

and its reaction with aromatic compounds in the liquid phase]. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University Publishers, Lugansk, 2003. 298 p. (in Russian).

6. Emanuel' N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.K., *Tsepnye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoi faze* [Chain-oxidation reaction of the hydrocarbons in the liquid phase]. Nauka, Moscow, 1965. 365 p. (in Russian).

7. Emanuel' N.M., Gal D., *Okislenie etilbenzola (model'naya reaktsiya)* [The oxidation of ethylbenzene (the model reaction)]. Nauka, Moscow, 1984. 376 p. (in Russian).

8. Backvall Jan-Erling, *Modern oxidation methods*. Wiley-VCH, 2010. 481 p.

9. Walther J., Poehlauer P., Ganglberger T., *Preparation of aromatic and heteroaromatic carboxylic acids by catalytic ozonolysis*. Patent US, no. 7371866 B2, 2008.

10. Denisov E.T., Mitskevich N.I., Agabekov V.E. *Mekhanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorod-soderzhashchikh soedinenii* [The mechanism of the liquid phase oxidation of oxygen-containing compounds]. Nauka i Tekhnika Publishers, Minsk, 1975. 334 p. (in Russian).

УДК 547.792.1

Б.В. Мурашевич^а, К.А. Шрейбер^а, В. М. Михеенко^б, К.С. Бурмистров^а, Н.В. Торопин^а

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АРЕНАЛЬАЗИНОВ ХИНОНОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АЛКИЛАМИНАМИ

^аГВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
^бДонбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Краматорск

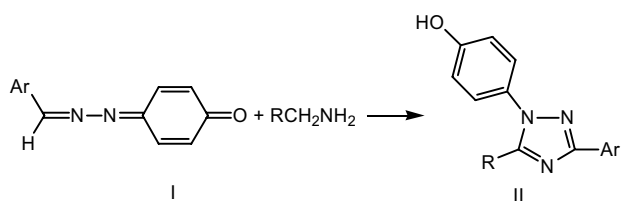
Предложена схема реакции аренальaziнов хинонов с первичными алифатическими аминами, которая приводит к образованию 1,3,5-замещенных 1,2,4-триазолов. Процесс образования 1,3,5-замещенных 1,2,4-триазолов является многостадийным, а циклизация представляет собой окислительный процесс, сопровождающийся дегидрированием б-метиленовой группы амина. В соответствии с предложенной схемой первой стадией процесса является реакция 1,8-присоединения амина к азину с образованием триазена, существующего в виде двух таутомерных форм. Окисление триазена по хиноидной структуре происходит под действием кислорода воздуха. Окисленная форма триазена существует в виде трех прототропных таутомеров, а также в виде циклической структуры, при дальнейшем окислении этих структур образуется соответствующий 1,2,4-триазол. Участие кислорода воздуха в окислительном процессе подтверждается тем, что при проведении реакции в деаэрированном растворителе методом тонкослойной хроматографии был обнаружен продукт, идентичный соединению, полученному по реакции 4-хлоро-N-(4-гидрокси-фенил)бензенкарбогидразоноил хлорида с этиламино. Гетероциклизация до производных 1,2,4-триазолов в деаэрированной среде не происходит. Схема подтверждена данными спектрофотометрических исследований, квантово-химических расчетов, тонкослойной хроматографии, а также результатами независимого встречного синтеза. Установлена структура ряда промежуточных соединений. Рассчитана константа скорости реакции, определена ее лимитирующая стадия.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, хиноны, механизм, спектрофотометрические исследования, кинетика.

Замещенные 1,2,4-триазолы известны как биологически активные субстанции и находят широкое применение в сельском хозяйстве и фармацевтике [1–3]. Существует немало методов синтеза этих соединений, и большинство из них основано на реакциях конденсации. Интересные в практическом отношении 1,3,5-замещенные 1,2,4-триазолы могут быть получены по реакции Эйнхорна-Бруннера [4] и Пеллицари [5]. Эти процессы протекают в жестких условиях и часто сопровождаются деструкцией заместителей, поэтому продукты образу-

ются с невысоким выходом. Известен также метод синтеза некоторых 1,2,4-триазолов из гидразоноил хлоридов и нитрилов в присутствии трифлата иттербия [6]. Удобным методом получения производных 1,2,4-триазола является также окислительная циклизация триазенов, однако в этом случае применяются довольно специфические и труднодоступные окислители [7].

