

Г. Ф. Рудаков^{1*}, Т. В. Устинова¹,
И. Б. Козлов¹, В. Ф. Жилин¹

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛКИЛНИТРАМИНО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ

На примере ряда алкиламинопроизводных 1,2,4,5-тетразина показаны особенности их реакционной способности в условиях кислотного нитрования. Установлено, что глубина нитрования *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов определяется концентрацией азотной кислоты и алкильным заместителем при экзоциклическом атоме азота. Разработан новый способ получения несимметрично замещённых *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов из *N*-нитропроизводных *N*-алкил-1,2,4,5-тетразин-3-аминов.

Ключевые слова: нитрамины, 1,2,4,5-тетразины, нитрование, нуклеофильное замещение.

Нитрование аминопроизводных азинов известно давно и широко используется для синтеза *N*-нитро(аминоазинов) и *C*-нитроазинов [1–3]. Ряд замещённых нитраминопиридинов и 1,3,5-триазинов представляет интерес в качестве энергоёмких материалов [1, 4–8]. Благодаря высокой реакционной способности нитраминная группа может быть использована как уходящая при функционализации некоторых гетероциклов [9, 10].

К настоящему времени в литературе описаны лишь два соединения, содержащие нитраминную группу в тетразиновом кольце – *N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин и *N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин, образующиеся при нитровании 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразина азотной кислотой различной концентрации [11, 12].

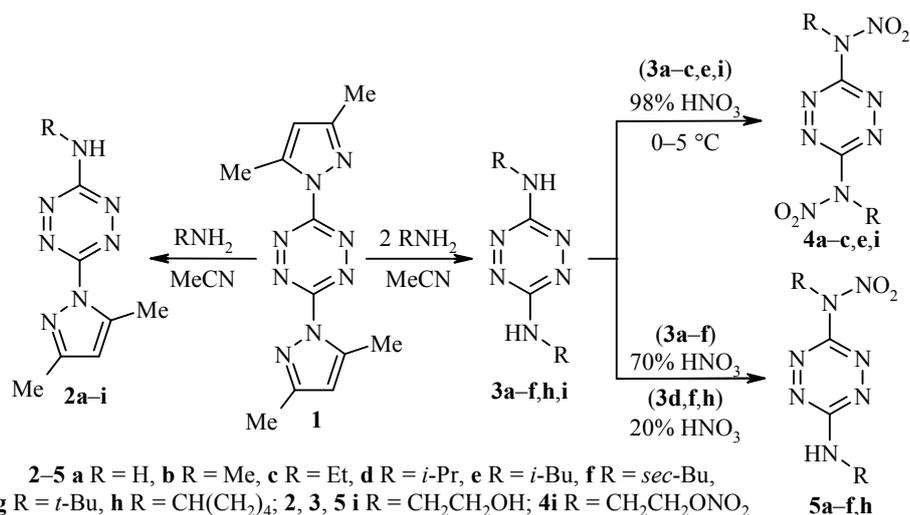
Для выявления общих закономерностей реакции кислотного нитрования аминопроизводных 1,2,4,5-тетразина мы исследовали влияние заместителя на этот процесс на примере ряда 3,6-ди(алкиламино)- и 3-(алкиламино)-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов. Исходные соединения были синтезированы из доступного 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (**1**) [13]. В качестве *N*-нуклеофилов использовали аммиак, алифатические первичные амины и этаноламин. Реакции с алифатическими аминами проводили в ацетонитриле [14, 15], а с аммиаком – в ацетонитриле и *N*-метилпирролидин-2-оне [13]. Нуклеофильное замещение протекает селективно и в зависимости от времени и соотношения реагентов может быть остановлено на стадии образования как моноалкиламино- **2a–i**, так и 3,6-бис(алкиламино)-1,2,4,5-тетразинов **3a–f, h, i**. Продукт двойного замещения не удалось получить лишь в случае реакции с *tert*-бутиламином.

Исследование реакции нитрования проводили в разбавленной (20 и 70%) и концентрированной (98%) азотной кислоте. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Оказалось, что, за исключением *N,N'*-диизопропил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина **3d**, концентрированная азотная кислота исчерпывающе нитрует продукты двойного замещения **3**, приводя к образованию *N,N'*-диалкил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов **4a–c, e, i**.

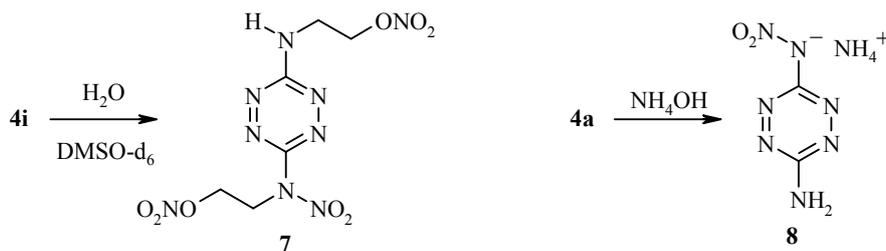
Скорость реакции слабо зависит от заместителя (время реакции 1–2 ч), а выходы целевых продуктов составляют 45–85% и определяются особенностями выделения и очистки целевых продуктов. Нитраминотетразин **4f** однозначно обнаруживается хроматографически (ТСХ, ЖХ/МС), однако ввиду низкой гидролитической стабильности в чистом виде получен не был. В случае соединения **3i** наряду с *N*-нитрованием протекает *O*-нитрование с образованием полифункционального нитрамина **4i**. Тетразин **3d** в концентрированной азотной кислоте образует лишь моонитропроизводное **5d**.

70% Азотная кислота в основном приводит к селективному образованию продуктов моонитрования **5a–f**. В случае тетразина **3i** целевой продукт **5i** выделен не был из-за образования сложной смеси *O*- и *N*-нитросоединений, имеющих близкие значения R_f (ТСХ). *N,N'*-Диметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (**3h**) как в концентрированной, так и в 70% азотной кислоте не устойчив. Реакция сопровождается деструкцией циклопентильных заместителей с образованием большого количества побочных продуктов. Зафиксировать целевые нитросоединения **4h** и **5h** в условиях ЖХ/МС не удалось.

Дальнейшее разбавление нитрующей смеси (20% водный раствор HNO_3) привело к неожиданным результатам. Было установлено, что нитрование успешно протекает при комнатной температуре с тетразинами **3d,f,h**, содержащими на экзоциклическом атоме азота разветвлённый алкильный заместитель, с образованием моонитраминов **5d,f,h**. По всей видимости, механизм данной реакции аналогичен нитрованию ароматических соединений в разбавленной кислоте [16]. В присутствии ловушек катиона нитрозония (азид натрия, мочевины – 0.1 моль/л) реакция прекращается, а добавление 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксида, напротив, в 2–3 раза ускоряет процесс. Полученные результаты указывают на радикальный характер нитрования в 20% азотной кислоте, где лимитирующей стадией является образование катион-радикала *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина. Отрицательный результат в случае тетразинов **3a–c,e** может быть объяснён их устойчивостью в условиях реакции одноэлектронного окисления [17].

