

## Синтез 1-(*N*-нитропиразолил)-1*H*-тетразолов – нового типа гетероядерных *N*-нитропиразолов

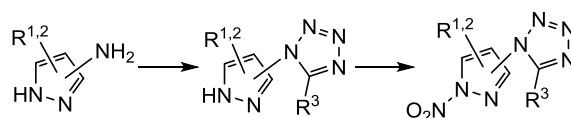
Ирина А. Вацадзе<sup>1</sup>, Ольга В. Серушкина<sup>1</sup>, Михаил Д. Дутов<sup>1</sup>, Татьяна К. Шкинева<sup>1</sup>, Кирилл Ю. Супоницкий<sup>2</sup>, Богдан И. Уграк<sup>1</sup>, Игорь Л. Далингер<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: dalinger@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия; e-mail: kirshik@yahoo.com

Поступило 10.07.2015

Принято 6.08.2015



Разработан общий метод синтеза 1-пиразолил-1*H*-тетразолов и изучено их *N*-нитрование. Выявлены структурные факторы, влияющие на направление нитрования. Получен представительный ряд 1-(*N*-нитропиразолил)-1*H*-тетразолов – нового типа гетероядерных *N*-нитропиразолов.

**Ключевые слова:** доноры NO, *N*-нитропиразолы, пиразолы, тетразолы, многоядерный ЯМР, *N*-нитрование, рентгеноструктурное исследование.

Современное развитие химии пиразола обусловлено широким спектром новых видов биологической активности, обнаруженных у этого класса NH-азолов в последнее время. За прошедшие 10 лет количество публикаций, касающихся различных аспектов химии и использования пиразолов, удвоилось и продолжает увеличиваться.<sup>1–10</sup> Характерной особенностью пиразолов, кардинально отличающей их от других NH-азолов, является способность образовывать стабильные *N*-нитропроизводные по эндоциклическому атому азота. *N*-Нитропиразолы играют важную роль в направленной функционализации пиразольного цикла за счет реакций кинезамещения и миграции N→C нитрогруппы.<sup>11–15</sup> Относительно недавно нами впервые обнаружено, что *N*-нитропиразолы являются новым классом экзогенных доноров оксида азота (NO).<sup>16</sup> Было показано, что ряд моноциклических *N*-нитропиразолов по спазмолитической активности превосходит мононитрат изосорбида,<sup>17</sup> а также, благодаря усилению кровотока, восстанавливает сетчатку глаза после ишемического инсульта.<sup>18</sup>

Одной из современных тенденций в химии экзогенных доноров NO<sup>19</sup> является синтез гибридных молекул,<sup>20</sup> потенциально способных, наряду с NO-зависимыми свойствами, проявлять и другие виды биологической активности.<sup>21–28</sup> В рамках этого подхода несомненный интерес представляет достаточно редкий тип гибридных гетероядерных соединений,<sup>29–30</sup> состоя-

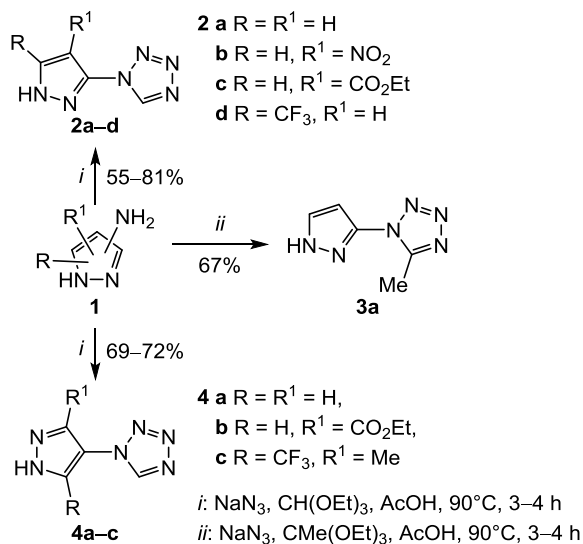
щих из пятичленного ароматического гетероцикла и связанного с ним *N*-нитропиразольного ядра.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза таких соединений, в частности, на основе тетразола – ранее неизвестных 1-(*N*-нитро-1*H*-пиразолил)-1*H*-тетразолов. Выбор молекулы тетразола в качестве гетероциклического носителя *N*-нитропиразольного заместителя обусловлен многообразием биологической активности тетразолсодержащих соединений, по числу публикаций в области медицинской химии уступающих лишь имидазолам.<sup>31–32</sup>

Наиболее простым и эффективным методом введения *N*-нитрогруппы в пиразольный цикл, с использованием которого получено подавляющее большинство *N*-нитропиразолов, является *N*-нитрование *N*-незамещенных 1*H*-пиразолов.<sup>12–14</sup> Однако, насколько можно судить по литературным данным, описано всего одно *N*-незамещенное соединение ряда 1-пиразолил-тетразолов – 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол,<sup>33</sup> полученный взаимодействием 3(5)-диазопиразола с диазометаном. По нашему мнению, более простым и эффективным методом синтеза подобных соединений является использование традиционного для конструирования N(1)-замещенного тетразольного цикла подхода, основанного на взаимодействии ароматических аминов с азидом натрия и ортоэфирами в уксусной кислоте.<sup>31</sup>

Нами найдено, что нагревание аминопиразолов **1** в уксусной кислоте с азидом натрия и триэтилорто-

## Схема 1



формиадом или триэтилортоацетатом при 90 °С в течение 4 ч приводит к полной конверсии исходных аминопиразолов (схема 1). При этом целевые 1-пиразолилтетразолы **2a–d**, **3a** и **4a–c** образуются с выходами 55–80%. Метод является общим и позволяет использовать значительно различающиеся по реакционной способности 3(5)- и 4-аминопиразолы,<sup>34</sup> в том числе содержащие электроноакцепторные заместители (CO<sub>2</sub>Et, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>).