Недавно нами обнаружена реакция образования 1,3,5-тризамещенных 1,2,4-триазолов (II) в одну стадию из аренальазина 1,4-бензохинона (I) и первичного алифатического амина [8]:



где: Ar=4-NO₂C₆H₄; R=C₂H₅.

Схема 1

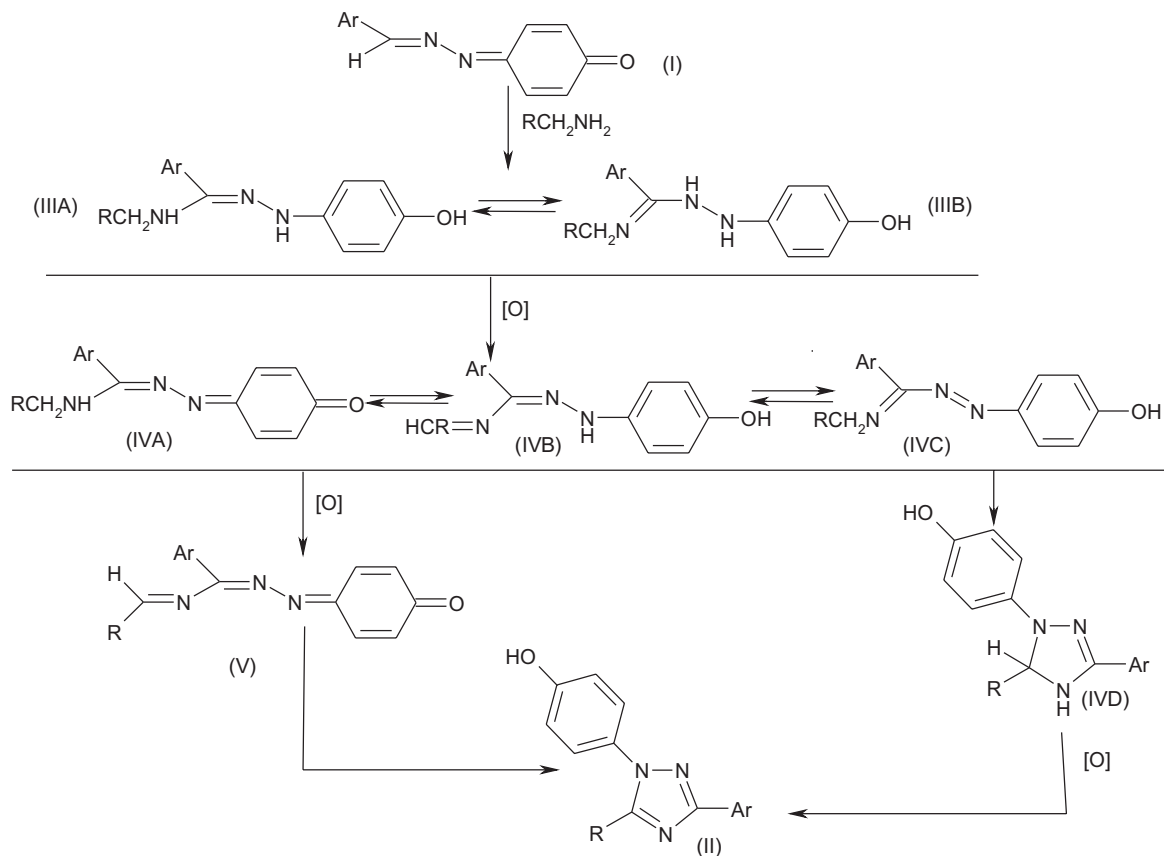
Особенностью этой реакции является то, что она протекает при комнатной температуре и без специально вводимых окислителей. Однако очевидно, что процесс образования продукта является многостадийным, а циклизация представляет собой окислительный процесс, сопровождающийся дегидрированием б-метиленовой группы амина.