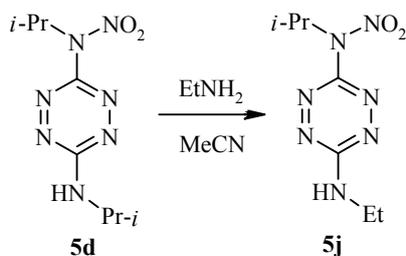


Как и в случае тетразинов **3a–f,h,i**, при нитровании 6-(3,5-диметил-1*H*-пирозол-1-ил)-*N*-алкил-1,2,4,5-тетразин-3-аминов **2a–i** существенную роль играет заместитель на экзоциклическом атоме азота. Так, если соединения **2a–c** и **2e,f,i** нитруются концентрированной азотной кислотой с хорошим выходом,



Щелочной гидролиз при комнатной температуре сопровождается замещением лишь одной нитраминной группы с образованием моно(нитрамино)-1,2,4,5-тетразинов. При обработке соединения **4a** водным аммиаком с количественным выходом была получена аммиачная соль *N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина (**8**), ранее синтезированная из соединения **5a** [21].

Более детальное исследование показало, что нуклеофугность алкилнитраминного фрагмента зависит от заместителя в *para*-положении тетразина. В случае *N,N'*-диалкил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина **5** преимущественно протекает *inco*-замещение ненитрованного заместителя. Так соединение **5d** при комнатной температуре в ацетонитриле реагирует с этиламином с образованием *N*-изопропил-*N*-нитро-*N'*-этил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина (**5j**).

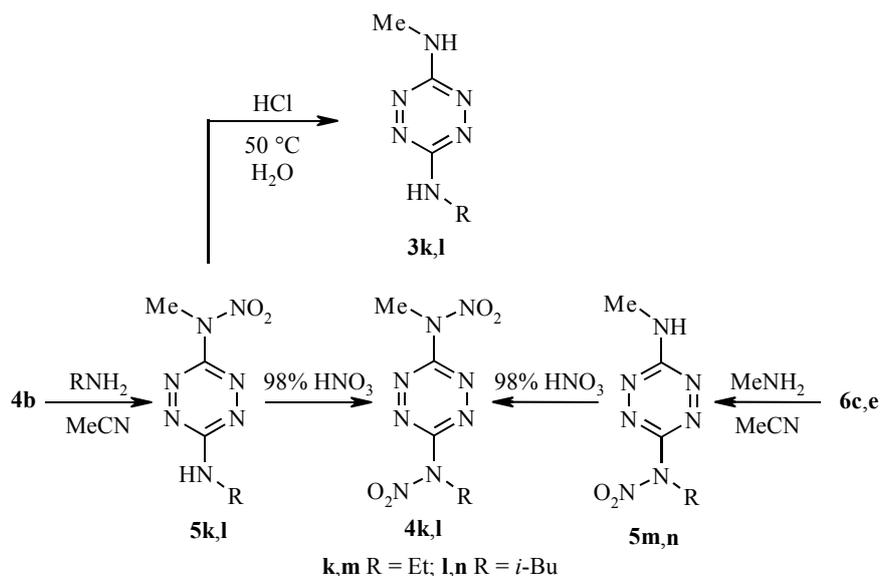


N,N'-Диалкил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамины **4** при комнатной температуре легко замещают одну алкилнитраминную группу в реакции с алифатическими аминами. В 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-аминах **6** в подобных условиях уходящей группой является диметилпиразольный фрагмент. Так, взаимодействие тетразина **4b** с этиламином и изобутиламином приводит к мононитраминам **5k,l**, а взаимодействие соединений **6c,e** с метиламином – к продуктам **5m,n**.

Несимметрично замещённые *N,N'*-диалкил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамины **5k–n** аналогично симметричным соединениям легко нитруются концентрированной азотной кислотой до динитропродуктов **4k,l**, а при обработке разбавленной соляной кислотой могут быть превращены в несимметрично замещённые *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамины **3k,l**.

Все нитропроизводные алкиламино-1,2,4,5-тетразинов **4**, **5** представляют собой интенсивно окрашенные вещества, разлагающиеся в интервале температур 100–170 °С. Анализ термограмм тетразинов **4**, **5**, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, указывает на слабое влияние глубины нитрования и алкильного заместителя при экзоциклическом атоме азота на положение экзотермического максимума.

Нитрамино-1,2,4,5-тетразины были идентифицированы с помощью ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопией и ЖХ/МС анализом. В ИК спектрах алкилнитрамино-1,2,4,5-тетразинов **4–6** отчётливо наблюдаются интенсивные полосы колебаний нитрогруппы. Сдвиг симметричных колебаний в длинноволновую



область ($1251\text{--}1294\text{ cm}^{-1}$) указывает на значительный электроакцепторный характер тетразинового кольца. Положение полосы антисимметричных колебаний находится в характерной для нитрамино области ($1555\text{--}1629\text{ cm}^{-1}$) [22] и сильно зависит от заместителя в *para*-положении гетероцикла. Наблюдаемое смещение в длинноволновую область спектра ($\Delta\nu = 15\text{--}43\text{ cm}^{-1}$) при переходе от соединений **5** к тетразинам **4** и **6** указывает на схожее взаимодействие нитраминного и диметилпиразольного фрагментов с тетразиновым кольцом. Противоположная ситуация наблюдается в ряду первичных нитраминов **4a**, **5a**, **6a**. Переход от тетразина **5a** к соединениям **6a** и **4a** сопровождается сдвигом антисимметричных колебаний нитрогруппы в коротковолновую область спектра на 11 и 25 cm^{-1} соответственно. Наблюдаемое увеличение жёсткости NO_2 может быть связано с изменением характера валентных колебаний связи N–H. Последние, как и в случае 2-нитраминопиридина [23], проявляются в виде широкой многополосной области сдвинутой в длинноволновую часть спектра, что может быть обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием в кристаллическом состоянии [24].