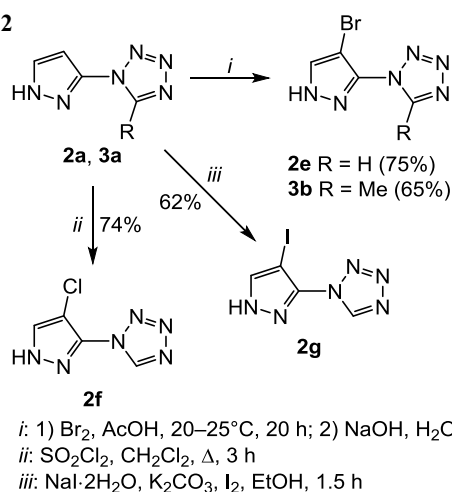
Используя известную способность незамещенного атома С-4 пиразольного цикла к электрофильному замещению<sup>11</sup> на примере реакций бромирования, хлорирования и иодирования показана возможность получения производных 1-(пиразол-3(5)-ил)тетразолов **2e–g**, **3b**, содержащих дополнительные функциональные группы (схема 2). Производные **2h** и **4d**, содержащие карбоксильную группу, получены щелочным гидролизом соответствующих сложных эфиров **2c** и **4b** (схема 3). Строение всех синтезированных 1-пиразолилтетразолов **2–4** установлено на основании спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и подтверждено данными масс-спектрометрии и элементного анализа.

Нами изучено *N*-нитрование полученных 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразолов **2**, **3** и 1-(1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-тетразолов **4**. Наиболее широко применяемым для этих целей нитрующим агентом является образующийся *in situ* ацилнитрат в среде различных растворителей.<sup>14</sup> Этот подход и использовался нами для получения целевых *N*-нитропроизводных.

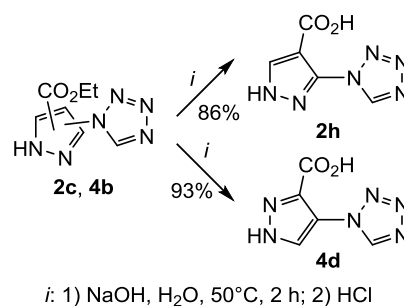
На примере нитрования первого члена ряда – *C,N*-незамещенного пиразолилтетразола **2a** – изучено влияние на ход реакции природы ацилнитрата (AcONO<sub>2</sub> или CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), способа его генерации (HNO<sub>3</sub>/(RCO)<sub>2</sub>O или Cat<sup>+</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>/(RCO)<sub>2</sub>O), а также характера растворителя (AcOH, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, Ac<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (схема 4, табл. 1).

Как следует из полученных данных, во всех случаях образуется только *N*-нитропиразол **5a**. Наиболее эффективными оказались нитрующие смеси, где источником ацилнитрата является комбинация HNO<sub>3</sub>/(RCO)<sub>2</sub>O

## Схема 2



## Схема 3



## Схема 4

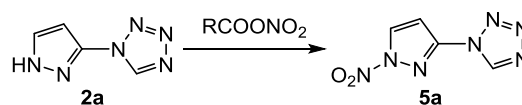


Таблица 1. Влияние условий нитрования соединения **2a** на выход продукта **5a**

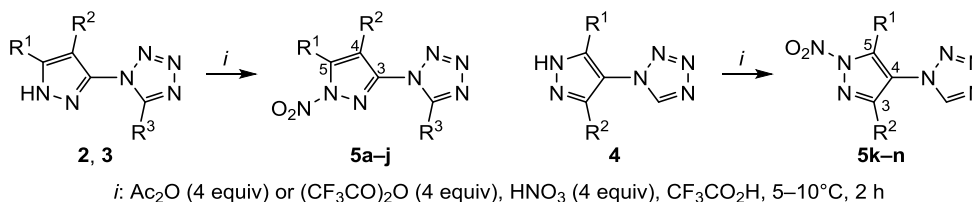
Метод	Нитрующая система (на 1 ммоль исходного тетразола <b>2a</b> )	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Выход соединения <b>5a</b> , %
I	Ac <sub>2</sub> O (4 ммоль) 100% HNO <sub>3</sub> (4 ммоль) CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (1.5 мл) <sup>35</sup>	5–10	2	94
II	(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (4 ммоль) 100% HNO <sub>3</sub> (4 ммоль) CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (1.5 мл)	5–10	2	85
III	Ac <sub>2</sub> O (4 ммоль) 100% HNO <sub>3</sub> (4 ммоль) CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (1.5 мл) <sup>36</sup>	5–10	2	90
IV	(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (4 ммоль) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (4 ммоль) CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (3 мл) <sup>37</sup>	20–25	6	74
V	Ac <sub>2</sub> O (15 ммоль) Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (1 ммоль) <sup>38</sup>	20–25	20	77
VI	(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (4 ммоль) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (4 ммоль) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (5 мл) <sup>39</sup>	20–25	6	76

в уксусной или трифторуксусной кислотах (методы I–III, табл. 1). Использование для генерации ацилнитрата смесей нитратов с ангидридами кислот, а также некислотных растворителей (Ac<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) приводит к снижению выхода соединения **5a** (методы IV–VI, табл. 1).

Обращают на себя внимание относительно более высокие выходы при *N*-нитровании ацетилнитратом (методы I, III) по сравнению с нитрованием трифторацетилнитратом (метод II) в аналогичных условиях. Подобное различие при *N*-нитровании пиразолов на отдельных примерах наблюдалось нами и ранее.<sup>30</sup> Однако систематическое сравнительное исследование эффективности этих ацилнитратов, насколько известно, ранее не проводилось.

Найдено, что нитрование представительного ряда пиразолилтетразолов **2–4** с различными типами и взаимным расположением заместителей с использованием наиболее оптимальных для *N*-нитрования соединения **2a** методов – ацетилнитратом (метод I) и трифторацетилнитратом (метод II) – приводит к образованию единственных изомеров *N*-нитропиразолов **5a–n** с высокими выходами 60–94% (схема 5, табл. 2). Однако статисти-

Схема 5

Таблица 2. Структуры, выходы и спектры ЯМР ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) 1-(*N*-нитро-1*H*-пиразолил)тетразолов **5a–n**

