю.Ю.Никишев, И.Ш.Сайфуллин, О.Р.Ключников. *Кинетика и катализ*, **34**, 969 (1993)
220. A.Gao, A.L.Rheingold, T.V.Brill. *Prop. Expl. Pyrotech.*, **16**, 97 (1991)
221. A.Gao, Y.Oyumi, T.V.Brill. *Combust. Flame*, 345 (1991)
222. А.И.Лесникович, С.В.Левчик, О.А.Ивашкевич, Е.Е.Болванович, Р.Н.Гапоник, В.Л.Корсунский, С.В.Курмаз, Т.С.Ларикова, В.В.Неделко, В.Р.Росхчупкин. *Termochim. Acta*, **215**, 303 (1993)
223. E.Constantin, A.Schnell. In *Mass-Spectrometry. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry*. E.Horwood Ltd., London, 1990. P.184
224. Ю.В.Шурухин, Н.А.Клюев, В.А.Островский, Г.И.Колдобский, Г.Б.Ерусалимский. *Журн. орг. химии*, **20**, 2458 (1984)
225. Ю.В.Шурухин, Н.А.Клюев, И.И.Грандберг. *Химия гетероцикл. соединений*, 723 (1985)
226. C.Csongar, P.Weinberg, G.Slezak, G.Tomaschewski. *J. Prakt. Chem.*, **330**, 629 (1988)
227. Ю.В.Шурухин, А.В.Довгилевич, И.И.Грандберг, Б.П.Баскунов. *Химия гетероцикл. соединений*, 925 (1988)
228. А.И.Лесникович, Г.В.Принцев. *Хим. физика*, **9**, 1648 (1990)
229. А.И.Лесникович, В.В.Свиридов, Г.В.Принцев, О.А.Ивашкевич, Р.Н.Гапоник. *Nature*, **323**, 706 (1986)
230. В.В.Свиридов, Г.В.Принцев, О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник. *Докл. АН БССР*, **30**, 1002 (1986)
231. А.И.Лесникович, Г.В.Принцев, О.А.Ивашкевич, В.А.Люцко, К.К.Коваленко. *Физ. горения и взрыва*, 48 (1988)
232. К.Тарвер, Т.Гудейл, Р.Шоу, М.Куппервейт. В кн. *Детонация и взрывчатые вещества*. Мир, Москва, 1981. С.76
233. A.S.Tompa. *Termochim. Acta*, **80**, 367 (1984)
234. T.M.Massis, P.K.Morenus, D.H.Huskesson, R.M.Merill. *J. Hazard. Mater.*, **5**, 309 (1982)
235. S.F.Palopoli, S.I.Geig, A.L.Pheingold, T.V.Brill. *Inorg. Chem.*, **27**, 2963 (1988)
236. M.A.Schroeder, R.A.Henry. *Gov. Rep. Announce Index (U.S.)*, **82**, 1250 (1982). *Chem. Abstr.*, **97**, 22882u (1982)
237. J.Yinon, S.Zitrin. *The analysis of explosives*. Pergamon Press, Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1981
238. В.А.Островский, Г.Б.Ерусалимский, М.Б.Щербинин. *Журн. орг. химии*, **29**, 1297 (1993)
239. П.Н.Гапоник, Ю.В.Григорьев, А.О.Корень. *Химия гетероцикл. соединений*, 1699 (1988)
240. C.J.Moody, C.W.Rees, R.G.Young. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 323 (1991)
241. R.H.Lowack, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 333 (1990)
242. R.Weiss, R.H.Lowack. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1162 (1991)
243. В.П.Каравай, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 66 (1991)
244. E.R.Civitello, H.Rapaport. *J. Org. Chem.*, **57**, 834 (1992)
245. J.R.Bartels-Keith, J.V.Mohoney, A.J.Puttick. *J. Org. Chem.*, **50**, 980 (1985)
246. Ren-Hua Jin, T.Nishikubo. *Synthesis*, 28 (1993)
247. Ю.Е.Мызников, Г.И.Колдобский, И.Н.Васильева, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **24**, 1550 (1988)
248. М.Физер, Л.Физер. *Реагенты для органического синтеза. Т.2*, Мир, Москва, 1970. С.29
249. J.Stawinski, T.Hozumi, S.A.Narang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 243 (1976)
250. S.Shimizu, M.Ogata. *J. Org. Chem.*, **51**, 3897 (1986)
251. С.Р.Бузилова, Ю.В.Брехов, А.В.Афонин, Г.Ф.Гареев, Л.И.Верецагин. *Журн. орг. химии*, **25**, 1524 (1989)
