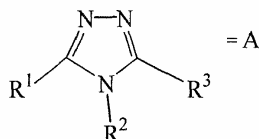
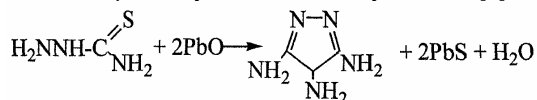


Винахід стосується області загальної та органічної хімії, зокрема, хімії аміно- й гідразінопохідних 1,2,4-триазолу (s-триазолу), заміщених в положеннях 3,4,5, загальної формули



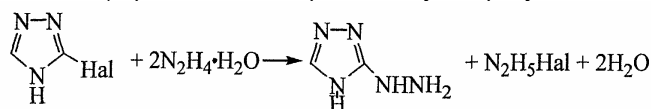
Зазначені речовини можуть бути використані як індивідуальні вибухові речовини (ВР), компоненти промислових ВР, в тому числі водовмісних (ВВР) та емульсійних (ЕВР), а також як компоненти сумішевих твердих ракетних палив (ТРП) чи унітарних рідких ракетних палив (РРП), як інгібітори корозії.

Відома речовина 3,4,5-триаміно-s-триазол (гуаназин) та спосіб її отримання окислювальною циклізацією тіосемикарбазиду під дією оксиду свинцю [1].



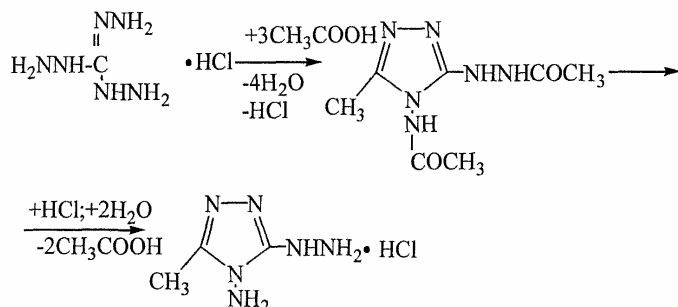
Гуаназин не є достатньо енерговмісною речовиною для використання як ВВ, а недоліком способу його отримання є великий об'єм води, що використовується як розчинник, внаслідок чого необхідні високі енерговитрати при її упарюванні та виділенні продукту; крім того, процес часто протікає з низьким виходом.

Відомі солі 3- й 3,5-заміщених 1,2,4-триазолів, зокрема, гідрохлорид 3-гідразіно-1,2,4-триазолу, які одержують взаємодією 3- чи 3,5-галогензаміщених 1,2,4-триазолів із нуклеофільними агентами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  й т.п.) при 100-270°C в розчиннику за присутності каталізатору [2].



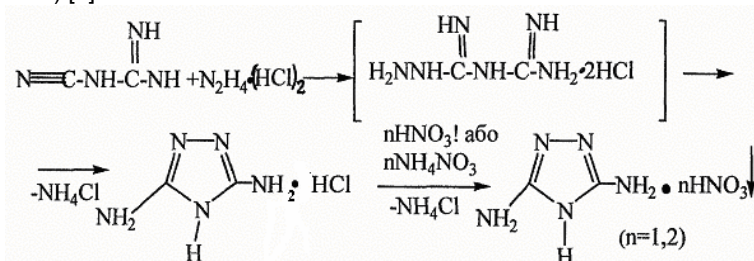
Вказані солі також недостатньо енерговмісні, а недоліком способу їх є малодоступність вихідних реагентів - галогентриазолів, а також використання каталізатору.