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, * % (метод)	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. (J, Гц)	Спектр ЯМР <sup>13</sup> C, δ, м. д. (J, Гц)					Спектр ЯМР <sup>14</sup> N, δ, м. д.
						C-3	C-4	C-5	C тетразол	Другие сигналы	
<b>5a**</b>	H	H	H	94 (I) 85 (II)	7.24 (1H, д, J=2.8, H-4); 8.95 (1H, д, J=2.8, H-5); 9.86 (1H, с, H тетразол)	144.4	103.5 (д, д, J=190.3, J=8.1)	130.4 (д, д, J=206.0, J=8.4)	142.4 (д, J=223.0)		-60.5 (N–NO <sub>2</sub> ); -111.4; -147.4
<b>5b**</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	75 (I) 60 (II)	9.83 (1H, с, H-5); 10.07 (1H, с, H тетразол)	135.1		130.4 (д, J=213.2)	146.0 (д, J=226.1)		-27.5 (C–NO <sub>2</sub> ); -76.2 (N–NO <sub>2</sub> ); -161.7
<b>5c**</b>	H	CO <sub>2</sub> Et	H	80 (I) 68 (II)	1.25 (3H, т, J=7.2, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.30 (2H, к, J=7.2, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 9.43 (1H, с, H-5); 9.78 (1H, с, H тетразол)	140.6	111.8	131.3 (д, J=208.8)	145.3 (д, J=220.1)	13.8 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 62.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 159.6 (C=O)	-64.6 (N–NO <sub>2</sub> ); -152.4
<b>5d**</b>	CF <sub>3</sub>	H	H	93 (I) 84 (II)	7.93 (1H, с, H-4); 9.95 (1H, с, H тетразол)	141.5	108.0	132.5 (к, J=44.0)	142.9	119.0 (к, J=270, CF <sub>3</sub> )	-65.3 (N–NO <sub>2</sub> ); -149.5
<b>5e**</b>	H	Br	H	88 (I) 75 (II)	9.25 (1H, с, H-5); 9.81 (1H, с, H тетразол)	140.5	92.3 (д, J=5.1)	129.2 (д, J=211.2)	143.3 (д, J=224.2)		-64.1 (N–NO <sub>2</sub> ); -153.3
<b>5f</b>	H	Cl	H	87 (I) 76 (II)	9.26 (1H, с, H-5); 9.83 (1H, с, H тетразол)	140.1	109.0	128.1	144.2		-63.3 (N–NO <sub>2</sub> ); -152.6
<b>5g</b>	H	I	H	93 (I) 79 (II)	9.18 (1H, с, H-5); 9.79 (1H, с, H тетразол)	144.7	59.4	134.7	144.4		-63.2 (N–NO <sub>2</sub> ); -151.4
<b>5h</b>	H	CO <sub>2</sub> H	H	80 (I) 71 (II)	9.38 (1H, с, H-5); 9.80 (1H, с, H тетразол)	141.4	112.4	131.9	146.0	161.0 (C=O)	-63.5 (N–NO <sub>2</sub> ); -150.7
<b>5i</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	92 (I) 67 (II)	2.80 (3H, с, Me); 7.16 (1H, с, H-4); 8.90 (1H, с, H-5)	143.7	103.4	128.7	152.5	9.7 (CH <sub>3</sub> )	-60.9 (N–NO <sub>2</sub> ); -152.1
<b>5j**</b>	H	Br	CH <sub>3</sub>	92 (I) 82 (II)	2.75 (3H, с, Me); 9.28 (1H, с, H-5)	141.5	94.9	130.1 (д, J=207.2)	154.7 (к, J=7.7)	9.7 (CH <sub>3</sub> )	-63.3 (N–NO <sub>2</sub> ); -153.3
<b>5k**</b>	H	H	H	88 (I) 71 (II)	8.40 (1H, с, H-3); 9.40 (1H, с, H-5); 9.73 (1H, с, H тетразол)	134.8	121.4	120.5 (д, д, J=200.1, J=7.2)	143.9 (д, J=222.2)		-60.4 (N–NO <sub>2</sub> ); -107.3; -154.0
<b>5l**</b>	H	CO <sub>2</sub> Et	H	89 (I) 83 (II)	1.26 (3H, т, J=7.2, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.36 (2H, к, J=7.2, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 9.46 (1H, с, H-5); 9.62 (1H, с, H тетразол)	135.8	119.2	124.6 (д, J=207.6)	145.1 (д, J=220.6)	13.3 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 62.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 152.8 (C=O)	-63.8 (N–NO <sub>2</sub> ); -159.7
<b>5m</b>	H	CO <sub>2</sub> H	H	85 (I) 75 (II)	9.45 (1H, с, H-5); 9.70 (1H, с, H тетразол)	136.8	120.4	125.3	145.4	160.7 (C=O)	-63.5 (N–NO <sub>2</sub> ); -158.8
<b>5n**</b>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H	90 (I) 82 (II)	2.68 (3H, с, Me); 9.61 (1H, с, H тетразол)	135.5 (к, J=44.2)	115.5	140.4 (к, J=7.0)	146.5 (д, J=219.7)	12.2 (CH <sub>3</sub> ); 120.4 (к, J=270.2, CF <sub>3</sub> )	-62.3 (N–NO <sub>2</sub> ); -162.7

\* Метод I: исходные тетразолы **2–4** (1 ммоль), Ac<sub>2</sub>O (4 ммоль), 100% HNO<sub>3</sub> (4 ммоль), CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (1.5 мл), 5–10 °C, 2 ч; метод II: исходные тетразолы **2–4** (1 ммоль), (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (4 ммоль), 100% HNO<sub>3</sub> (4 ммоль), CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (1.5 мл), 5–10 °C, 2 ч.

\*\* Спектры ЯМР <sup>13</sup>C в области δ 100–160 м. д. записаны в режиме "gated", позволяющем наблюдать КССВ J<sub>CH</sub>.

чески использование ацетилнитрата позволяет получать на 6–15% более высокие выходы, по сравнению с трифторацетилнитратом.

В случае несимметрично замещенных пиразолилтетразолов **2a–h**, **3a–b**, **4b–d** теоретически возможно образование двух изомеров, отличающихся положением *N*-нитрогруппы относительно заместителей в положениях 3, 5 пиразольного цикла. Из анализа литературы<sup>14,38–45</sup> следует, что в подавляющем большинстве случаев *N*-нитрование происходит селективно, с образованием только одного изомера. В ряду монозамещенных 3(5)-*R*-пиразолов *N*-нитрованию подвергается эндоциклический атом азота, наиболее удаленный от группы 3(5)-*R*. При разнонаправленном конкурентном действии *meta*-расположенных заместителей на примере 5(3)-алкил-3(5)-арил(трифлорметил)-пиразолов показано, что направляющее влияние на *N*-нитрование оказывает арильный заместитель и образуются 1-нитро-3-арилпиразолы.<sup>38,43</sup> В то же время в ряду 3(5)-*R*-5(3)-нитропиразолов, независимо от характера заместителя *R*, *N*-нитрование идет по атому азота, наиболее удаленному от нитрогруппы.<sup>14,30</sup>

Полученные в настоящей работе данные указывают, что в случае 1-пиразолилтетразолов эти литературные закономерности соблюдаются в полной мере. В ряду 1-(пиразол-3(5)-ил)тетразолов **2**, **3** определяющее влияние на *N*-нитрование оказывает 3(5)-тетразольный заместитель – образуются 1-(1-нитропиразол-3-ил)тетразолы **5a–j**. В случае 1-(пиразол-4-ил)тетразолов **4** из-за симметричного расположения тетразольного заместителя относительно эндоциклических атомов азота пиразольного цикла направляющее влияние на *N*-нитрование оказывает наиболее электроакцепторный заместитель в положении 3(5).