252. J.Torres, J.L.Lavandera, P.Cabildo, R.M.Claramunt, J.Elguero. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 771 (1988)
253. В.В.Семенов, Б.И.Уграк, С.А.Шевелев, М.И.Канищев, А.Т.Барышников, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1827 (1990)
254. M.Begtrup, P.Larsen. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 1050 (1990)

255. R.N.Butler, K.F.Quinn, V.Welke. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1481 (1992)
256. Г.А.Гареев, Л.П.Кириллова, В.М.Шульгина, С.Р.Бузилова, Л.П.Вологодина, Л.И.Верещагин. *Журн. орг. химии*, **24**, 2221 (1988)
257. Л.И.Верещагин, С.Р.Бузилова, Т.К.Митюкова, Л.Г.Пройдаков, В.Н.Кижняев, В.В.Ильина, Г.Т.Суханов, Г.А.Гареев, А.К.Богнес. *Журн. орг. химии*, **22**, 1979 (1986)
258. A.de la Cruz, J.Elguero, P.Goya, A.U.Martinez. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 225 (1988)
259. А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **22**, 1112 (1986)
260. И.Ю.Широбоков, А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, В.А.Островский, И.В.Целинский, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **22**, 1763 (1986)
261. А.О.Корень, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 1643 (1990)
262. А.О.Корень, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 1280 (1991)
263. А.О.Корень, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 1280 (1991)
264. R.N.Butler, K.J.Fitzgerald. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1587 (1988)
265. Г.А.Гареев, В.М.Никитин, М.А.Шафеев, Л.П.Кириллова, Л.И.Верещагин. *Журн. орг. химии*, **27**, 2261 (1991)
266. И.В.Целинский, А.А.Мельников, Л.Г.Варягина, И.Г.Жигадлова. *Химия гетероцикл. соединений*, 415 (1983)
267. W.Ried, S.Aboul-Fetouh. *Chem.-Ztg.*, **112**, 135 (1988)
268. A.R.Katritzky, A.Jozwiak, P.Lue, K.Yannakopoulou, G.J.Polenik, Ze-Ying Zhang. *Tetrahedron*, **46**, 633 (1990)
269. M.Binda, A.Dziklinska, A.F.Nachiam, J.Plenkiewicz. *Pol. J. Chem.*, **66**, 1257 (1992)
270. Г.И.Колдобский, Ю.Е.Мызников, А.Б.Живич, В.А.Островский, В.С.Поплавский. *Химия гетероцикл. соединений*, 754 (1992)
271. Т.Ф.Осипова, Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **20**, 2468 (1984)
272. E.O.John, R.L.Kirchmeier, J.M.Shreeve. *J. Fluorine Chem.*, **47**, 333 (1990)
273. Ю.Е.Мызников, Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.С.Поплавский. *Журн. общ. химии*, **62**, 1367 (1992)
274. G.V.Boyd, J.Cobb, P.F.Lindley, J.C.Mitchell, G.A.Nicolaou. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 99 (1987)
275. P.F.Lindley, G.V.Boyd, G.A.Nicolaou. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **46**, 1693 (1990)
276. Г.И.Колдобский, И.В.Никонова, А.Б.Живич, В.А.Островский, В.С.Поплавский. *Журн. общ. химии*, **62**, 194 (1992)
277. С.Э.Иванова, Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 907 (1993)
278. R.Huisgen, H.J.Sturm, J.H.Markgraf. *Chem. Ber.*, **93**, 2106 (1960)
279. Т.В.Мальцева, Е.М.Иванова, И.К.Коробейничева. *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук*, (1), 112 (1985)
280. H.Takaku, M.Yoshida. *J. Org. Chem.*, **46**, 589 (1981)