Відомі солі 5-алкіл-4-аміно-3-гідразіно-s-триазолів гідрохлоридів [3], які отримують шляхом взаємодії триаміногуанідину хлориду з безводною аліфатичною кислотою (оцтовою чи пропіоною) при температурі кипіння останньої протягом 16 годин із наступним гідролізом утвореного діацильного похідного (інтермедіату) розчином  $\text{HCl}$  при кипінні та одержанням хлористоводневої солі 5-алкіл-4-аміно-3-гідразіно-s-триазолу:



Одержана речовина не може бути використана як індивідуальна ВР або компонент ТРП без її переведення в азотнокислу чи хлорнокислу сіль, а недоліком способу є тривале проведення процесу при температурі кипіння.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, є 3,5-діаміно-s-триазол (гуаназол) нітрат або динітрат та спосіб його отримання в дві стадії шляхом взаємодії ціангуанідину та дигідрохлориду гідразину в водному розчині при 50°C з отриманням нестійкого інтермедіату з наступною його циклізацією протягом 2 годин на першій стадії та виділенням гуаназолу в вигляді азотнокислих солей додаванням до реакційної маси концентрованої азотної кислоти або нітрату амонію на другій стадії (вихід 47-61%) [4]:

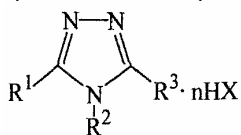


Недоліком способу є значна перевитрата азотної кислоти або нітрату амонію на другій стадії. Так, для досягнення 64% виходу мононітрату гуаназолу з водного розчину треба додавати 4-кратний молярний надлишок  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

В основу винаходу поставлена задача отримати необхідні азотнокислі й хлорнокислі солі похідних s-триазолу з використанням доступних продуктів промислового органічного синтезу - гідразингідрату, певної вихідної речовини (субстрату), а також азотної чи хлорної кислот або їх солей шляхом двохстадійного проведення процесу, причому на першій стадії здійснюються послідовно гідразиноліз субстрату (наприклад,

гуанідину, ціангуанідину, нітрогуанідину й т.д.) та циклізація, на другій - одержання солей із азотною чи хлорною кислотами. При цьому забезпечується отримання високоенергетичних солей - компонентів ВР та РП в твердому стані або в вигляді концентрованих розчинів.

Поставлена задача вирішується тим, що відомі солі 3,5-діаміно-s-триазолу доповнюються солями 3,4,5-тризаміщених s-триазолів, які відрізняються тим, що в сполуках загальної формули



вводяться обмеження:

$R^1$  - радикали H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $NH_2$ ;

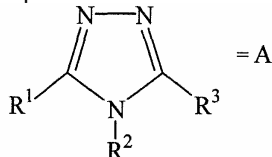
$R^2$  - радикали H,  $CH_3$ ,  $NH_2$ ;

$R^3$  - радикали N,  $NN_2$ ,  $NNNN_2$ ;

X - іони  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ;

n=1, 2.

Крім того, поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі отримання 3,5-діаміно-s-триазолу нітрату або динітрату дією гідразину дигідрохлориду (гідразинолізом) вихідної сполуки - ціангуанідину (субстрату), циклізацію інтермедіату при підвищеній температурі та дією азотної кислоти або нітратів з виділенням малорозчинних солей відомими методами, згідно винаходу, відрізняється тим, що одержання солей ведуть в дві стадії, причому на першій стадії гідразинолізом (дією гідразину, гідразин-гідрату або його солей) субстрату (гуанідину, ціангуанідину, ціанаміду або його солей, галогенціанів, нижчих аліфатичних карбонових кислот або їх нітрilів) при температурі 40-100°C протягом 0,4-5 годин отримують інтермедіат, який циклізують при температурі 50-140°C протягом 0,5-5 годин із можливою дією нижчої аліфатичної карбонової кислоти та отримують 3,4,5-тризаміщений 1,2,4-триазол загальної формули:



або його сіль  $A \cdot nNY$ , де  $Y = Cl^-$ ;  $Br^-$ ;  $1/2 SO_4^{2-}$ ; n=1÷2;

на другій стадії проводять взаємодію водного, водно-спиртового або спиртового розчину солі  $A \cdot nNY$  та/або речовини A з водним, водно-спиртовим або спиртовим розчином солі  $MX_n$  та/або кислоти HX з наступним виділенням продукту в вигляді твердої сполуки або концентрованого розчину отримують солі складу  $A \cdot nHX$ :

$A + nHX \rightarrow A \cdot nHX$ ;

$A \cdot nNY + nMX_n \leftrightarrow A \cdot nNX + nMY$ ,

де  $R^1 = H, CH_3, C_2H_5, NH_2$ ;  $R^2 = N, CH_3, NH_2$ ;  $R^3 = N, NH_2, NNNH_2$ ;

X =  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ; M =  $Ag^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $1/2 Ba^{2+}$ ,  $1/2 Ca^{2+}$ .