Таким образом, разработаны методы синтеза и исследованы свойства новых *N*-нитропроизводных алкиламино-1,2,4,5-тетразинов, которые могут быть использованы для создания энергонасыщенных материалов, а также для получения на их основе несимметрично замещённых *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Внимание! Динитропроизводные 1,2,4,5-тетразина **4** проявляют высокую чувствительность к удару и трению. Все операции с ними требуют соответствующих мер предосторожности.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Thermo Nicolet 360 FTIR в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Varian Mercury Plus (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. ЖХ/МС анализ проведён на приборе Thermo Finnigan Surveyor MSQ в условиях химической ионизации при атмосферном давлении с одновременной регистрацией положительно и отрицательно заряженных ионов. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Perkin Elmer 2400. Температу-

ратуры плавления определены на нагревательном столике Voetius со скоростью нагрева 2 °С/мин. Температуры разложения определены методом ДСК на приборе Mettler Toledo DSC 822^с со скоростью нагрева 8 °С/мин в диапазоне 20–250 °С. Характер разложения представлен в виде интервала $T_{\text{нач}}-T_{\text{макс}}$. Ход реакций контролировали методом ТСХ с использованием пластин Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ. Для очистки полученных соединений методом колоночной хроматографии использован силикагель Dugasil N 40–63 мкм.

Соединения **1** и **3а** синтезированы с использованием опубликованных процедур [13]. Характеристики тетразинов **2а** [13], **2b,c,g,i** [14], **3i** [15], **3b,c** [17, 25], **4а** [11, 12], **5а** [12], **8** [21] соответствуют литературным.

Получение *N*-алкил-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-аминов **2a,d,e,f,h (общая методика).** К смеси 1.0 г (3.7 ммоль) тетразина **1** в 15 мл ацетонитрила быстро добавляют 5.6 ммоль амина и перемешивают в течение 5–10 мин при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток кристаллизуют из смеси EtOAc–*n*-гептан, 1:3.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (2а**).** Выход 86%. Оранжевые кристаллы. Т. пл. 217–219 °С (т. пл. 218 °С [13]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3365, 3278, 3188 (NH), 2974, 2926, 2856 (CH), 1624, 1572, 1484, 1454, 1401, 1282, 1077, 1043, 959, 859, 790, 562. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 2.20 (3H, с, 3'-CH₃); 2.37 (3H, с, 5'-CH₃); 6.16 (1H, с, 4'-CH); 8.18 (2H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 192 [M+H]⁺ (100).

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-изопропил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (2d**).** Выход 74%. Оранжевые кристаллы. Т. пл. 125–128 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3270 (NH), 3105, 3048, 2972, 2934, 2868 (CH), 1573, 1483, 1413, 1364, 1270, 1174, 1078, 1041, 1023, 975, 825, 572. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 1.28 (6H, д, $J = 6.4$, CH(CH₃)₂); 2.21 (3H, с, 3'-CH₃); 2.38 (3H, с, 5'-CH₃); 4.14–4.23 (1H, м, CH(CH₃)₂); 6.16 (1H, с, 4'-CH); 8.60 (1H, д, $J = 7.3$, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 12.1 (5'-CH₃); 13.3 (3'-CH₃); 21.8 (CH₃CH); 42.8 (CH₃CH); 108.3 (C-4'); 141.3 (C-5'); 150.0 (C-3'); 156.6 (C-6); 160.6 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 234 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 51.45; H 6.24; N 41.77. C₁₀H₁₅N₇. Вычислено, %: C 51.49; H 6.48; N 42.03.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-изобутил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (2e**).** Выход 95%. Оранжевые кристаллы. Т. пл. 122–123.5 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3248 (NH), 3126, 3056, 2959, 2845 (CH), 1576, 1467, 1412, 1271, 1136, 1099, 1062, 971, 860, 822, 789, 700, 563, 503. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (6H, д, $J = 6.8$, (CH₃)₂CH); 1.92–2.02 (1H, м, (CH₃)₂CHCH₂); 2.20 (3H, с, 3'-CH₃); 2.37 (3H, с, 5'-CH₃); 3.29 (2H, т, $J = 6.4$, CH₂NH); 6.14 (1H, с, 4'-CH); 8.75 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 11.9 (5'-CH₃); 13.1 (3'-CH₃); 19.9 ((CH₃)₂CH); 27.2 (CH₃CH); 48.1 (CH₂N); 108.1 (C-4'); 141.1 (C-5'); 149.7 (C-3'); 156.6 (C-6); 161.4 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 53.41; H 6.78; N 39.44. C₁₁H₁₇N₇. Вычислено, %: C 53.42; H 6.93; N 39.65.

***N*-(втор-Бутил)-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**2f**).** Выход 82%. Оранжевые кристаллы. Т. пл. 139–140 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3254 (NH), 3104, 3047, 2971, 2931, 2875 (CH), 1568, 1480, 1411, 1363, 1281, 1160, 1078, 1036, 972, 859, 817, 774, 702, 571, 465. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 0.92 (3H, т, $J = 7.6$, CH₃CH₂); 1.23 (3H, д, $J = 6.8$, CH₃CH); 1.52–1.72 (2H, м, CH₃CH₂CH); 2.20 (3H, с, 3'-CH₃); 2.37 (3H, с, 5'-CH₃); 3.97–4.07 (1H, м, CH₂(CH₃)CHNH); 6.14 (1H, с, 4'-CH); 8.57 (1H, д, $J = 8.0$, NHCH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 10.2 (CH₃CH₂); 11.9 (5'-CH₃); 13.1 (3'-CH₃); 19.2 (CH₃CH); 28.2 (CH₂); 48.0 (CHN); 108.1 (C-4'); 141.1 (C-5'); 149.7 (C-3'); 156.5 (C-6); 160.8 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 53.44; H 7.01; N 39.58. C₁₁H₁₇N₇. Вычислено, %: C 53.42; H 6.93; N 39.65.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-циклопентил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (2h**).** Выход 81%. Оранжевые кристаллы. Т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3272 (NH), 3104, 3048, 2950, 2869 (CH), 1569, 1479, 1412, 1370, 1282, 1180, 1068, 1039, 975, 868, 826, 786, 709, 569. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.57–1.85 (6H, м) и 2.14–

2.22 (2H, м, (CH₂)₄); 2.34 (3H, с, 3'-CH₃); 2.55 (3H, с, 5'-CH₃); 4.40–4.48 (1H, м, CHNH); 5.83 (1H, уш. с, NH); 6.08 (1H, с, 4'-CH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 11.9 (5'-CH₃); 13.1 (3'-CH₃); 23.3 (CH₂(CH₂)₂CH₂); 31.7 (CH(CH₂)₂); 52.4 (CHN); 108.1 (C-4'); 141.1 (C-5'); 149.7 (C-3'); 156.5 (C-6); 160.7 (C-3). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 260 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 55.64; H 6.72; N 37.65. C₁₂H₁₇N₇. Вычислено, %: C 55.58; H 6.61; N 37.81.

Получение *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов 3d,e,f,h (общая методика). К смеси 1.0 г (3.7 ммоль) тетразина **1** в 30 мл MeCN приливают избыток алкиламина (55 ммоль), нагревают до кипения и выдерживают при перемешивании до завершения реакции. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток промывают *n*-гептаном и кристаллизуют из MeCN. В случае метиламина и этиламина реакцию проводят в автоклаве при температуре 75–80 °С с водными растворами аминов (30 и 70%). Выходы тетразинов **3b,c** составляют 48 и 65% соответственно.