Целью настоящей работы является установление механизма данной реакции, что, на наш взгляд, позволит оптимизировать условия синтеза, а также расширить возможности получения новых биологически активных веществ.

В качестве объекта исследования нами была выбрана реакция 4-[(4-хлорфенил)метилен]-гидразоноциклогекса-2,5-диен-1-она (I) с этиламином.

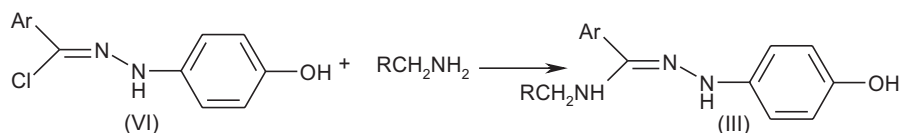
Ранее нами уже были изучены особенности взаимодействия ареназидинов хинонов с первичными ароматическими [9] и вторичными алифатическими аминами [10]. В обоих случаях реализовывалась схема 1,8-присоединения к хинониминам, и продуктами реакций являлись амидразоны хинона. Поэтому нами в качестве рабочей гипотезы предложена следующая схема реакции аналогичных субстратов с моноалкиламинами (схема 2).

В соответствии с предложенной схемой первой стадией процесса является реакция 1,8-присоединения амина к азину (I) с образованием триазена, существующего в виде двух таутомерных форм (IIIА) и (IIIВ). Исходя из данных предыдущих исследований, можно предположить, что в условиях проведения синтеза триазены (III) быстро окисляются с образованием амидразонов хинона (IV), что объясняется низким значением окислительно-восстановительного потенциала таких соединений. Однако в отличие от ранее исследованных реакций с другими типами аминов, в случае первичных алкиламинов выделить продукты 1,8-присоединения (III) или (IV) не удалось. В то же время при проведении реакции в деаэрированном растворителе, методом ТСХ, был обнаружен продукт, идентичный соединению, полученному по ре-



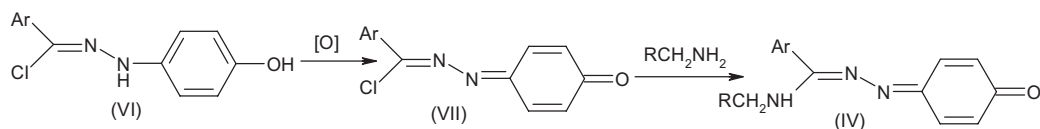
где: Ar=4-ClC₆H₄; R=CH₃.

Схема 2



где: Ar=4-ClC₆H₄; R=CH₃.

Схема 3



где: Ar=4-ClC₆H₄; R=CH₃.

Схема 4

акции 4-хлоро-N-(4-гидроксифенил)бензенкарбогидразоноил хлорида (VI) с этиламино (схема 3).

Выделить соединение (III) в индивидуальном виде не удалось, так как уже в процессе хроматографирования оно превращалось в новый окрашенный продукт и триазол (II). Окрашенный продукт методом двумерной ТСХ был идентифицирован как 4-хлор-N-этил-N-(4-оксциклогекса-2,5-диен-1-илиден)бензенкарбогидразонамид (IV). Последний был нами получен для сравнения независимым синтезом по реакции 4-хлор-N-(4-оксциклогекса-2,5-диен-1-илиден)бензенкарбогидразоноил хлорида (VII) с этиламино (схема 4).

Таким образом, методом ТСХ нами было подтверждено протекание реакции через промежуточные продукты (III) и (IV).

Спектрофотометрическое исследование реакции 4-[(4-хлорфенил)метилен]гидразоноциклогекса-2,5-диен-1-она (I) с десятикратным избытком этиламина в пропанол-2 показало, что сразу после смешения компонентов исчезает максимум поглощения при $\lambda=362$ нм (характерный для исходного азина) и появляется максимум при $\lambda=312$ нм (рис. 1).