Істотною відмінністю винаходу в порівнянні з прототипом є:

- значне розширення набору речовин-субстратів;
- можливість використання для гідразинолізу, окрім солей гідразину, вільного  $N_2H_4$  або  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ;
- розширення можливостей способу отримання солей 3,4,5-тризаміщених-s-триазолів за рахунок залучення, крім кислот, їх деяких металічних солей;
- застосування крім  $HNO_3$ , хлорної кислоти ( $HClO_4$ ) - більш кисневмісної та енергоємної й, тим самим, надання отриманим солям високоенергетичних властивостей;
- виділення продуктів синтезу не тільки в кристалічному стані, але й у вигляді концентрованих водних чи водно-спиртових розчинів.

Приклад 1. Отримання 3,5-діаміно-s-триазолу нітрату (прототип) а) отримання 3,5-діаміно-s-триазолу гідрохлориду (гідразиноліз субстрату)

До розчину 105г (1 моль) гідразину дигідрохлориду в 250мл дистильованої води прибавляють 84г (1 моль) ціангуанідину. Реакційну масу витримують 2 години при 50°C. Отриманий розчин гідрохлориду гуаназолу охолоджують, фільтрують.

б) отримання нітрату гуаназолу

До реакційної маси додають перемішуючи розчин 320г (4 моль) нітрату амонію в 300мл гарячої води. Потім суміш витримують при температурі 0-2°C не менше години. Осад нітрату відфільтровують, промивають етанолом, висушують на повітрі.

Вихід продукту з температурою плавлення 166-167°C 104г (64,0%).

Приклад 2. Отримання диперхлорату 5-метил-4-аміно-3-гідразино-s-триазолу.

а) отримання триаміногуанідину хлориду  $[(H_2NNH)_2C=NNH_2 \cdot HCl([CN_6H_9]^+ Cl^-)]$  (гідразиноліз ціангуанідину)

105г (1 моль)  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  розчиняють у суміші 100мл води або фільтрату від попереднього синтезу  $CN_6H_9Cl$  та 160-170мл 75-85%-ного гідразингідрату, потім додають 75г (0,89 моль) ціангуанідину. Реакційну масу нагрівають на водяній бані до 90-95°C, при цьому починається енергійна реакція з виділенням аміаку. Реакційну масу витримують при цій температурі протягом 3-5 годин, потім охолоджують. Випавший осад відфільтровують, промивають невеликою кількістю льодяної води та перекристалізують із киплячої води. Вихід 110г (87,7%). Температура плавлення 237-239°C.

б) отримання 5-метил-4-аміно-3-гідразино-s-триазолу дигідрохлориду (циклізація інтермедіату)

Розчин 50г  $CN_6H_9Cl$  в 200мл льодяної оцтової кислоти кип'ятять із зворотним холодильником протягом 13 годин. Надлишок оцтової кислоти відганяють під вакуумом. В'язку масу розчиняють в 500мл 6н HCl, реакційну масу кип'ятять із зворотним холодильником 1,5 години. Надлишок розчину HCl відганяють в вакуумі насуху,

залишок обробляють гарячим 2-пропанолом, відфільтровують сіль та перекристалізують із етанолу. Вихід 45г (63%). Температура плавлення 245-250°C.