281. C.J.Moody, C.W.Rees, R.G.Young. *Synlett*, 413 (1990)
282. C.J.Moody, C.W.Rees, R.G.Young. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 329 (1991)
283. C.J.Moody, C.W.Rees, R.G.Young. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 335 (1991)
284. L.A.Flippin. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6857 (1991)
285. E.W.Thomas, M.M.Cudahy. *J. Org. Chem.*, **58**, 1623 (1993)
286. А.Г.Маянц, К.Г.Пыресева, С.С.Гордейчук. *Журн. орг. химии*, **24**, 884 (1988)
287. А.Г.Маянц, В.С.Клименко, В.В.Ерина, К.Г.Пыресева, С.С.Гордейчук, В.Н.Лейбзон, В.С.Кузьмин, Ю.Н.Бурцев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1067 (1991)
288. R.L.Willer, R.A.Henry. *J. Org. Chem.*, **53**, 5371 (1988)
289. V.V.Semenov, S.A.Shevelev, L.G.Mel'nikova. *Mendeleev Commun.*, 58 (1993)
290. A.P.Winogradoff, N.P.Peet. *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 97 (1989)
291. В.А.Дорохов, А.Р.Амамхан, В.С.Богданов, Т.А.Щеголева. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2622 (1987)
292. R.N.Butler, D.A.O'Donoghue, G.A.O'Halloran. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 800 (1986)
293. N.P.Peet, L.E.Baugh, S.Sunder, J.E.Lewis, E.H.Matthews, E.L.Olberding, D.N.Shah. *J. Med. Chem.*, **29**, 2403 (1986)
294. N.P.Peet. *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 223 (1987)
295. S.Nagarajan, Tse-Lok Ho, G.E.Du Bois. *Synth. Commun.*, **22**, 1191 (1992)
296. С.М.Десненко, П.Н.Орлов, П.Н.Гапоник, В.П.Каравай. *Химия гетероцикл. соединений*, 1533 (1990)
297. О.А.Лукьянов, Н.И.Шлыкова, Ю.А.Стреленко. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2376 (1987)
298. О.А.Лукьянов, Н.И.Шлыкова, Ю.А.Стреленко. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1619 (1989)
299. Е.В.Дашковская, Н.В.Игнатъев, А.Ф.Шиванюк, М.О.Лозинский. *Журн. орг. химии*, **26**, 205 (1990)
300. S.K.Sagnal, A.Kumar. *Chem. Acta Turc.*, **17**, 263 (1989)
301. U.Schmidt, M.Dietsche. *Angew. Chem.*, **93**, 786 (1981)
302. R.N.Butler, D.P.Shelly, V.C.Garvin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1589 (1984)
303. О.Р.Бузилова, В.М.Шульгина, Г.А.Гареев, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 842 (1980)
304. N.Chino, K.Y.Kumagaye, Y.Noda, T.X.Watanabe, T.Kimura, S.Sanakibara. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **141**, 665 (1986)
305. M.Narisada, Y.Terui, M.Yamakawa, F.Watanabe, M.Ohtani, H.Miyazaki. *J. Org. Chem.*, **50**, 2794 (1985)
306. M.Ohtani, M.Narisada. *J. Org. Chem.*, **56**, 5475 (1991)
307. T.L.Gilchrist, J.E.Wood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1460 (1992)
308. Р.Р.Халиуллин, В.В.Племенков. *Журн. общ. химии*, **63**, 874 (1993)
309. K.Takeda, K.Tsuboyama, K.Torii, M.Muzata, H.Ogura. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4105 (1988)
310. K.Tsuboyama, K.Takeda, K.Torii, H.Ogura. *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 2357 (1990)
311. R.A.W.Johnstone, W.N.McLean. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5553 (1988)
312. D.Moderhack, A.Beissner. *Z. Naturforsch.*, **B**, **47**, 1803 (1992)
313. R.K.Russel, W.V.Murray. *J. Org. Chem.*, **58**, 5023 (1993)