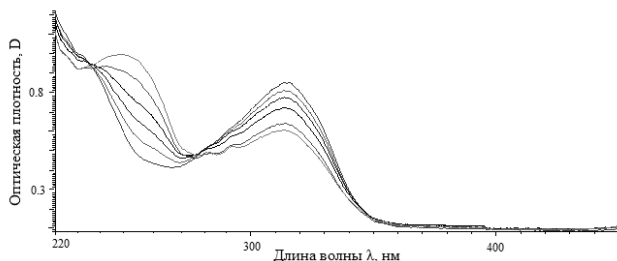


Рис. 1. Зависимость оптической плотности во времени при взаимодействии 4-[(4-хлорфенил)метилен]гидразоноциклогекса-2,5-диен-1-она (I) с десятикратным избытком этиламина

Со временем интенсивность максимума при $\lambda=312$ нм уменьшается и появляется нарастаю-

щий максимум при $\lambda=250$ нм. Через 24 ч спектр реакционной массы не отличается от спектра триазола (II).

Наличие в спектре двух изобестических точек указывает на присутствие только двух кинетически значимых соединений в реакционной смеси. Мы полагаем, что такими соединениями являются продукт 1,8-присоединения (III) и триазол (II). По изменению интенсивности максимума при $\lambda=312$ нм нами рассчитана константа скорости реакции псевдопервого порядка, которая составляет $k=0,089\pm 0,004$ ч⁻¹ (рис. 2).

Данные кинетических исследований приведены в таблице.

Спектрофотометрическое исследование реакции 4-хлор-N-(4-оксциклогекса-2,5-диен-1-илиден)бензенкарбогидразоноил хлорида (VII)

Данные кинетических исследований

Схема 1, $C^0=8,69\cdot 10^{-8}$ моль/см ³		
τ, час	D	lnD
0	0,8461	-0,16712
0,5	0,805	-0,21691
1,5	0,7178	-0,33156
2,5	0,6356	-0,45319
3,5	0,6012	-0,50883
4,5	0,5524	-0,59348
5,0	0,5389	-0,61823
5,5	0,5152	-0,6632
Схема 3, $C^0=4,73\cdot 10^{-8}$ моль/см ³		
τ, час	D	lnD
0	1,4369	0,36249
0,5	1,3477	0,2984
1,0	1,0970	0,09258
1,5	0,9073	-0,09728
2,0	0,7597	-0,27483
2,5	0,6410	-0,44473
3,0	0,5463	-0,60459
3,5	0,4559	-0,78548
4,0	0,3891	-0,94392
5,0	0,0684	-1,11018

с этиламино показало, что сразу после смешения компонентов исчезает максимум при $\lambda=344$ нм, характерный для субстрата (VII), а появляется максимум при $\lambda=430$ нм, который со временем уменьшается, и через сутки в реакционной массе присутствует только триазол (II) (рис. 3). По изменению интенсивности максимума $\lambda=430$ нм нами рассчитана константа скорости реакции псевдопервого порядка, которая составила $k=0,32\pm 0,01$ ч⁻¹ (рис. 2).

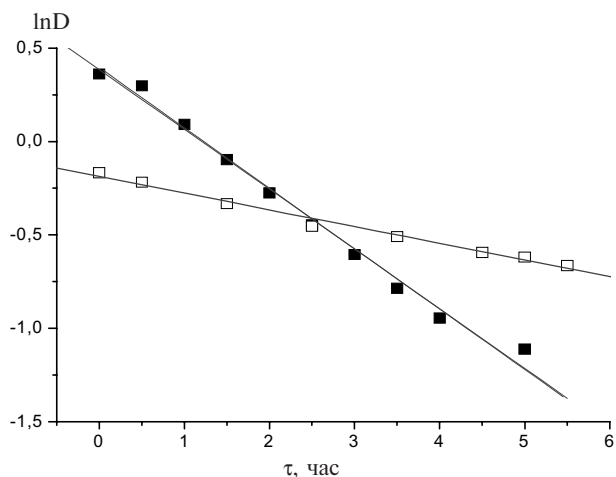


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы для схемы 1 и схемы 3: □ – схема 1, R=0,994; ■ – схема 3, R=0,995