в) отримання хлорнокислої солі

До розчину 20,1г (0,1 моль) 5-метил-4-аміно-3-гідразіно-s-триазолу дигідрохлориду в 20-25мл гарячої води додають розчин 24,5г (0,2 моль) натрію хлорнокислого в 30мл гарячої води. Реакційну масу впарюють певний час при 80 - 95°C (при цьому випадає осад NaCl), потім охолоджують до 0-5°C та витримують 1-3 години при цій температурі. Осад NaCl, що утворився, відфільтровують, промивають теплим етанолом. Фільтрат висушують в вакуум-ексикаторі над NaOH (якщо потрібно отримати тверду сіль), або витримують при кімнатній температурі 1-2 доби, впарюючи частину розчинника, й отримують, таким чином, насичений розчин диперхлорату, що містить не менше 32,9г безводної солі. Тверда сіль - гігроскопічна сполука.

Приклад 3. Отримання динітрату 3-гідразіно-4-аміно-s-триазолу

а) отримання 3-гідразіно-4-аміно-s-триазолу сірчанокислого До 28,1г  $\text{CN}_6\text{H}_9\text{Cl}$  прибавляють 100мл 90%-ної мурашиної кислоти, реакційну масу кип'ятять зі зворотним холодильником 13 годин, потім надлишок кислот відганяють під вакуумом. Залишок розчиняють в 86мл 20%-ної  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розчин кип'ятять зі зворотним холодильником 1 годину 20 хвилин, потім впарюють при температурі 60-95°C під вакуумом до суха. Залишок сушать над NaOH або перекристалізують з етилового спирту.

б) отримання динітрату

21,2г 3-гідразіно-4-аміно-s-триазолу сульфату розчиняють в 40мл гарячої води й приливають до розчину 26,1г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в 100мл гарячої води. Осад  $\text{BaSO}_4$  через 3 години відфільтровують, фільтрат концентрують й одержують продукт в вигляді насиченого розчину.

Приклад 4. Отримання моноперхлорату гуаназину

а) отримання гідроброміду гуаназину

В реактор із мішалкою заливають суміш 222мл 85%-ного гідразин-гідрату та 200мл води, потім протягом 1 години при температурі нижче 30°C прибавляють, перемішуючи, 200г BrCN, потім витримують ще 15 хвилин при температурі 30°C. Протягом 15 хвилин, інтенсивно перемішуючи, прибавляють ще 200г BrCN, при температурі нижче 35°C, потім витримують, перемішуючи при тій же температурі, на протязі 2 годин, після чого витримують при 0÷15°C 12 годин. Приливають 200мл 2-пропанолу, перемішують, охолоджують до -5÷0°C. Осад, що випав, відфільтровують, промивають спиртом, сушать. Вихід 200г (55%), температура плавлення 253-257°C (з розкл).

б) отримання солі

19,5г гідроброміду гуаназину розчиняють в 50мл води й прибавляють до цього розчину при температурі -5÷10°C перемішуючи розчин 20,7г  $\text{AgClO}_4$  в 40мл води. Випавший осад AgBr відфільтровують, фільтрат концентрують, одержують насичений розчин  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{HClO}_4$ .

Приклад 5. Отримання 4-аміно-3-триазолу хлорнокислого

а) отримання 4-аміно-s-триазолу (гідразіноліз мурашиної кислоти)

В півлітрову колбу Фаворського з дефлегматором висотою 10-12см уміщують 25,5г (0,5 моль) 90%  $\text{HCOOH}$  і при зовнішньому охолодженні льодяною водою, перемішуючи, повільно добавляють 44,5г (0,75 моль) 85%-ного гідразин-гідрату. В колбу вміщують термометр, який доходить до дна, та з'єднують із напрямленим донизу холодильником. Реакційну масу нагрівають на масляній бані з такою швидкістю, щоб повільно відганявся водяний розчин гідразин-гідрату. Відгонку розпочинають при температурі 116-117°C, потім за 40 хвилин відганяють 30мл дистилляту, при цьому температура реакційної суміші досягає 126-127°C, за наступні 15 хвилин відганяють 6-7мл дистилляту, а за 20-30 хвилин температуру піднімають до 200°C відганяючи ще 4-5мл рідини. Потім реакційну масу витримують при 200°C (в розплаві) протягом 4 годин. (температурний режим та швидкість нагрівання дуже важливі для хорошого виходу; перевищення температури в розплаві понад 200°C загрожує вибухом!). Потім плав охолоджують, сирий продукт розчиняють в 50мл етанолу, добавляють 50мл диетилового ефіру перемішуючи, охолоджують суміш до 0°C. Виділений осад відфільтровують, промивають ефіром (2x20мл), сушать у вакуум-ексикаторі. Вихід 17,5-19,5г (83-93,6%), температура плавлення 79-80°C.