***N,N'*-Диизопропил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (3d)**. Выход 83%. Красные кристаллы. Т. пл. 174–176 °С. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3256 (NH), 3093, 3051, 2973, 2932, 2868 (CH), 1551, 1462, 1439, 1271, 1171, 1124, 1053, 1002, 931, 823, 643, 590, 470. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.19 (12H, д, *J* = 6.4, 2(CH₃)₂CH); 3.91–4.00 (2H, м, 2(CH₃)₂CHNH); 7.05 (2H, д, *J* = 7.8, 2NHCH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 22.2 ((CH₃)₂CH); 42.3 ((CH₃)₂CH); 159.9 (C-3,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 197 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 48.98; H 8.37; N 42.77. C₈H₁₆N₆. Вычислено, %: C 48.96; H 8.22; N 42.82.

***N,N'*-Диизобутил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (3e)**. Выход 62%. Красные кристаллы. Т. пл. 147–149 °С. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3265 (NH), 3113, 3051, 2958, 2869 (CH), 1568, 1467, 1427, 1383, 1148, 1112, 1041, 939, 815, 663, 584. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.88 (12H, д, *J* = 6.8, 2(CH₃)₂CH); 1.80–1.94 (2H, м, 2(CH₃)₂CHCH₂); 3.10 (4H, т, *J* = 6.6, 2CHCH₂NH); 7.21 (2H, т, *J* = 5.6, NHCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 19.9 ((CH₃)₂CH); 27.3 ((CH₃)₂CH); 48.3 (CHCH₂N); 160.5 (C-3,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 225 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 53.61; H 8.72; N 37.33. C₁₀H₂₀N₆. Вычислено, %: C 53.55; H 8.99; N 37.47.

***N,N'*-Ди-(втор-бутил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (3f)**. Выход 56%. Красные кристаллы. Т. пл. 152–154 °С. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3254 (NH), 3098, 3057, 2966, 2927, 2875 (CH), 1552, 1462, 1381, 1354, 1284, 1159, 1059, 1013, 928, 775, 647, 594, 457. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.87 (6H, т, *J* = 7.4, 2CH₃CH₂); 1.13 (6H, д, *J* = 6.4, 2CH₃CH); 1.42–1.63 (4H, м, 2CH₃CH₂CH); 3.72–3.82 (2H, м, 2CH₂CHNH); 6.96 (2H, д, *J* = 8.0, NHCH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 10.2 (CH₃CH₂); 19.6 (CH₃CH); 28.5 (CH₃CH₂CH); 47.6 (CH₃CHNH); 160.0 (C-3,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 225 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 53.52; H 9.02; N 37.42. C₁₀H₂₀N₆. Вычислено, %: C 53.55; H 8.99; N 37.47.

***N,N'*-Дициклопентил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (3h)**. Выход 63%. Красные кристаллы. Т. пл. 234–235 °С. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3252 (NH), 3081, 3051, 2951, 2865 (CH), 1549, 1453, 1357, 1178, 1042, 929, 591, 474. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.52 (8H, уш. с), 1.68 (4H, уш. с) и 1.85–1.95 (4H, м, 2(CH₂)₄); 4.03–4.08 (2H, м, 2CH); 7.21 (2H, д, *J* = 6.8, 2NHCH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 23.3 (CH₂CH₂CH₂); 32.1 (CH₂CH); 52.3 (CHNH); 160.1 (C-3,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 249 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 58.07; H 8.22; N 33.57. C₁₂H₂₀N₆. Вычислено, %: C 58.04; H 8.12; N 33.84.

Получение *N,N'*-диалкил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов 4a–с,e,i–1 (общая методика). К 5 мл 98% HNO₃ при перемешивании и охлаждении (0–5 °С) добавляют 3 ммоль соответствующего соединения **3** или **5**. По завершении реакции смесь выливают на 50 г льда. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат в вакууме над P₂O₅.

***N,N'*-Динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4a)**. Выход 60%. Жёлтые кристаллы. Т. разл. 103–130 °С (т. разл. 109 °С [11]). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3101–2701 (NH), 1629 (NO₂), 1476, 1427, 1384, 1274 (NO₂), 1090, 1005, 964, 894, 804, 746, 700. Найдено, %: C 11.74; H 0.97; N 55.47. C₂H₂N₈O₄. Вычислено, %: C 11.89; H 1.00; N 55.45.

***N,N'*-Диметил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4b)**. Выход 85%. Розовые кристаллы. Т. пл. 140–144 °С, т. разл. 137–163 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3117, 3048, 3023, 2835 (CH), 1566 (NO₂), 1475, 1437, 1395, 1275 (NO₂), 1183, 1134, 967, 931, 796, 749, 528. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 4.04 (6H, с, 2CH₃). Найдено, %: C 20.84; H 2.43; N 48.72. C₄H₆N₈O₄. Вычислено, %: C 20.88; H 2.63; N 48.69.

***N,N'*-Динитро-*N,N'*-диэтил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4c)**. Выход 46%. Розовые кристаллы. Т. пл. 68–69 °С, т. разл. 130–155 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2985, 2938, 2876 (CH), 1573 (NO₂), 1549, 1462, 1447, 1421, 1389, 1359, 1257 (NO₂), 1165, 1116, 1087, 985, 938, 823, 802, 748, 550. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.50 (6H, т, *J* = 7.1, 2CH₃CH₂); 4.54 (4H, к, *J* = 6.9, 2CH₃CH₂). Найдено, %: C 27.94; H 3.95; N 43.25. C₆H₁₀N₈O₄. Вычислено, %: C 27.91; H 3.90; N 43.40.

***N,N'*-Диизобутил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4e)**. Выход 48%. Розовые кристаллы. Т. пл. 71–73 °С, т. разл. 120–142 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2964, 2926, 2875 (CH), 1585, 1556 (NO₂), 1449, 1369, 1252 (NO₂), 1168, 1131, 1086, 996, 943, 875, 748, 681, 546. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.04 (12H, д, *J* = 6.6, 2(CH₃)₂CH); 2.18–2.31 (2H, м, 2(CH₃)₂CHCH₂); 4.34 (4H, д, *J* = 7.1, 2CHCH₂). Найдено, %: C 38.39; H 5.80; N 35.42. C₁₀H₁₈N₈O₄. Вычислено, %: C 38.21; H 5.77; N 35.65.