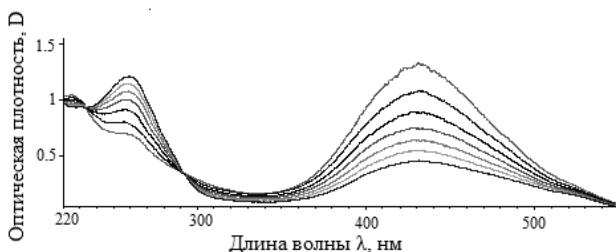
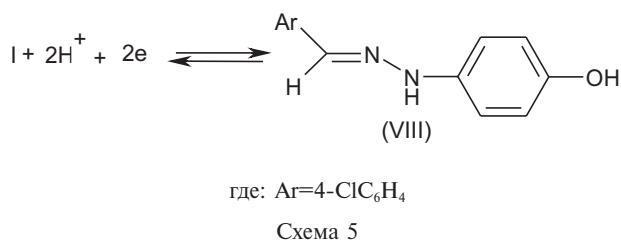


Рис. 3. Зависимость оптической плотности во времени при взаимодействии 4-хлор-N-(4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)бензенкарбогидразоноил хлорида (VII) с десятикратным избытком этиламина

Следует отметить, что соединение (IV) может существовать в четырех формах А, В, С, D. Формы А–С являются прототропными таутомерами, причем, по данным квантовохимических расчетов, по методу DFT (B3LYP) [базисный набор 6-31+G(d)] наименее выгодной является азоструктура (IVC). Структуры (IVA) и (IVB) имеют энергию ниже чем у (IVC) на 17,7 и 23,4 кДж/моль соответственно. Согласно расчетам наименьшую энергию имеет структура (IVD) (на 65 кДж/моль ниже, чем (IVC)). Эта структура уже не может считаться таутомером, однако очевидно, что замыкание цикла требует значительной энергии активации. Поэтому сделать однозначный вывод о протекании реакции

через интермедиат (V) или (IVD) пока не представляется возможным.

Совокупность полученных данных подтверждает предложенную схему 2 и позволяет считать, что лимитирующей стадией процесса является реакция окисления III→IV, причем окислителем служит растворенный кислород, а не исходный 4-[(4-хлорфенил)метилен]гидразоноциклогекса-2,5-диен-1-он (I), который образует обратимую Red–Ox систему (схема 5) с соответствующим гидразоном E=0,466 В, измерения проводили по методу [10].



Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинах «Sorbfil» (силикагель ПТСХ-АФ-А, УФ254). Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на радиоспектрометре «Jemini 2000» с рабочей частотой 400 МГц, растворитель – ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре «MX-1321» (70 эВ, прямой ввод).

4-[(4-хлорфенил)метилен]гидразин-1-он фенол (VIII)

К раствору 10,9 г (0,1 моль) 4-аминофенола в 150 см³ 10%-ной соляной кислоты при температуре от –5 до 0°С добавляли в течение 30 мин раствор 7,5 г (0,1 моль) нитрита натрия в 15 см³ воды. После часовой выдержки диазораствор прикапывали к раствору дихлорида олова, полученному растворением 30 г металлического олова в 150 см³ 20%-ной соляной кислоты, поддерживая температуру в интервале от –2 до –5°С. Смесь перемешивали 4 ч при 0°С, добавляли 10 см³ 25%-ного раствора ацетата натрия и 14,0 г (0,1 моль) п-хлорбензальдегида в 40 см³ пропанол-2. Перемешивали 4 ч и оставляли на 1 сутки, отфильтровывали осадок. Выход 87,5%, светло-желтые кристаллы, T_{пл.} 150–152°С, C₁₃H₁₁ClN₂O. УФ-спектр, пропанол-2, λ_{max}, нм; ε, дм³·моль⁻¹·см⁻¹: 316, 1,09·10⁴. Спектр ЯМР ¹H: δ, м.д. (J, Гц): 10,08 (1H, с, –НО), 8,74 (1H, с, –NH), 7,76 (1H, с, –CH), 7,60 (2H, д, J=8,5, 4-Cl–C₆H₄–), 7,40 (2H, д, J=8,5, 4-Cl–C₆H₄–), 6,92 (2H, д, J=8,8, 4-НО–C₆H₄–), 6,66 (2H, д, J=8,8, 4-НО–C₆H₄–).