б) одержання солі

До розчину 21г (0,25 моль) 4-аміно-s-триазолу в 20мл води добавляють при перемішуванні та зовнішньому охолодженні в льодяній бані 21,6мл 70%-ного розчину  $\text{HClO}_4$  протягом 10-20 хвилин. Отриманий розчин впарюють в ексікаторі над NaOH до тих пір, доки маса розчину не складе 57,7г (80%-ний розчин).

Приклад 6. Отримання 3,4-діаміно-s-триазолу хлорнокислого

а) отримання діаміногуанідинію хлориду (гідразіноліз нітроаміногуанідину)

Розчин 11,9г перекристалізованого з води нітроаміногуанідину в суміші 8,7г 87%-ногогідразин-гідрату та 250мл води нагрівають до 55-60°C й витримують при цій температурі 1,5години до повного розчинення нітроаміногуанідину. При цьому спостерігається інтенсивне виділення азоту з невеликою кількістю аміаку та оксидів азоту. Після нейтралізації реакційної суміші концентрованою HCl, витримуванні її при 0°C протягом 10-12 годин та упарюванні під вакуумом до об'єму 25-30мл, випадає трохи вихідного нітроаміногуанідину, який відфільтровують. Фільтрат підкисляють надлишком концентрованої соляної кислоти до сильноокислої реакції та охолоджують до -5÷0°C. Випавший хлорид діаміногуанідинію відфільтровують, промивають 2-пропанолом, висушують на повітрі. Вихід 9,4г (75%).

б) Отримання 3,4-діаміно-s-триазолу гідрохлориду (циклізація)

20г діаміногуанідину гідрохлориду прибавляють до суміші 10мл 85%-ної  $\text{HCOOH}$  та 15мл води, потім реакційну суміш нагрівають при температурі 100°C зі зворотним холодильником протягом 1-1,5 годин, приливають 10мл соляної кислоти ( $\rho=1,17\text{г/см}^3$ ) та нагрівають при температурі 90-100°C ще 0,5-1 годину, потім впарюють в вакуумі. Залишок перекристалізують із суміші "вода-етанол". Вихід 17,3г (80%), температура плавлення 231-234°C.

в) отримання хлорнокислої солі

До розчину 13,6г (0,1 моль) 3,4-діаміно-s-триазолу гідрохлориду в 30мл теплої води прибавляють розчин 20,7г (0,1 моль)  $\text{AgClO}_4$  в 30мл теплої води. Випавший осад AgCl відфільтровують, фільтрат концентрують,

насичений розчин використовують за призначенням.

Приклад 7. Отримання 3-метил-4,5-діаміно-s-триазолу азотнокислого.

а) отримання нітроаміногуанідину (гідразіноліз нітрогуанідину)

Суміш 50г нітрогуанідину та 1,5л води в тригорловому реакторі з мішалкою, краплинною воронкою та термометром, нагрівають до 55-60°C, потім, при цій температурі та перемішуванні протягом 1,0-1,5 год додають розчин 30мл 85% гідразин-гідрату в 570мл води. Реакційну масу витримують при 55-60°C ще 15-20 хвилин, потім швидко охолоджують, нейтралізують концентрованою HCl до pH=6-7.

Розчин охолоджують до температури -5÷10°C та витримують 5-15години при цій температурі. Осад нітроаміногуанідину відфільтровують, промивають льодяною водою, висушують та перекристалізують з води.

Вихід 20 - 30г (40%)  $T_{пл.}=190^{\circ}\text{C}$  (виб.).