***N,N'*-Динитро-*N,N'*-бис(2-нитроксиэтил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4i)**. Выход 45%. Розовые кристаллы. Т. пл. 83–85 °С, т. разл. 119–148 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3044, 2962, 2917, 2889, 2844 (CH), 1640 (ONO₂), 1583 (NNO₂), 1413, 1277 (NO₂), 1240, 1148, 1114, 1035, 973, 892, 849, 802, 746, 706, 530. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 4.89 (4H, т, *J* = 4.6, 2CH₂CH₂O); 4.95 (4H, т, *J* = 4.6, 2CH₂CH₂N). Найдено, %: C 18.99; H 2.33; N 36.54. C₆H₈N₁₀O₁₀. Вычислено, %: C 18.95; H 2.12; N 36.84.

***N*-Метил-*N,N'*-динитро-*N'*-этил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4k)**. Выход 56% (из тетразина **5k**), 52% (из тетразина **5m**). Красно-оранжевые кристаллы. Т. пл. 77–78.5 °С, т. разл. 124–155 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3057, 2985, 2924, 2852 (CH), 1556 (NO₂), 1441, 1399, 1353, 1261 (NO₂), 1173, 1123, 980, 931, 807, 750, 640, 528. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.50 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃CH₂); 4.04 (3H, с, CH₃NNO₂); 4.54 (2H, к, *J* = 6.9, CH₃CH₂NNO₂). Найдено, %: C 24.54; H 2.98; N 45.94. C₅H₈N₈O₄. Вычислено, %: C 24.60; H 3.30; N 45.89.

***N*-Изобутил-*N'*-метил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (4l)**. Выход 52% (из тетразина **5l**), 46% (из тетразина **5n**). Красные кристаллы. Т. пл. 33–36 °С, т. разл. 117–152 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2963, 2877 (CH), 1577 (NO₂), 1465, 1436, 1399, 1282, 1251 (NO₂), 1176, 1131, 1120, 1083, 961, 874, 808, 746, 677, 629, 544. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.04 (6H, д, *J* = 6.6, (CH₃)₂CH); 2.18–2.29 (1H, м, (CH₃)₂CHCH₂); 4.04 (3H, с, CH₃NNO₂); 4.34 (2H, д, *J* = 7.1, (CH₃)₂CHCH₂). Найдено, %: C 30.98; H 4.03; N 41.08. C₇H₁₂N₈O₄. Вычислено, %: C 30.88; H 4.44; N 41.16.

Получение *N,N'*-диалкил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов **5a–f, h, j–n** (общая методика). А. К 5 мл 70% HNO₃ при 20 °С добавляют 1 ммоль тетразина **3** и перемешивают до завершения реакции. Смесь выливают в 50 мл воды со льдом и экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают водой, сушат над MgSO₄ и упаривают на ротаторном испарителе. Остаток кристаллизуют из смеси Et₂O–*n*-гексан, ~1:2.

Б. К 18 мл 20% HNO₃ при 20 °С добавляют 1 ммоль тетразина **3** и перемешивают до завершения реакции. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

В. К раствору 0.1 г (0.4 ммоль) тетразина **5d** в 10 мл MeCN при комнатной температуре добавляют 0.32 мл (4 ммоль) 70% водного раствора этиламина и перемешивают до завершения реакции. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток растворяют в CH₂Cl₂. Продукт **5j** очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве подвижной фазы CH₂Cl₂.

Г. К раствору 4 ммоль амина в 10 мл MeCN при комнатной температуре добавляют 0.41 г (1.8 ммоль) *N,N'*-диметил-*N,N'*-динитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина (**4b**) и перемешивают в течение 5 мин. Растворитель удаляют в вакууме. Остаток растворяют в CH₂Cl₂, промывают водой, сушат над MgSO₄ и упаривают.

Д. К раствору 1 ммоль 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-*N*-алкил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-амина **6с,е** в 10 мл MeCN при комнатной температуре добавляют 0.47 мл

(3 ммоль) 30% водного раствора метиламина и перемешивают в течение 20 мин. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле. В качестве подвижной фазы используют CH_2Cl_2 .

***N*-Нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5a).** Выход 43% (метод А). Жёлтые кристаллы. Т. разл. 163–177 °С (т. разл. 164 °С [12]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3362, 3312, 3264, 3194, 3162, 3056, 2956–2737 (NH), 1643, 1604 (NO_2), 1514, 1434, 1315, 1278 (NO_2), 1074, 997, 866, 812, 792, 715, 598. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 8.34 (2H, с, NH_2); 11.53 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 155.2 (C-3); 162.5 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 158 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (9), 157 $[\text{M}]^+$ (100). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 156 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (100). Найдено, %: С 15.33; Н 1.78; N 62.14. $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 15.29; Н 1.92; N 62.41.

***N,N'*-Диметил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5b).** Выход 76% (метод А). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 90–91 °С, т. разл. 113–148 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3370 (NH), 3060, 2950, 2876 (CH), 1609 (NO_2), 1547, 1483, 1446, 1414, 1380, 1285 (NO_2), 1151, 1052, 979, 951, 837, 788, 754, 630, 556. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.27 (3H, д, $J = 5.5$, CH_3NH); 3.84 (3H, с, CH_3NNO_2); 6.03 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 27.4 (CH_3NH); 39.2 (CH_3NNO_2); 157.8 (C-3); 160.8 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (28), 140 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 26.10; Н 3.95; N 52.73. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 25.95; Н 3.81; N 52.96.

***N*-Нитро-*N,N'*-диэтил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5c).** Выход 57% (метод А). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 88–90 °С, т. разл. 112–147 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3256 (NH), 3148, 3072, 2987, 2940, 2889 (CH), 1593 (NO_2), 1555, 1475, 1449, 1382, 1346, 1306, 1269 (NO_2), 1141, 1128, 1085, 1056, 976, 927, 826, 807, 751, 686. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.36–1.41 (6H, м, 2CH_3); 3.66–3.73 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$); 4.30 (2H, к, $J = 6.9$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NNO}_2$); 6.09 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 11.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NNO}_2$); 13.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$); 35.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$); 47.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NNO}_2$); 157.0 (C-3); 160.3 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (47), 168 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 34.04; Н 5.11; N 45.82. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 33.80; Н 5.20; N 45.99.

***N,N'*-Диизопропил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5d).** Выход 65% (метод А), 68% (метод Б). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 96–97 °С, т. разл. 130–153 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3251 (NH), 3147, 3072, 2976, 2942, 2876 (CH), 1597 (NO_2), 1548, 1494, 1283 (NO_2), 1125, 1064, 986, 954, 819, 758, 702. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (6H, д, $J = 6.6$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}$); 1.40 (6H, д, $J = 6.6$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNNO}_2$); 4.34–4.44 (1H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}$); 5.08–5.15 (1H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNNO}_2$); 5.91 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 19.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHNNO}_2$); 21.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}$); 42.9 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}$); 54.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHNNO}_2$); 155.3 (C-3); 159.6 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (24), 196 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 39.90; Н 6.41; N 40.22. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 39.83; Н 6.27; N 40.64.