4-[(4-хлорфенил)метилен]гидразоно циклогекса-2,5-диен-1-он (I)

К раствору 3,0 г (0,01 моль) соединения (VIII) в достаточном количестве 1,2-дихлорэтана прибавляли 15,0 г (0,06 моль) диоксида свинца и перемешивали 1 ч при +40°C, затем раствор фильтровали, растворитель отгоняли под вакуумом, а остаток кристаллизовали из гексана. Выход 93,0%, оранжевые кристаллы, $T_{пл.}$ 105–108°C, $C_{13}H_{10}ClN_2O$. УФ-спектр, пропанол-2, λ_{max} , нм; ϵ , $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$: 264, $7,19 \cdot 10^3$; 362, $1,62 \cdot 10^4$. Спектр ЯМР 1H : δ , м.д. (J, Гц): 8,72 (1H, с, –CH), 8,02 (2H, д, J=8,3, 4-Cl–C₆H₄–), 7,62 (2H, д, J=8,3, 4-Cl–C₆H₄–), 8,05 (1H, дд, J=8,1, 4-C₆H₄O), 7,49–7,44 (1H, дд, J=8,1, 4-C₆H₄O), 6,74–6,65 (1H, дд, J=8,1, 4-C₆H₄O), 6,60–6,52 (1H, дд, J=8,1, 4-C₆H₄O).

1-(4-Гидроксифенил)-3-(4-хлорфенил)-5-метил-1,2,4-триазол (II)

К раствору 2,0 г (8,18 ммоль) соединение (I) в 200 см³ пропанол-2 прибавляли 2,0 см³ (34,0 ммоль) этиламина, перемешивали 45 мин и оставляли на трое суток. Затем реакционную массу доводили до нейтральной среды и выливали в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровывали, полученные кристаллы сушили при комнатной температуре. Выход 75,5%, светло-бежевые кристаллы, $T_{пл.}$ 247–250°C, $C_{15}H_{12}ClN_3O$. УФ-спектр, пропанол-2, λ_{max} , нм; ϵ , $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$: 262, $1,59 \cdot 10^4$; 312, $4,5 \cdot 10^2$. Спектр ЯМР 1H : δ , м.д. (J, Гц): 9,98 (1H, с, –НО), 8,2 (2H, д, J=8,5, 4-НО–C₆H₄–), 7,54–7,42 (4H, д.д, J=8,8, 4-Cl–C₆H₄–), 6,92 (2H, д, J=8,5, 4-НО–C₆H₄–), 2,52 (3H, с, –CH₃). MS (DI): m/z, (%) 295,5 (M+, 5), 107 (100), 52 (78), 79 (19)

4-хлор-N-(4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)бензенкарбогидразоноил хлорид (VII)

К раствору 3,0 г (0,01 моль) соединения (I) в достаточном количестве 1,2-дихлорэтана прибавляли 1,0 см³ (0,1 моль) соляной кислоты и перемешивали 2 ч, затем отмывали избыток кислоты водой. Добавляли осушитель – хлорид кальция 10 г, отфильтровывали и прибавляли 15,0 г (0,06 моль) диоксида свинца и перемешивали 1 ч при +40°C, затем раствор фильтровали, растворитель отгоняли под вакуумом, а остаток кристаллизовали из гексана. Выход 86,0%, черные кристаллы, $T_{пл.}$ 89–92°C, $C_{13}H_9Cl_2N_2O$. УФ-спектр, пропанол-2, λ_{max} , нм; ϵ , $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$: 264, $2,32 \cdot 10^4$; 344, $2,41 \cdot 10^4$. Спектр ЯМР 1H : δ , м.д. (J, Гц): 8,09–8,06 (2H, дд, J=8,5, 4-Cl–C₆H₄–), 7,50–7,46 (2H, дд, J=8,5, 4-Cl–C₆H₄–), 7,48–7,44 (1H, дд, J=10,1, 4-C₆H₄O), 7,59–7,55 (1H, дд, J=10,1, 4-C₆H₄O), 6,68–6,64 (1H, дд, J=10,1, 4-C₆H₄O), 6,57–6,53 (1H, дд, J=10,1, 4-C₆H₄O).