314. A.Messmer, G.Hajos, G.Timari. *Tetrahedron*, **48**, 8451 (1992)
315. D.Moderhack, D.-O.Bode, D.Schomburg. *Chem. Ber.*, **126**, 129 (1993)
316. E.S.Yoo, R.H.Kim, N.Jeong. *Korean J. Med. Chem.*, **1**, 65 (1991)
317. L.Omelka, M.Meske, V.Cholvad, J.Svetlik, M.Schulz. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 1065 (1992)
318. R.N.Butler, D.P.Shelly. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3401 (1985)
319. A.F.Brigas, R.A.W.Johnstone. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1041 (1991)
320. В.А.Лопырьев, Т.Г.Ермакова, Т.Н.Кашик, Л.Е.Протасова, Т.И.Вакульская. *Химия гетероцикл. соединений*, 315 (1986)
321. В.Stanovnik. *Tetrahedron*, **47**, 2925 (1991)
322. M.Zlicar, V.Huc, V.Stanovnik, M.Tisler. *Synlett*, 707 (1990)
323. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Н.Андреева, Т.Б.Ковалева. *Вестн. БГУ, Сер. 2*, 24 (1990)
324. P.N.Gaponik, O.A.Ivashkevich, T.V.Kovalyova, T.N.Andreeva. *J. Appl. Polim. Sci.*, **33**, 769 (1987)
325. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Б.Ковалева, В.А.Морозов, А.Г.Кригер, Э.В.Фрончек, В.Л.Цайлингольд, В.В.Грачев. *Высокомолекулярные соединения*, **7Б**, 39 (1988)
326. О.А.Ивашкевич, P.N.Gaponik, O.N.Bubel, T.V.Kovalyova. *Makromol. Chem.*, **189**, 1363 (1988)
327. S.Donnelly, J.Grimshaw, J.Trocha-Grimshaw. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1557 (1993)
328. H.Quast, U.Nahr. *Chem. Ber.*, **117**, 2761 (1984)
329. H.Quast, U.Nahr. *Chem. Ber.*, **118**, 526 (1985)
330. H.Quast, A.Fuss, U.Nahr. *Chem. Ber.*, **118**, 2164 (1985)
331. R.A.Evans, C.Wentrup. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1062 (1992)
332. P.Leichkauf, V.Lohse, C.Csongar, M.Siegmund, G.Tomaschewski. *Z. Chem.*, **27**, 371 (1987)
333. H.Quast, T.Hergenrother. *Chem. Ber.*, **125**, 2095 (1992)
334. M.C.Gonzales, E.San Roman. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3536 (1989)
335. Л.Г.Лавренова, С.В.Ларионов, В.Н.Икорский, З.А.Гранкина. *Журн. неорг. химии*, **30**, 964 (1985)
336. Л.Г.Лавренова, А.Н.Богаतिकов, Л.А.Шелудянова, В.Н.Икорский, С.В.Ларионов, П.Н.Гапоник. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1220 (1991)

337. Н.И.Воробьева, Н.С.Фрумина, С.Н.Еременко. *Зав. лаб.*, **50**, 13 (1984)
338. А.И.Врублевский, П.Н.Гапоник, М.М.Дегтярик, А.И.Лесникович, Р.С.Лукьянова. *Координац. химия*, **7**, 213 (1981)
339. М.М.Дегтярик, П.Н.Гапоник, А.И.Лесникович, А.И.Врублевский. *Журн. общ. химии*, **55**, 516 (1985)
340. А.О.Корень, В.А.Островский, П.Н.Гапоник, И.Е.Титова, В.С.Поплавский, Г.Б.Аветикян, Г.И.Колдобский. *Журн. общ. химии*, **58**, 825 (1988)
341. Л.Г.Лавренова, А.Р.Амамчан, С.В.Ларионов, В.А.Дорохов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2311 (1992)
342. W.R.Ellis, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **21**, 834 (1982)
343. Т.Г.Леонова, С.В.Ларионов, Н.И.Братченко, А.А.Шелудякова. *Журн. общ. химии*, **59**, 1660 (1989)
344. R.Guilard, N.Jagerovic, A.Tabard, P.Richard, L.Courthaudon, A.Louati, C.Lecomte, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **30**, 16 (1991)
345. R.Guilard, N.Jagerovic, A.Tabard, P.Richard, C.Lecomte, Y.H.Liu, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **30**, 27 (1991)