Эти выводы сделаны на основании данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N (табл. 2). Наличие *N*-нитрогруппы в соединениях **5a–n** подтверждено присутствием в спектрах ЯМР <sup>14</sup>N сигнала в области от –60 до –64 м. д., характерного для *N*-нитропиразолов.<sup>46,47</sup>

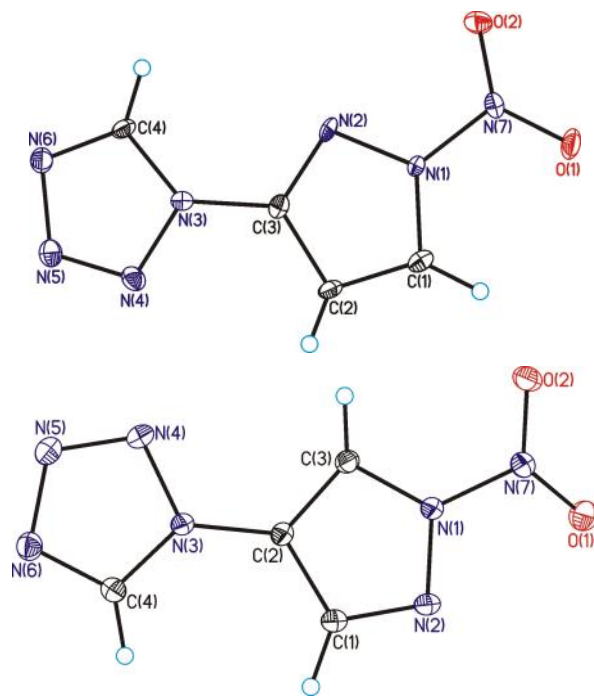
При отнесении сигналов пиразольного цикла и таким образом определении положения *N*-нитрогруппы использовались хорошо известные в ряду пиразолов закономерности в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C. Согласно этим правилам,<sup>12</sup> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H *N*-незамещенных или содержащих *N*-электроакцепторные заместители пиразолах химические сдвиги атомов водорода обычно располагаются в последовательности:  $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) > \delta(\text{H-4})$ , а химические сдвиги атомов углерода C-5, как правило, лежат в более сильном поле, чем атомов C-3.

Этим закономерностям полностью соответствует отнесение сигналов в спектрах ЯМР соединений **5a–m**. Однако в спектре ЯМР <sup>13</sup>C 1-(5-метил-1-нитро-3-трифлорметилпиразол-4-ил)-1*H*-тетразола **5n** наблюдается отклонение от правила  $\delta(\text{C-3}) > \delta(\text{C-5})$ : сигнал атома C-3 (135 м. д., <sup>2</sup>*J*<sub>CCF3</sub> = 44.2 Гц) находится в более сильном поле, чем сигнал атома C-5 (140 м. д., <sup>2</sup>*J*<sub>CCN3</sub> = 7.0 Гц). Дополнительным подтверждением обоснованности данного отнесения является 2D ЯМР эксперимент

HMBC <sup>15</sup>N–<sup>1</sup>H. В полученном спектре кроме кросс-пиков сигналов атомов азота тетразольного цикла (–161.6, –48.4, +17.6 м. д.) с сигналом атома водорода тетразола (9.61 м. д.) присутствует кросс-пик атома азота N-1 пиразольного цикла с химическим сдвигом –111 м. д., характерным для *N*-нитропиразолов,<sup>46,47</sup> с сигналом атомов водорода группы CH<sub>3</sub> (2.68 м. д.) с *J* ~ 2.5 Гц, что однозначно доказывает строение соединения **5n**.

Строение соединений **5a,k** – незамещенных *N*-нитропроизводных 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразола и 1-(1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-тетразола – установлено также методом рентгено-структурного анализа (рис. 1). Ниже для обсуждения используются данные низкотемпературного эксперимента как более точные. Обе молекулы имеют плоское строение и характеризуются относительно высокими значениями плотности кристаллической упаковки (файл сопроводительной информации, табл. 1S). В структурах обоих соединений лишь один из трех атомов водорода участвует в относительно прочной водородной связи. В соединении **5a** образуется более прочная связь C(1)–H(1)···N(6) (*x* + 1, *y* + 1, *z*) (C···N 3.289(4) Å, H···N 2.20(4) Å, <CHN 176(3)°), в соединении **5k** – более слабая связь C(4)–H(4)···N(5) (*x* + 0.5, *y*, 1.5 – *z*) (C···N 3.3816(11) Å, H···N 2.314(15) Å, <CHN 166.0(11)°) (при расчете параметров водородных связей расстояние C–H взято равным 1.09 Å). Помимо отмеченных водородных связей, кристаллические структуры стабилизированы множеством укороченных контактов N···O и O···π, часто наблюдаемых в нитропроизводных гетероциклических соединений.<sup>48–51</sup>

Интересно также отметить, что упаковка соединения **5k**, где реализуется более слабая водородная связь,



**Рисунок 1.** Молекулярные структуры соединений **5a** (вверху) и **5k** (внизу) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

оказывается более плотной чем у соединения **5a**. Данные РСА при комнатной температуре показывают, что уменьшение плотности составляет 3.3% для обоих соединений, что согласуется с результатами ранее проведенных нами многотемпературных РСА нитро-соединений,<sup>52–54</sup> согласно которым уменьшение плотности при переходе от 100 к 298 К лежит в относительно узком диапазоне 3–4%.