Методика подготовки образца для спектрофотометрического анализа и проведение измерений

Для проведения спектрофотометрических исследований готовили растворы исходных со-

единений соответствующих концентраций. Спектры записывали на двулучевом спектрофотометре «СФ-2000» относительно пропанола-2 в кюветах толщиной 10 мм. Запись спектров при выполнении кинетических исследований осуществлялась через каждые 30 мин.

Методика проведения двумерной хроматографии

Для двумерной хроматографии применяли квадратную пластинку «Sorbfil», силикагель ПТСХ-АФ-А, УФ254, размером 10×10 см. В начале опыта исследуемый раствор наносили на пластинку в ее левом углу на расстоянии 1 см от краев. После высушивания пятна пластинку помещали в камеру для хроматографирования, опуская нижний край в элюент (1,2-дихлорэтан:пропанол-2, 10:1 по объему) и хроматографировали по восходящему методу. Затем высушивали пластинку, поворачивали на 90° против часовой стрелки, помещали в ту же камеру и хроматографировали по восходящему методу, в том же элюенте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hakan Bektas, Nesrin Karaali. Synthesis and Antimicrobial Activities of Some New 1,2,4-Triazole Derivatives // *Molecules*. – 2010. – № 15. – P.2427–2438.
2. Farghalya A., De Clercq E. Synthesis and antiviral activity of novel [1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazoles, [1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazines and [1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazepines // *ARKIVOC*. – 2006. – № 10. – P.137–151.
3. Lange J., Tondys H. 4(H)-1,2,4-triazole derivatives with expected biological activity // *Pol J. Pharmacol. Pharm.* – 1975. – №27. – P. 203–209.
4. Duschinsky R., Gainer H. Oxidation and Reduction of 4-Acetamidobenzaldehyde Thiosemicarbazone // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1951. – Vol.73. – P.4464–4466.
5. Derivatives of 3-amino-1,2,4-Triazole / Atkinson M.R., Komaz A.A., Parkes E.A., Polya J.B. Triazoles. Part V. // *J. Chem. Soc.* – 1954. – P.4508–4510.
6. Browne E.J., Polya J.B. 1,2,4-Triazolyl ketones // *J. Chem. Soc.* – 1968. – Vol.9. – P.824–830.
7. Paulvannan K., Hale R. Cyclization of 1,2,4-triazenes to 1,2,4-triazoles using oxidizing reagents – NaClO, Ca(ClO)₂, Dess-Martin periodinane and Ley's TPAP/NMO // *Tetrahedron*. – 2001. – Vol.57. – P.9677–9682.
8. Необычная реакция ареналязинов хинонов с пропиламино / Б.В. Мурашев, К.А. Шрейбер, Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров // *Журн. орган. химии*. – 2014. – Т.50. – № 3. – С.460.
9. Мурашев Б.В., Бурмистров К.С., Торопин Н.В. Взаимодействие ареналязинов 1,4-бензохинона с вторичными алифатическими аминами // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2011. – № 1. – С.14–18.
10. Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Бурмистров С.И. Синтез и окислительно-восстановительные потенциалы

аренальaziнов 1,4-бензохинонов // Укр. хим. журн. – 1992. – Т.58. – № 7. – С.575-577.