***N,N'*-Диизобутил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5e).** Выход 56% (метод А). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 48–50 °С, т. разл. 121–145 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3261 (NH), 3152, 3074, 2965, 2929, 2875 (CH), 1600 (NO_2), 1550, 1499, 1464, 1386, 1256 (NO_2), 1129, 1055, 1082, 1054, 980, 880, 817, 756, 689. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.03 (6H, д, $J = 6.6$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}$); 1.06 (6H, д, $J = 6.6$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NNO}_2$); 1.99–2.17 (2H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$); 3.51 (2H, т, $J = 6.6$, CHCH_2NH); 4.13 (2H, д, $J = 7.5$, $\text{CHCH}_2\text{NNO}_2$); 6.10 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 19.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NNO}_2$); 19.9 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}$); 26.7 ($\text{CHCH}_2\text{NNO}_2$); 27.2 (CHCH_2NH); 48.1 (CH_2NH); 58.8 (CH_2NNO_2); 157.4 (C-3); 160.7 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 270 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (27), 224 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 44.67; Н 7.24; N 36.28. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 44.60; Н 7.11; N 36.41.

***N,N'*-Ди-*(втор-бутил)*-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5f).** Выход 76% (метод А), 81% (метод Б). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 62–64 °С, т. разл. 132–154 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3254 (NH), 3143, 3070, 2974, 2934, 2880 (CH), 1598 (NO_2), 1542, 1495, 1458, 1383, 1282 (NO_2), 1143, 1084, 978, 853, 815, 710, 557. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.91 (3H, т, $J = 7.2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}$); 0.96 (3H, т, $J = 7.4$,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNNO}_2$); 1.24 (3H, д, $J = 6.6$, CH_3CHNH); 1.27 (3H, д, $J = 6.6$, $\text{CH}_3\text{CHNNO}_2$); 1.49–1.72 (4H, м, CH_2); 3.99–4.09 (1H, м, CHNH); 4.78–4.87 (1H, м, CHNNO_2); 9.06 (1H, д, $J = 8.0$, NHCH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 10.1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNNO}_2$); 10.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}$); 17.1 ($\text{CH}_3\text{CHNNO}_2$); 19.0 (CH_3CHNH); 26.5 ($\text{CH}_2\text{CHNNO}_2$); 28.1 (CH_2CHNH); 48.3 (CHNH); 60.0 (CHNNO₂); 155.4 (C-3); 160.0 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 270 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100), 224 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (88). Найдено, %: С 44.55; Н 7.16; N 36.37. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 44.60; Н 7.11; N 36.41.

***N*-Нитро-*N,N'*-дициклопентил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5h)**. Выход 90% (метод Б). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 88–90 °С, т. разл. 116–137 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3278 (NH), 3132, 3058, 2964, 2871 (CH), 1589 (NO₂), 1543, 1491, 1280 (NO₂), 1176, 1116, 1056, 972, 817, 756, 710, 573, 520. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.50–1.80 (12H, м, CH_2); 1.95–2.10 (4H, м, CH_2); 4.26–4.34 (1H, м, CHNH); 4.99–5.07 (1H, м, CHNNO_2); 9.25 (1H, д, $J = 6.8$, NHCH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 23.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNNO}_2$); 23.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}$); 29.4 ($\text{CH}_2\text{CHNNO}_2$); 31.6 (CH_2CHNH); 52.5 (CHNH); 62.9 (CHNNO₂); 156.1 (C-3); 159.9 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (14), 248 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 49.17; Н 6.72; N 33.31. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 49.14; Н 6.53; N 33.43.

***N*-Изопропил-*N*-нитро-*N'*-этил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5j)**. Выход 64% (метод В). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 60–62 °С, т. разл. 110–147 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3262 (NH), 3155, 3074, 2984, 2932, 2873 (CH), 1600 (NO₂), 1542, 1453, 1388, 1354, 1322, 1284 (NO₂), 1135, 1058, 972, 846, 815, 763, 713, 601, 557, 496. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2); 1.26 (6H, д, $J = 6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3.48–3.55 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$); 4.96–5.06 (1H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNNO}_2$); 9.17 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.5 (CH_3CH_2); 19.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 35.6 (CH_3CH_2); 54.2 (CHNNO₂); 155.4 (C-3); 160.2 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 228 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (84), 182 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 37.11; Н 5.81; N 43.00. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 37.00; Н 5.77; N 43.15.

***N*-Метил-*N*-нитро-*N'*-этил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5k)**. Выход 96% (метод Г). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 78–81 °С, т. разл. 122–156 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3288 (NH), 3064, 2976, 2932, 2877 (CH), 1585 (NO₂), 1453, 1414, 1385, 1348, 1273 (NO₂), 1148, 1107, 1051, 984, 952, 859, 802, 748, 669, 629, 569. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3CH_2); 3.68–3.75 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$); 3.85 (3H, с, CH_3NNO_2); 6.04 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.5 (CH_3CH_2); 35.6 (CH_3CH_2); 39.3 (CH_3NNO_2); 157.9 (C-3); 160.3 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (30), 154 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 30.22; Н 4.75; N 49.11. $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 30.15; Н 4.55; N 49.23.

***N'*-Изобутил-*N*-метил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5l)**. Выход 92% (метод Г). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 60–63 °С, т. разл. 118–148 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3275 (NH), 3066, 2965, 2927, 2871 (CH), 1587 (NO₂), 1459, 1386, 1273 (NO₂), 1155, 1052, 986, 952, 873, 799, 749, 673, 632, 566. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.05 (6H, д, $J = 6.6$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2.00–2.10 (1H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$); 3.51 (2H, т, $J = 6.6$, CHCH_2NH); 3.84 (3H, с, CH_3NNO_2); 6.15 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 19.9 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 27.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 39.2 (CH_3NNO_2); 48.1 (CHCH_2NH); 157.8 (C-3); 160.8 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 228 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (78), 182 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 37.21; Н 5.84; N 43.12. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 37.00; Н 5.77; N 43.15.

***N'*-Метил-*N*-нитро-*N*-этил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5m)**. Выход 75% (метод Д). Красное масло. Т. разл. 120–150 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3384 (NH), 3076, 2982, 2944, 2881 (CH), 1593 (NO₂), 1548, 1453, 1414, 1300, 1269 (NO₂), 1138, 1056, 982, 818, 758, 663, 621, 563, 530. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.41 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3CH_2); 3.27 (3H, д, $J = 5.0$, CH_3NH); 4.31 (2H, к, $J = 7.3$, CH_3CH_2); 6.06 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 11.6 (CH_3CH_2); 27.4 (CH_3NH); 47.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NNO}_2$); 157.0 (C-3); 160.8 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (55), 154 $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$ (100). Найдено, %: С 30.10; Н 4.62; N 49.12. $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 30.15; Н 4.55; N 49.23.