Таким образом, на основе взаимодействия 3(5)- и 4-аминопиразолов с разным сочетанием заместителей с ортоэфирами разработан общий метод синтеза *N*-замещенных 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)- и 1-(1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-тетразолов. На примере бромирования, хлорирования и иодирования по положению 4 показана возможность дополнительной функционализации 1-(пиразол-3(5)-ил)тетразолов. Установлены закономерности *N*-нитрования представительного ряда 1-пиразолил-1*H*-тетразолов в зависимости от их структуры, а также способа генерации и химической природы ацилнитратов. В результате получен широкий круг 1-(*N*-нитропиразолил)-1*H*-тетразолов – нового типа гетероядерных *N*-нитропиразолов, представляющих интерес в качестве потенциальных гибридных доноров NO.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker ALPHA в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>14</sup>N зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300, 75 и 21 МГц соответственно) в DMSO-*d*<sub>6</sub> (если не оговорено особо) при 299 К. Химические сдвиги для ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C приведены относительно TMS, для ядер <sup>14</sup>N – относительно MeNO<sub>2</sub>. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MATINCOS 50 (прямой ввод, ионизация ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer Series II 2400. Температуры плавления определены по Кофлеру на столике Voetius (скорость нагрева 4°/мин) и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах MerckSilicagel 60 F<sub>254</sub>. Аминопиразолы **1** предоставлены фирмой Crea-Chim.

**Получение 1-замещенных пиразолилтетразолов 2a–d, 3a, 4a–c** (общая методика). Смесь 0.01 моль соответствующего аминопиразола **1**, 0.78 г (0.012 моль) NaN<sub>3</sub>, 1.60 мл (0.015 моль) триэтилортоформиата или 1.74 мл (0.015 моль) триэтилортоацетата в 10 мл ледяной MeCO<sub>2</sub>H перемешивают при 90 °С в течение 3–4 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 50 мл ледяной воды. В случае соединений **2a–c**, **4b** фильтруют выпавший осадок, промывают водой, кристаллизуют из EtOH. В случае соединений **2d**, **3a**, **4a,c** водный слой экстрагируют этилацетатом (3 × 15 мл), органический слой сушат над безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют при пониженном давлении, твердый остаток кристаллизуют из EtOH.

**1-(1*H*-Пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (2a)**. Выход 81%, белые ромбовидные кристаллы, т. пл. 177–179 °С (EtOH) (т. пл. 177–180 °С<sup>33</sup>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3243

(ср), 3139 (с), 3118 (ср), 2986 (сл), 2907 (сл), 1550 (с), 1473 (ср), 1448 (ср), 1289 (сл), 1246 (ср), 1208 (сл), 1127 (сл), 1097 (с), 970 (ср), 877 (ср), 790 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 6.79 (1H, с, H-4); 8.05 (1H, с, H-5); 9.98 (1H, с, H тетразол); 13.47 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO),  $\delta$ , м. д.: 6.79 (1H, с, H-4); 8.11 (1H, с, H-5); 9.62 (1H, с, H тетразол); 12.71 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 97.8 (C-4); 131.6 (C-5); 142.2 (C тетразол); 142.8 (C-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO),  $\delta$ , м. д.: 98.1 (C-4); 131.6 (C-5); 142.2 (C тетразол); 144.3 (C-3). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 108 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (50), 79 (25), 53 (100). Найдено, %: C 35.38; H 3.00; N 60.87. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 35.30; H 2.96; N 61.74.

#### **1-(4-Нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (2b)**

Выход 55%, светло-канареечные пластинчатые кристаллы, т. пл. 208–209 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3202 (сл), 3156 (с), 3104 (ср), 1568 (с), 1505 (с), 1458 (ср), 1402 (с), 1348 (ср), 1280 (ср), 1211 (ср), 1148 (ср), 1092 (ср), 1004 (сл), 824 (ср), 782 (сл), 756 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 9.25 (1H, с, H-5); 10.05 (1H, с, H тетразол); 14.80 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 128.0 (C-4); 132.5 (C-5); 135.6 (C-3); 145.4 (C тетразол). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N,  $\delta$ , м. д.: –22.65 (C–NO<sub>2</sub>). Найдено,  $m/z$ : 182.0419 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 182.0421. Найдено, %: C 26.58; H 1.69; N 54.33. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 26.53; H 1.67; N 54.14.

#### **1-(4-Этоксикарбонил-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (2c)**

Выход 81%, т. пл. 166–168 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3298 (оч. с), 3135 (ср), 2993 (сл), 1718 (с), 1541 (с), 1470 (сл), 1407 (сл), 1371 (сл), 1314 (с), 1239 (сл), 1194 (ср), 1169 (ср), 1123 (ср), 1096 (ср), 1035 (ср), 802 (сл), 773 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.11 (3H, т,  $J = 7.2$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.12 (2H, к,  $J = 7.2$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 8.69 (1H, с, H-5); 9.92 (1H, с, H тетразол); 14.23 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 13.8 (Me); 60.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 107.9 (C-4); 135.3 (C-5); 141.3 (C-3); 145.3 (C тетразол); 160.6 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 163 [M–OEt]<sup>+</sup> (5), 152 (7), 134 (100). Найдено, %: C 40.49; H 3.80; N 40.37. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 40.39; H 3.87; N 40.37.

#### **1-(5(3)-Трифторметил-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (2d)**

Выход 65%, т. пл. 158–160 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3202 (сл), 3166 (сл), 3125 (сл), 3015 (сл), 2900 (сл), 1549 (ср), 1467 (сл), 1437 (сл), 1330 (ср), 1275 (ср), 1187 (с), 1140 (с), 1126 (ср), 1108 (ср), 1028 (ср), 895 (сл), 824 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.45 (1H, с, H-4); 10.06 (1H, с, H тетразол); 15.12 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 99.8 (C-4); 119.7 (к,  $^1J_{\text{CF}} = 269.0$ , CF<sub>3</sub>); 135.3 (к,  $^2J_{\text{CF}} = 40.0$ , C-5); 142.9 (C-3); 142.9 (C тетразол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 203 [M–H]<sup>+</sup> (5), 176 (100), 128 (60), 101 (98). Найдено, %: C 29.37; H 1.35; N 40.88. C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 29.42; H 1.48; N 41.17.