б) Отримання 3-метил-4,5-діаміно-s-триазолу гідрохлориду (циклізація). До суспензії 5,95г нітроаміногуанідину в 50мл льодяної води, розміщеної в 4-х горловому реакторі з мішалкою, краплиною воронкою, трубами для підводу та виводу газу, додають 35г цинкового пилю. Перемішуючи, краплинами додають 225мл 10%-ного розчину оцтової кислоти. Далі суміш витримують при 10°C 1 годину, потім залишають нагріватися до кімнатної температури. Цинк, який не прореагував, відфільтровують, фільтрат насичують сірководнем, випавший сульфід цинку відфільтровують, промивають водою. Об'єднані фільтрат та промивні води обробляють 5мл концентрованої соляної кислоти й впарюють в вакуумі при 90-100°C насухо. Потім прибавляють 60мл 1,2н соляної кислоти до залишку, розчин знову повільно впарюють в вакуумі при 80-90°C насухо. Жовтий залишок обробляють гарячим етанолом, обезбарвлюють активованим вугіллям, охолоджують, виливають в 50мл ефіру. Далі розчин охолоджують до температури -5÷0°C, витримують 2-3 години. Білий осад відфільтровують, висушують на повітрі. Вихід 4,5г (60%), температура розплавлення 244-248°C.

в) отримання азотнокислої солі

До розчину 15г 3-метил-4,5-діаміно-s-триазолу гідрохлориду в 30мл води прибавляють розчин 11,5г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 50мл гарячої води. Осад  $\text{PbCl}_2$ , випавший після охолодження розчину до -10÷5°C, відфільтровують, фільтрат впарюють в вакуумі, залишок висушують в екзикаторі над NaOH. Отримана сіль (17,6г) гігроскопічна, на повітрі швидко поглинає вологу.

Інші солі 3,4,5-тризаміщених-s-триазолів отримували аналогічно. Умови синтезу, склад та деякі властивості всіх отриманих солей наведені в таблиці.

Джерела інформації

1. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. - Харьков, 1998.

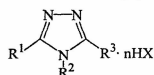
2. Патент №59288 (НДР). Verfahren zur Herstellung von Substituierten 1,2,4-Triazolen/ Becker H.G.O., Eisenschmidt V., Wehner K. - Заявл. 15.04.67, опубл. 20.12.67

3. Takimoto H.H., Denault G.C., Hotta S. Syntheses and Reactions of 5-Alkyl-4-amino-3-hydrazino-s-triazoles. // J. Org. Chem. - 1965. - V.30. - №3. - P. 711-713.

4. Чернышев В.М., Земляков Н.Д., Таранушич В.А., Ракитов Е.А. Выделение 3,5-диамино-1,2,4-триазола из растворов в виде ониевых нитрата и сульфата // ЖПХ. - 1999. - Т.72. - Вып.10. - С. 1688-1691.

Таблиця

Умови синтезу,  
склад та деякі властивості одержаних солей 3,4,5-тризаміщених s-триазолів загальної формули



№ п/п	Субстрат	Інтермедіат	Циклізуючий агент-кислота RCOOH	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	n	Загальний вихід, %	Виділення солі (T <sub>пл.</sub> °C)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	CNHNC(HN)NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> NNHC(HN)NHC(HN)NH <sub>2</sub> ·2HCl	-	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	1	64	В твердому стані, 166-167
2	CNHNC(HN)NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> NNHC(HN)NHC(HN)NH <sub>2</sub> ·2HCl	-	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	1	60 - 70	В твердому стані, 187-192
3	CNHNC(HN)NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> NNHC(HN)NHC(HN)NH <sub>2</sub> ·2HCl	-	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	2	60 - 70	В твердому стані, 180-190
4	CNHNC(HN)NH <sub>2</sub>	[(H <sub>2</sub> NNH) <sub>2</sub> C] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NHNNH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	2	55	В твердому стані, 120-122
5	CNHNC(HN)NH <sub>2</sub> або H <sub>2</sub> NC(HN)NH <sub>2</sub>	[(H <sub>2</sub> NNH) <sub>2</sub> C] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NHNNH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	1	50	В твердому стані, сіль гідратована
6	H <sub>2</sub> NC(HN)NH <sub>2</sub>	[(H <sub>2</sub> NNH) <sub>2</sub> C] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NHNNH <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	2	82	Насичений водяний розчин
7	H <sub>2</sub> NC(HN)NH <sub>2</sub>	[(H <sub>2</sub> NNH) <sub>2</sub> C] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	HCOOH	H	NH <sub>2</sub>	NHNNH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	2	84	Насичений розчин
8	H <sub>2</sub> NC(HN)NH <sub>2</sub>	[(H <sub>2</sub> NNH) <sub>2</sub> C] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	HCOOH	H	NH <sub>2</sub>	NHNNH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	1	61 - 80	В твердому стані, сіль моногідрат, ≥140