346. F.A.Banbury, M.G.Davidson, A.Martin, P.R.Raithby, R.Snaith, K.L.Verhorevoort, D.S.Wright. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1152 (1992)
347. R.W.Saalfrank, C.-J.Lurz, K.Schobert, O.Struck, E.Bill, A.X.Trautwein. *Angew. Chem.*, **103**, 1449 (1991)
348. R.W.Saalfrank, O.Struck, K.Nunn, C.-J.Lurz, R.Harbig, K.Peters, H.G.Schnering, E.Bill, A.X.Trautwein. *Chem. Ber.*, **125**, 2331 (1992)
349. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, С.В.Курмаз, В.П.Рощупкин. *Координац. химия*, **17**, 1101 (1991)
350. А.Г.Стариков, Г.И.Джардималиева, И.Е.Уфлянд, Т.К.Гончаров, А.Д.Помогайло. *Изв. АН, Сер. хим.*, 76 (1993)
351. S.Araki, Y.Wanibe, F.Uno, A.Morikawa, K.Yamamoto, K.Chiba, Y.Butsugan. *Chem. Ber.*, **126**, 1149 (1993)
352. S.Araki, Y.Butsugan. *Chem. Ber.*, **126**, 1157 (1993)
353. G.L'abbe, M.Gelinne, Z.Toppet. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1741 (1988)
354. J.Grimshaw, S.A.Hewitt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2995 (1990)
355. Г.А.Швейхгеймер, К.И.Кобраков, О.Г.Митягина, В.А.Королев, В.К.Промоненков. *Химия гетероцикл. соединений*, 711 (1986)
356. Г.А.Швейхгеймер. *Химия гетероцикл. соединений*, 1443 (1993)
357. И.Е.Филатов, Г.Л.Русинов, О.Н.Чупахин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1145 (1992)
358. А.Г.Маянц, Л.М.Тищенко, В.Н.Владимиров, В.А.Шляпочников. *Химия гетероцикл. соединений*, 1351 (1992)
359. В.А.Островский, В.С.Поплавский, Г.И.Колдобский. В кн. *Перспективные направления химии и химической технологии*. (Под ред. А.С.Дудырева, В.В.Богданова), Химия, Ленинград, 1991. С.103
360. J.A.Weber, W.J.Wheller. In *Chemistry and Biology of 3-Lactam Antibiotics. V.1*. Academic Press, New York; London, 1982. P.371
361. В.Нагата. В кн. *Современные направления в органическом синтезе*. (Под ред. Х.Нодзаки). Мир, Москва, 1986. С.117
362. G.D.Diana, D.Cutcliffe, D.L.Volkots, J.P.Mallamo, T.R.Railey, N.Vescio, R.C.Oglesby, T.J.Nitz, J.Wetzel, V.Giranda, D.C.Pevear, F.J.Dutko. *J. Med. Chem.*, **36**, 3240 (1993)
363. В.Г.Яшунский, В.Ю.Ковтун. *Успехи химии*, **54**, 126 (1985)
364. S.L.Beaucage, R.P.Iyer. *Tetrahedron*, **49**, 6123 (1993)
365. S.L.Beaucage, R.P.Iyer. *Tetrahedron*, **49**, 10441 (1993)
366. З.К.Карлова, Е.А.Лавринович, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **33**, 70 (1991)
367. L.Horner, E.Plifke. *Werkst. Korros.*, **36**, 545 (1985)
368. J.H.Boyer. In *Organic Nitro Chemistry. V.1*. (Ed. H.Feuer) VCH Deerfield Beach, Florida, 1986. P.268
369. R.J.Spear, P.P.Elischer. *Aust. J. Chem.*, **35**, 1 (1982)

TETRAZOLES

G.I.Koldobskii, V.A.Ostrovskii

*St.Petersburg State Institute of Technology,
26, Moskovskii Prosp., 198013 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)110-6285*

In the review new data on preparation, physicochemical properties and practical application of tetrazoles have been systematised. Results of recent researches of electronic structure, base-acid properties, tautomerism, reactivity as well as thermal stability of tetrazoles have been discussed.

Bibliography — 369 references.

Received 27th May 1993