#### **5-Метил-1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (3a)**

Выход 67%, т. пл. 165–167 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3176 (с), 3155 (с), 2999 (ср), 2969 (ср), 2926 (ср), 2855 (ср), 1540 (оч. с), 1499 (ср), 1374 (с), 1294 (ср), 1214 (сл), 1121 (сл), 1093 (сл), 1046 (сл), 1013 (сл), 992 (сл), 955 (ср), 920 (сл), 810 (ср), 775 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.68 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.73 (1H, с, H-4); 8.04 (1H, с, H-5); 13.60 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 9.6

(CH<sub>3</sub>); 99.40 (C-4); 131.4 (C-5); 142.8 (C-3); 151.9 (C тетразол). Найдено, *m/z*: 151.0728 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, *m/z*: 151.0727. Найдено, *m/z*: 173.0546 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NaN<sub>6</sub>. Вычислено, *m/z*: 173.0546. Найдено, *m/z*: 189.0288 [M+K]<sup>+</sup>. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>KN<sub>6</sub>. Вычислено, *m/z*: 189.0286. Найдено, %: C 39.90; H 3.92; N 55.19. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 40.00; H 4.03; N 55.97.

**1-(1H-Пиразол-4-ил)-1H-тетразол (4a).** Выход 72%, т. пл. 178–179 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3165 (с), 3125 (с), 3017 (с), 2952 (с), 2884 (с), 2687 (ср), 2479 (сл), 1604 (сл), 1540 (ср), 1469 (ср), 1393 (сл), 1372 (ср), 1264 (сл), 1228 (ср), 1183 (ср), 1154 (ср), 1113 (сл), 1095 (ср), 1045 (ср), 970 (сл), 944 (с), 868 (ср), 803 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.25 (2H, уш. с, H-3,5); 9.81 (1H, с, H тетразол); 13.53 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 117.4 (C-4); 127.8 (C3,5); 143.1 (C тетразол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 135 [M–H]<sup>+</sup> (5), 108 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (11), 81 (100), 54 (84). Найдено, %: C 35.38; H 2.84; N 61.84. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 35.30; H 2.96; N 61.74.

**1-(3(5)-Этоксикарбонил-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (4b).** Выход 70%, т. пл. 181–183 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3245 (оч. с), 3129 (с), 2989 (сл), 1720 (оч. с), 1590 (сл), 1508 (сл), 1450 (ср), 1381 (ср), 1291 (с), 1244 (ср), 1184 (ср), 1117 (сл), 1092 (ср), 1025 (ср), 991 (сл), 845 (ср), 786 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.11 (3H, т, *J* = 7.2, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.18 (2H, к, *J* = 7.2, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 8.52 (1H, с, H-3(5)); 9.75 (1H, с, H тетразол); 14.34 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 13.7 (Me); 60.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 117.3 (C-4); 130.0 (уш. с, C-3,5); 145.7 (уш. с, C тетразол); 159.68 (уш. с, CO). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 209 [M+H]<sup>+</sup> (3), 180 [M–Et+H]<sup>+</sup> (6), 152 (20), 134 (100). Найдено, %: C 40.38; H 4.04; N 40.32. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 40.39; H 3.87; N 40.37.

**1-(3(5)-Метил-5(3)-трифторметил-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (4c).** Выход 69%, т. пл. 141–143 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3236 (ср), 3200 (ср), 3132 (ср), 3033 (ср), 2924 (сл), 1617 (сл), 1552 (сл), 1493 (ср), 1405 (сл), 1312 (сл), 1253 (с), 1183 (с), 1125 (с), 1088 (ср), 1042 (сл), 979 (с), 952 (сл), 791 (сл), 709 (сл). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.27 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 9.88 (1H, с, H тетразол); 14.29 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.63 (CH<sub>3</sub>); 111.7 (C-4); 121.0 (к, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 209.0, CF<sub>3</sub>); 136.1 (к, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.0, C-5); 139.6 (C-3); 146.1 (C тетразол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 219 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 33.29; H 2.29; N 38.46. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 33.04; H 2.31; N 38.53.

**Получение (4-бромпиразолил)тетразолов 2e, 3b** (общая методика). К 0.01 моль пиразолилтетразола **2a** или **3a** в 20 мл ледяной MeCO<sub>2</sub>H приливают 0.52 мл (0.01 моль) Br<sub>2</sub>. Перемешивают при 20–25 °С 20 ч, выливают в 50 мл ледяной воды, нейтрализуют 10% раствором NaOH до pH 5–6. Экстрагируют этилацетатом (3 × 20 мл), сушат над безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют при пониженном давлении, твердый остаток кристаллизуют из EtOH.

**1-(4-Бром-1H-пиразол-3(5)-ил)-1H-тетразол (2e).** Выход 75%, т. пл. 167–168 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3312 (оч. с), 3148 (с), 2987 (сл), 2942 (сл), 1546 (с), 1524 (сл), 1445 (сл), 1389 (сл), 1252 (сл), 1203 (сл), 1170 (сл), 1131 (ср), 1089 (с), 1010 (сл), 978 (с), 874 (сл), 754 (ср), 610 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.35 (1H, с, H-5); 10.01 (1H, с, H тетразол); 13.98 (1H, уш. с, NH). Спектр

ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 88.5 (C-4); 133.6 (C-5); 141.5 (C-3); 145.2 (C тетразол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 216 [M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup> (5), 214 [M(<sup>79</sup>Br)]<sup>+</sup> (5), 186 (100), 188 (100). Найдено, %: C 22.39; H 1.27; N 38.83. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>BrN<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 22.34; H 1.41; N 39.09.

**1-(4-Бром-1H-пиразол-3(5)-ил)-5-метил-1H-тетразол (3b).** Выход 65%, т. пл. 166–168 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3239 (оч. с), 3149 (ср), 1550 (с), 1517 (с), 1449 (сл), 1367 (ср), 1288 (сл), 1220 (с), 1137 (ср), 1110 (ср), 1076 (ср), 980 (ср), 851 (сл), 808 (с), 623 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.54 (3H, с, Me); 8.39 (1H, с, H-5); 14.08 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 8.6 (Me); 88.7 (C4); 132.5 (C-5); 140.0 (C-3), 153.4 (C тетразол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 231 [M(<sup>81</sup>Br)+H]<sup>+</sup> (5), 229 [M(<sup>79</sup>Br)+H]<sup>+</sup> (5), 200 (100), 202 (100). Найдено, %: C 26.14; H 2.04; N 36.50. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 26.22; H 2.20; N 36.69.