***N*-Изобутил-*N'*-метил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (5n).** Выход 64% (метод Д). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 44–46 °С, т. разл. 103–150 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3381 (NH), 3080, 2965, 2876, 2814 (CH), 1591 (NO₂), 1550, 1463, 1415, 1284, 1256 (NO₂), 1136, 1057, 977, 882, 815, 754, 659, 571, 528. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.03 (6H, д, *J* = 6.6, (CH₃)₂CH); 2.04–2.15 (1H, м, (CH₃)₂CHCH₂); 3.28 (3H, д, *J* = 5.4, CH₃NH); 4.13 (2H, д, *J* = 7.5, CHCH₂NNO₂); 6.06 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 19.4 ((CH₃)₂CH); 26.7 ((CH₃)₂CH); 27.4 (CH₃NH); 58.8 (CHCH₂NNO₂); 157.4 (C-3); 160.8 (C-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 228 [M+H]⁺ (95), 182 [M+H-NO₂]⁺ (100). Найдено, %: C 37.07; H 5.64; N 42.82. C₇H₁₃N₇O₂. Вычислено, %: C 37.00; H 5.77; N 43.15.

Получение 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-аминов ба-с,е,fi (общая методика). К 5 мл 98% HNO₃ при 0–5 °С добавляют 1 ммоль тетразина **2** и перемешивают до завершения реакции. Смесь выливают на 50 г льда и экстрагируют CH₂Cl₂ (в случае тетразина **ба** – этилацетатом). Органический слой промывают водой и сушат над MgSO₄. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток кристаллизуют из смеси Et₂O–*n*-гексан, ~1:1.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-амин (ба). Выход 70%. Розовые кристаллы. Т. пл. 137–140 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 2967, 2932 (CH), 2661 (уш., NH), 1615 (NO₂), 1583, 1498, 1462, 1352, 1294 (NO₂), 1266, 1089, 1025, 1007, 944, 815, 743, 653. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.43 (3H, с, 3'-CH₃); 2.73 (3H, с, 5'-CH₃); 4.50 (уш. с, NH, H₂O); 6.23 (1H, с, 4'-CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 237 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 35.63; H 3.51; N 47.27. C₇H₈N₈O₂. Вычислено, %: C 35.60; H 3.41; N 47.44.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-метил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-амин (бб). Выход 66%. Розовые кристаллы. Т. пл. 85–88 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3109, 3011, 2932, 2852 (CH), 1584 (NO₂), 1500, 1454, 1282 (NO₂), 1174, 1110, 1064, 964, 938, 823, 770, 634, 540. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.39 (3H, с, 3'-CH₃); 2.74 (3H, с, 5'-CH₃); 3.98 (3H, с, CH₃NNO₂); 6.21 (1H, с, 4'-CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 251 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 38.47; H 4.33; N 44.57. C₈H₁₀N₈O₂. Вычислено, %: C 38.40; H 4.03; N 44.78.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-нитро-*N*-этил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (бс). Выход 77%. Розовые кристаллы. Т. пл. 71–73 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3113, 2978, 2929, 2856 (CH), 1573 (NO₂), 1493, 1455, 1424, 1360, 1262 (NO₂), 1164, 1115, 1063, 976, 925, 833, 804, 752, 621, 559, 528. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.48 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃CH₂); 2.40 (3H, с, 3'-CH₃); 2.76 (3H, с, 5'-CH₃); 4.48 (2H, к, *J* = 7.1, CH₃CH₂); 6.22 (1H, с, 4'-CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 265 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 40.85; H 4.24; N 42.63. C₉H₁₂N₈O₂. Вычислено, %: C 40.91; H 4.58; N 42.41.

6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-изобутил-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-амин (бе). Выход 85%. Вязкое красное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2964, 2933, 2875 (CH), 1563 (NO₂), 1496, 1457, 1382, 1309, 1260 (NO₂), 1159, 1109, 1072, 1033, 989, 877, 839, 756, 723, 561. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.03 (6H, д, *J* = 6.6, (CH₃)₂CH); 2.13–2.24 (1H, м, (CH₃)₂CHCH₂); 2.40 (3H, с, 3'-CH₃); 2.76 (3H, с, 5'-CH₃); 4.29 (2H, д, *J* = 7.5, CHCH₂); 6.22 (1H, с, 4'-CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 293 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 45.47; H 5.84; N 38.10. C₁₁H₁₆N₈O₂. Вычислено, %: C 45.20; H 5.52; N 38.34.

***N*-(втор-Бутил)-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-нитро-1,2,4,5-тетразин-3-амин (бf).** Выход 75%. Красные кристаллы. Т. пл. 95–97 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2974, 2932 (CH), 1555 (NO₂), 1495, 1453, 1383, 1281 (NO₂), 1143, 1076, 968, 820, 767, 536. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂); 1.44 (3H, д, *J* = 6.6, CH₃CH); 1.62–1.88 (2H, м, CH₃CH₂CH); 2.40 (3H, с, 3'-CH₃); 2.77 (3H, с, 5'-CH₃); 4.95–5.04 (1H, м, CH₂(CH₃)CHNNO₂); 6.23 (1H, с, 4'-CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 293 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 45.45; H 5.24; N 38.71. C₁₁H₁₆N₈O₂. Вычислено, %: C 45.20; H 5.52; N 38.34.

2-{{6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил}(нитро)амино}этил-нитрат (би). Выход 43%. Розовые кристаллы. Т. пл. 114–116 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3005, 2958, 2905 (CH), 1637 (ONO₂), 1589 (NNO₂), 1571, 1504, 1460, 1432, 1417, 1329, 1288 (NO₂), 1274, 1249, 1138, 1127, 1108, 1031, 1021, 957, 932, 885, 855, 818, 768, 758,

746, 675, 563. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (3H, с, $3'\text{-CH}_3$); 2.74 (3H, с, $5'\text{-CH}_3$); 4.79 (2H, т, $J = 5.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.93 (2H, т, $J = 5.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.22 (1H, с, $4'\text{-CH}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 33.44; Н 3.12; N 38.92. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_9\text{O}_5$. Вычислено, %: С 33.24; Н 3.41; N 38.76.

Нитролиз *N*-(трет-бутил)-6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (2g). В 6 мл 98% HNO_3 при 0–5 °С добавляют порциями 1.0 г (4.04 ммоль) соединения **2g** и перемешивают в течение 2 ч. Раствор выливают в 60 мл смеси воды со льдом. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме. Получают 300 мг (31%) тетразина **6a**.