ПРОДОВЖЕННЯ ТБВЛ.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9	$\text{H}_2\text{NC}(\text{HN})\text{NH}_2$	$[(\text{H}_2\text{NNH})_3\text{C}]^+ \text{Cl}^-$	$\text{HCOOH}$	H	$\text{NH}_2$	$\text{NHNH}_2$	$\text{NO}_3$	2	71	Насичений водяний розчин
10	$\text{H}_2\text{NC}(\text{HN})\text{NH}_2$	$[(\text{H}_2\text{NNH})_3\text{C}]^+ \text{Cl}^-$	$\text{HCOOH}$	H	$\text{NH}_2$	$\text{NHNH}_2$	$\text{NO}_3$	1	49 - 70	В твердому стані
11	$\text{CNHNC}(\text{HN})\text{NH}_2$	$[(\text{H}_2\text{NNH})_3\text{C}]^+ \text{Cl}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	$\text{NHNH}_2$	$\text{ClO}_4$	2	86	Насичений розчин, або гігроскопічна сіль
12	$\text{CNHNC}(\text{HN})\text{NH}_2$	$[(\text{H}_2\text{NNH})_3\text{C}]^+ \text{Cl}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	$\text{NHNH}_2$	$\text{ClO}_4$	1	56	Насичений розчин
13	$\text{CNHNC}(\text{HN})\text{NH}_2$	$[(\text{H}_2\text{NNH})_3\text{C}]^+ \text{Cl}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	$\text{NHNH}_2$	$\text{NO}_3$	2	81	В твердому стані, сіль гігроскопічна
14	$\text{BrCN}$	$\text{H}_2\text{NNHCN} \cdot \text{HBr}$	-	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$\text{ClO}_4$	1	$\leq 55$	Насичений водяний розчин
15	$\text{HCOOH}$	$\text{HCONHNH}_2$	$\text{HCOOH}$	H	$\text{NH}_2$	H	$\text{ClO}_4$	1	84 - 96	Насичений розчин, або в твердому стані, 155-163
16	$\text{HCOOH}$	$\text{HCONHNH}_2$	$\text{HCOOH}$	H	$\text{NH}_2$	H	$\text{NO}_3$	1	84 - 96	Насичений розчин
17	$\text{O}_2\text{NNHC}(\text{HN})\text{NHNH}_2$	$(\text{H}_2\text{NNH})_2\text{CNH} \cdot \text{HCl}$	$\text{HCOOH}$	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	H	$\text{ClO}_4$	1	60	Насичений розчин
18	$\text{O}_2\text{NNHC}(\text{HN})\text{NH}_2$	$\text{O}_2\text{NNHC}(\text{HN})\text{NHNH}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$\text{NO}_3$	1	24	В твердому стані, сіль гігроскопічна
19	$\text{O}_2\text{NNHC}(\text{HN})\text{NHNH}_2$	$(\text{H}_2\text{NNH})_2\text{CNH} \cdot \text{HCl}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$\text{NO}_3$	2	50	В твердому стані, $\geq 150$ з розкл.
20	$\text{H}_2\text{NCN}$	$\text{H}_2\text{NC}(\text{HN})\text{NHNH}_2$	$\text{HCOOH}$	$\text{NH}_2$	H	H	$\text{ClO}_4$	1	60 - 75	В твердому стані, 141-143