**1-(4-Хлор-1H-пиразол-3(5)-ил)-1H-тетразол (2f).** К раствору 1.15 г (8.46 ммоль) соединения **2a** в 200 мл дихлорэтана при 70 °С порциями добавляют 1.62 г (12 ммоль) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, кипятят в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, промывают водой (2 × 30 мл). Органический слой сушат над безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют при пониженном давлении, твердый остаток кристаллизуют из смеси EtOH–H<sub>2</sub>O, 1:1. Выход 1.26 г (74%), т. пл. 148–150 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3319 (с), 3145 (с), 3132 (с), 3076 (ср), 3003 (ср), 2949 (ср), 1552 (с), 1536 (ср), 1447 (сл), 1388 (сл), 1269 (сл), 1172 (ср), 1142 (ср), 1089 (с), 1075 (ср), 987 (с), 941 (сл), 874 (ср), 820 (ср), 7475 (ср), 665 (ср), 609 (ср), 479 (ср). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.35 (1H, с, H-5); 10.05 (1H, с, H тетразол); 14.00 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 102.7 (C-4); 130.4 (C-5); 138.7 (C-3), 144.1 (C тетразол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 144 [M(<sup>37</sup>Cl)–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (10), 142 [M(<sup>35</sup>Cl)–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (31), 88 (36), 52 (100). Найдено, %: C 27.03; H 2.44; N 46.81. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClN<sub>6</sub>·0.5H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 26.75; H 2.25; N 46.80.

**1-(4-Иод-1H-пиразол-3(5)-ил)-1H-тетразол (2g).** К раствору 2.06 г (11 ммоль) NaI·2H<sub>2</sub>O и 5.39 г (39 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 65 мл H<sub>2</sub>O добавляют раствор 1.36 г (10 ммоль) соединения **2a** в 15 мл EtOH. К смеси добавляют 3.84 г (15 ммоль) кристаллического иода. Перемешивают при 20–25 °С в течение 1.5 ч. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе, кристаллизуют из смеси EtOH–H<sub>2</sub>O, 1:1. Выход 1.62 г (62%), т. пл. 162–164 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3298 (оч. с), 3139 (ср), 3124 (ср), 1535 (ср), 1463 (сл), 1380 (сл), 1271 (сл), 1189 (сл), 1122 (ср), 1094 (ср), 970 (с), 943 (ср), 860 (сл). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 8.16 (1H, с, H-5); 9.91 (1H, с, H тетразол); 13.95 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 54.3 (C-4); 137.3 (C-5); 143.9 (C-3); 144.2 (C тетразол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 262 [M]<sup>+</sup> (15), 234 (100), 127 (90). Найдено, %: C 16.45; H 2.09; N 28.13. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>IN<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 16.12; H 2.37; N 28.20.

**Получение карбоновых кислот 2h, 4d** (общая методика). К раствору 0.85 г (21 ммоль) NaOH в 40 мл H<sub>2</sub>O добавляют 9.60 ммоль этилового эфира **2c** или **4b** соответственно. Выдерживают при 50 °С в течение 2 ч, охлаждают до 20–25 °С, подкисляют конц. HCl до pH 1. Выпавший осадок фильтруют, промывают ледяной водой, сушат над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**1-(4-Карбокси-1H-пиразол-3(5)-ил)-1H-тетразол (2h).** Выход 86%, т. пл. > 360 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3238 (ср), 3148 (с), 2914 (сл), 2825 (ср), 2577 (сл), 2535 (сл), 1721 (с), 1704 (с), 1554 (с), 1475 (ср), 1420 (ср), 1406 (с), 1321 (с), 1197 (сл), 1164 (ср), 1127 (с), 1080 (ср), 997 (сл), 949 (сл), 882 (сл), 773 (с), 743 (с), 596 (ср). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.59 (1H, с, Н-5); 9.89 (1H, с, Н тетразол); 13.05 (1H, уш. с) и 14.08 (1H, уш. с, NH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 108.7 (С-4); 135.4 (С-5); 141.6 (С-3); 145.5 (С тетразол); 162.3 (СО). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 136  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$  (12), 134  $[\text{M}-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}]^+$  (27), 109 (8), 78 (30), 52 (100). Найдено, %: С 33.17; Н 2.13; N 46.74.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 33.34; Н 2.24; N 46.66.

**1-(3(5)-Карбокси-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (4d).** Выход 93%, т. пл. 230–233 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3157 (ср), 3145 (ср), 2433 (сл), 1706 (с), 1491 (ср), 1361 (ср), 1317 (с), 1292 (с), 1154 (с), 1091 (с), 1087 (сл), 997 (ср), 969 (сл), 835 (сл), 760 (ср), 632 (сл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.42 (1H, уш. с, Н-3(5)); 9.78 (1H, с, Н тетразол); 14.10 (1H, уш. с, NH или  $\text{CO}_2\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 117.0 (С-4); 131.0 (уш. с, С-3,5); 145.6 (С тетразол); 160.9 (СО). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 182  $[\text{M}+2\text{H}]^+$  (4), 152 (13), 134  $[\text{M}-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}]^+$  (100), 125 (28), 78 (42), 53 (85). Найдено, %: С 33.06; Н 1.98; N 46.41.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 33.34; Н 2.24; N 46.66.

**1-(1-Нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5a).** I. При 5–10 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **2a** в 1.5 мл  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  по каплям добавляют 0.17 мл (4 ммоль)  $\text{HNO}_3$  ( $\rho$  1.50  $\text{г}/\text{см}^3$ ) и 0.38 мл (4 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$ . Через 2 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь выливают в 15 мл ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают холодной водой. Фильтрат экстрагируют хлористым метиленом (3  $\times$  5 мл), органический слой сушат над безв.  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из  $\text{CHCl}_3$ . Выход 0.170 г (94%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 152–154 °С (с разл.,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3160 (сл), 3147 (ср), 3099 (с), 1616 (с), 1561 (с), 1519 (с), 1417 (сл), 1304 (с), 1286 (с), 1238 (с), 1110 (ср), 1091 (ср), 1054 (сл), 1006 (ср), 954 (ср), 826 (ср), 790 (ср). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 182  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (15), 135  $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$  (9), 108 (10), 79 (82), 52 (100). Найдено, %: С 26.53; Н 1.61; N 54.21.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

II. При 5–10 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **2a** в 1.5 мл  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  по каплям добавляют 0.17 мл (4 ммоль)  $\text{HNO}_3$  ( $\rho$  1.50  $\text{г}/\text{см}^3$ ) и 0.56 мл (4 ммоль)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Через 2 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь обрабатывают аналогично методу I. Выход 0.154 г (85%).