Гидролиз *N*-(трет-бутил)-6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (2g). В 3 мл 73% H_2SO_4 добавляют порциями 100 мг (0.404 ммоль) соединения **2g** и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Раствор выливают в 15 мл смеси воды со льдом и экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают водой и сушат над MgSO_4 . Растворитель удаляют в вакууме, а остаток промывают *n*-гексаном и кристаллизуют из MeCN . Получают 51.5 мг (67%) тетразина **2a**.

2-[(6-((Нитро)[2-(нитрокси)этил]амино)-1,2,4,5-тетразин-3-ил)амино]этилнитрат (7). При температуре 50 °С регистрируют спектр ЯМР ^1H раствора 10 мг (0.026 ммоль) тетразина **4i** в 1 мл DMSO-d_6 , содержащего 0.2% воды. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.79 (2H, уш. с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 4.56 (2H, т, $J = 5.0$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 4.67 (2H, т, $J = 5.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NNO}_2$); 4.89 (2H, т, $J = 5.0$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NNO}_2$); 12.08 (1H, с, NH).

(6-Амино-1,2,4,5-тетразин-3-ил)(нитро)азанид аммония (8). В 2 мл 3% водного раствора аммиака добавляют порциями 202 мг (1 ммоль) соединения **4a** и перемешивают в течение 30 мин. Осадок фильтруют и сушат. Выход 136 мг (78%). Красные кристаллы. Найдено, %: С 14.25; Н 3.54; N 64.11. $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 13.80; Н 3.47; N 64.35.

Получение несимметричных *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов **3k,l** (общая методика). В 2 мл 10% соляной кислоты добавляют порциями 0.35 ммоль алкилнитрамино-1,2,4,5-тетразина **5k,l** и нагревают при перемешивании до 50 °С. По окончании реакции раствор упаривают на ротонном испарителе, остаток растворяют в CH_2Cl_2 и хроматографируют через силикагель с использованием CH_2Cl_2 в качестве подвижной фазы.

***N*-Метил-*N'*-этил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (3k)**. Выход 66 %. Тёмно-красные кристаллы. Т. пл. 144–147 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3265 (NH), 3109, 3053, 2973, 2933 (CH), 1568, 1459, 1409, 1291, 1138, 1100, 1043, 930, 798, 611, 576, 484, 438. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.15 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2); 2.84 (3H, д, $J = 4.8$, CH_3NH); 3.27–3.34 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$); 7.10 (1H, уш. с, NHCH_3); 7.16 (1H, уш. с, NHCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м. д.: 14.2 (CH_3CH_2); 27.6 (CH_3NH); 35.4 (CH_3CH_2); 160.3 (C-3); 160.7 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 155 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 39.05; Н 6.57; N 54.23. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 38.95; Н 6.54; N 54.51.

***N*-Изобутил-*N'*-метил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (3l)**. Выход 50%. Красные кристаллы. Т. пл. 131–135 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3257 (NH), 3108, 3054, 2954, 2868 (CH), 1567, 1457, 1411, 1281, 1143, 1110, 1044, 946, 650, 612, 570, 468. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 (6H, д, $J = 6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.82–1.92 (1H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$); 2.84 (3H, д, $J = 5.2$, CH_3NH); 3.10 (2H, т, $J = 6.4$, CHCH_2NH); 7.08 (1H, уш. к, $J = 5.4$, NHCH_3); 7.25 (1H, т, $J = 5.4$, NHCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м. д.: 20.0 (CH_3CH); 27.4 (CHCH_3); 27.6 (CH_3NH); 48.3 (CHCH_2NH); 160.6 (C-3); 160.7 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 183 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 46.22; Н 7.87; N 45.88. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 46.14; Н 7.74; N 46.12.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (грант 3.5452.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Ritter, H. H. Licht, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **18**, 81 (1993).
2. L. W. Deady, M. R. Grimmer, C. H. Potts, *Tetrahedron*, **35**, 2895 (1979).
3. О. А. Загуляева, И. В. Олейник, *XTC*, 147 (1998). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **34**, 127 (1998).]
4. R. W. Millar, N. C. Paul, D. H. Richards, P. Bunyan, P. Golding, J. A. Rowley, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **18**, 55 (1993).
5. А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский, *Успехи химии*, **72**, 311 (2003). [*Russ. Chem. Rev.*, **72**, 279 (2003).]
6. E. R. Atkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4443 (1951).
7. P. Simões, L. Pedroso, A. Portugal, P. Carvalheira, J. Campos, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **26**, 273 (2001).
8. T. Musil, R. Matyáš, A. Lyčka, A. Růžička, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **37**, 275 (2012).
9. Г. Г. Москаленко, О. П. Шкурко, *XTC*, 962 (1997). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **33**, 843 (1997).]
10. S. Dixon, L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.*, 3236 (1950).
11. Z. Xizeng, T. Ye, in *Proceedings of International Symposium Pyrotechnics and Explosives*, China Academic Publishers, Beijing, 1987, p. 241.
12. D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.*, **17**, 357 (1999).
13. M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 2049 (1991).
14. Н. И. Латош, Г. Л. Русинов, И. Н. Ганебных, О. Н. Чупахин, *Журн. орган. химии*, **35**, 1392 (1999). [*Russ. J. Org. Chem.*, **35**, 1363 (1999).]
15. Г. Л. Русинов, Н. И. Латош, И. Н. Ганебных, Р. И. Ишметова, Н. К. Игнатенко, О. Н. Чупахин, *Журн. орган. химии*, **42**, 772 (2006). [*Russ. J. Org. Chem.*, **42**, 757 (2006)].
16. J. H. Ridd, *Acta Chem. Scand.*, **52**, 11 (1998).
17. H. Fischer, T. Müller, I. Umminger, F. A. Neugebauer, H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 413 (1988).
18. А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский, *XTC*, 79 (1999). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 75 (1999).]
19. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6654 (1969).
20. Н. Н. Нуман, Р. А. Гарбер, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1847 (1959).
21. H. Gao, R. Wang, B. Twamley, M. A. Hiskey, J. M. Shreeve, *Chem. Commun.*, 4007 (2006).
22. В. А. Шляпочников, *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*, под ред. О. С. Чиждова, Наука, Москва, 1989, с. 45.
23. Z. Daszkiewicz, J. V. Kuzioł, J. Zaleski, *J. Mol. Struct.*, **513**, 69 (1999).
24. T. M. Krygowski, D. Pawlak, R. Anulewicz, D. Rasała, R. Gawinecki, G. Häfelinger, M. N. Homsí, F. K. H. Kuske, *Acta Chem. Scand.*, **50**, 808 (1996).
25. A. Cutivet, E. Leroy, E. Pasquinet, D. Poullain, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 2748 (2008).

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия
e-mail: rudakov@rctu.ru

Поступило 15.11.2013