Поступила 05.10.2015

STUDY OF THE MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN QUINONES ARENALAZINES AND PRIMARY ALKYLAMINES

B.V. Murashevich^a, K.A. Shreiber^a, V.M. Miheenko^b, K.S. Burmistrov^a, N.V. Toropin^a

^aUkrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

^bDonbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Kramatorsk, Ukraine

A path of the reaction between quinones arenalazines and primary aliphatic amines with the formation of the 1,3,5-substituted 1,2,4-triazoles is suggested. The process of the formation of 1,3,5-substituted 1,2,4-triazoles is multistage and the cyclization occurs as an oxidation process which is accompanied by dehydrogenation of the δ -methylene group of amine. In accordance with the proposed reaction path, the first stage of the process is the reaction of 1,8-addition of an amine to azine with the formation of triazene, the last substance existing as two tautomeric forms. The oxidation of triazene by quinoid structure proceeds under the action of atmospheric oxygen. The oxidized form of triazene exists as three prototropic tautomers as well as in the form of a cycle structure; the further oxidation of these structures produces a corresponding 1,2,4-triazole. The participation of atmospheric oxygen in the oxidation process is confirmed by the fact that we discovered a product by thin-layer chromatography when performing the reaction in deaerated solvent, this product being identical to a compound obtained in the reaction between 4-chloro-N-(4-hydroxyphenyl) benzene-carbohydrazonoyl chloride and ethylamine. The heterocyclization with the formation of 1,2,4-triazoles does not occur in a deaerated medium. The scheme is confirmed by the data of spectrophotometric studies, quantum chemical calculations, thin-layer chromatography, and the results of the independent counter synthesis. The structures of intermediate compounds are established. The reaction rate constant is calculated and the rate-determining stage is identified.

Keywords: 1,2,4-triazole; quinones; mechanism; spectrophotometric studies; kinetics.

REFERENCES

1. Bektas H., Karaali N. Synthesis and antimicrobial activities of some new 1,2,4-triazole derivatives. *Molecules*, 2010, vol. 15, no. 4, pp. 2427-2438.
2. Farghaly A., De Clercq E. Synthesis and antiviral activity of novel [1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazoles, [1,2,4]triazolo[3,4-b] [1,3,4]thiadiazines and [1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazepines. *ARKIVOC*, 2006, vol. 10, pp. 137-151.
3. Lange J., Tondys H. 4(H)-1,2,4-triazole derivatives with expected biological activity. *Polish Journal of Pharmacology and Pharmacy*, 1975, vol. 27, no. 2, pp. 203-209.
4. Duschinsky R., Gainer H. Oxidation and reduction of 4-acetamidobenzaldehyde thiosemicarbazone. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol. 73, pp. 4464-4466.
5. Atkinson M.R., Komaz A.A., Parkes E.A., Polya J.B. Triazoles. Part V. Derivatives of 3-amino-1,2,4-triazole. *Journal of the Chemical Society*, 1954, pp. 4508-4510.
6. Browne E.J., Polya J.B. 1,2,4-Triazolyl ketones. *Journal of the Chemical Society*, 1968, vol. 9, pp. 824-830.
7. Paulvannan K., Hale R. Cyclization of 1,2,4-triazenes to 1,2,4-triazoles using oxidizing reagents (NaClO, CaClO₂) Dess-Martin periodinane and Ley's TPAP/NMO. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, pp. 9677-9682.
8. Murashevich B.V., Shreiber K.A., Toropin N.V., Burmistrov K.S. Unusual reaction of 4-[2-(4-nitrobenzylidene)-hydrazinylidene]-cyclohexa-2,5-dienone with propan-1-amine. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol. 50, no. 3, pp. 452-453.
9. Murashevich B.V., Burmistrov K.S., Toropin N.V. Vza-imodeystviye arenal'azinov 1,4-benzokhinona s vtorichnymi alifaticeskimi aminami [Interaction of 1,4-benzoquinone arenalazines with secondary aliphatic amines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 1, pp. 14-18. (in Russian).
10. Burmistrov K.S., Toropin N.V., Burmistrov S.I. Sintez i okislitel'no-vosstanovitel'nyye potentsialy arenal'azinov 1,4-benzokhinonov [Synthesis and redox potentials of 1,4-benzoquinones arenalazines]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 1992, vol. 58, no. 7, pp. 575-577. (in Russian).