III. При 5–10 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **2a** в 1.5 мл ледяной уксусной кислоты по каплям добавляют 0.17 мл (4 ммоль)  $\text{HNO}_3$  ( $\rho$  1.50  $\text{г}/\text{см}^3$ ) и 0.38 мл (4 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$ . Через 2 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь обрабатывают аналогично методу I. Выход 0.163 г (90%).

IV. При 20–25 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **2a** в 3 мл  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  добавляют 0.32 г (4 ммоль)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , затем по каплям добавляют 0.56 мл (4 ммоль)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Через 6 ч перемешивания при

этой температуре реакционную смесь обрабатывают аналогично методу I. Выход 0.134 г (74%).

V. При 20–25 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **2a** в 1.41 мл (15 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$  добавляют 0.242 г (1 ммоль)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Через 20 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь обрабатывают аналогично методу I. Выход 0.139 г (77%).

VI. При 20–25 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **2a** в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляют 0.32 г (4 ммоль)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , затем по каплям добавляют 0.56 мл (4 ммоль)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Через 6 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь обрабатывают аналогично методу I. Выход 0.138 г (76%).

**N-Нитропроизводные 1-(пиразолил)тетразолов 5b–п** получают по описанным выше методам I и II. Как правило, белые порошки. Выходы, спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  приведены в табл. 2.

**1-(1,4-Динитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5b).** Т. пл. 115–116 °С (с разл.,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3152 (сл), 3067 (сл), 1677 (с), 1668 (с), 1577 (с), 1517 (с), 1398 (сл), 1348 (ср), 1284 (с), 1245 (с), 1175 (с), 1074 (с), 997 (ср), 826 (с), 810 (с), 750 (ср). Найдено,  $m/z$ : 249.0091  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{NaO}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 249.0091. Найдено, %: С 20.95; Н 0.49; N 48.90.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 21.25; Н 0.89; N 49.56.

**1-(4-Этоксикарбонил-1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5c).** Т. пл. 95–96 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3157 (ср), 3114 (с), 1738 (с), 1651 (с), 1558 (с), 1546 (с), 1451 (ср), 1395 (сл), 1372 (ср), 1372 (ср), 1287 (с), 1263 (с), 1229 (с), 1176 (ср), 1144 (с), 1091 (с), 1075 (с), 1045 (с), 1017 (сл), 1006 (ср), 858 (сл), 840 (ср), 818 (с), 769 (с), 737 (ср). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 208  $[\text{M}-\text{OEt}]^+$  (7), 151 (32), 134  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}-\text{NO}_2]^+$  (20), 123 (57), 79 (51), 53 (100). Найдено, %: С 33.10; Н 2.58; N 38.23.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 33.21; Н 2.79; N 38.73.

**1-(1-Нитро-5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5d).** Светло-желтые кристаллы, т. пл. 100–102 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3201 (ср), 3154 (с), 3125 (с), 3069 (ср), 3034 (ср), 2974 (ср), 2900 (с), 2812 (ср), 1654 (с), 1587 (ср), 1548 (с), 1486 (сл), 1467 (ср), 1437 (ср), 1385 (с), 1322 (с), 1292 (с), 1275 (с), 1252 (с), 1187 (с), 1163 (с), 1141 (с), 1100 (ср), 1079 (ср), 1029 (с), 1002 (ср), 978 (ср), 965 (сл), 955 (ср), 939 (сл), 894 (сл), 827 (с), 747 (ср), 714 (сл), 662 (ср), 501 (сл), 475 (сл). Найдено, %: С 23.62; Н 1.15; N 38.11.  $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 23.27; Н 1.17; N 37.99.

**1-(4-Бром-1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5e).** Т. пл. 145–146 °С (с разл.,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3154 (с), 3114 (сл), 1639 (с), 1548 (с), 1476 (сл), 1398 (сл), 1362 (сл), 1289 (с), 1272 (с), 1234 (с), 1169 (сл), 1152 (ср), 1083 (с), 1019 (с), 978 (с), 969 (ср), 953 (сл), 871 (сл), 830 (с), 813 (с), 732 (ср), 687 (сл), 661 (ср), 617 (сл). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 261  $[\text{M}^{(81)\text{Br}}]^+$  (3), 259  $[\text{M}^{(79)\text{Br}}]^+$  (3), 215  $[\text{M}^{(81)\text{Br}}-\text{NO}_2]^+$  (9), 213  $[\text{M}^{(79)\text{Br}}-\text{NO}_2]^+$  (9), 157 (46), 159 (46), 130 (48), 132 (48), 119 (13), 121 (13), 106 (20), 108 (20), 78 (33), 51 (100), 53 (100). Найдено, %: С 18.52; Н 0.58; N 37.59.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{BrN}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 18.48; Н 0.78; N 37.71.

**1-(1-Нитро-4-хлор-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5f).** Т. пл. 127–129 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3153 (с), 1644 (с), 1556 (с), 1528 (ср), 1399 (ср), 1371 (сл),

1291 (с), 1275 (с), 1237 (с), 1170 (сл), 1161 (сп), 1081 (с), 1027 (с), 987 (с), 974 (сп), 948 (сл), 871 (сл), 833 (с), 812 (с), 732 (сп), 688 (сл), 664 (сп), 621 (сл). Найдено,  $m/z$ : 218.0011  $[M(^{37}\text{Cl})+H]^+$ , 216.0039  $[M(^{35}\text{Cl})+H]^+$ .  $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClN}_7\text{O}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 218.0002, 216.0031. Найдено, %: С 22.24; Н 0.78; N 45.32.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClN}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 22.29; Н 0.94; N 45.49.

**1-(4-Иод-1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5g).** Т. пл. 129–130 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3148 (с), 1631 (с), 1538 (с), 1444 (сл), 1392 (сп), 1352 (сл), 1283 (с), 1268 (с), 1229 (с), 1143 (сл), 1083 (с), 1074 (с), 1015 (сп), 973 (сп), 964 (с), 948, 869 (сл), 826 (с), 813 (с), 729 (сп), 689 (сл), 661 (сл), 616 (сл). Найдено,  $m/z$ : 307.9394  $[M+H]^+$ .  $\text{C}_4\text{H}_3\text{IN}_7\text{O}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 307.9398 Найдено,  $m/z$ : 329.9205  $[M+Na]^+$ .  $\text{C}_4\text{H}_2\text{INa}_7\text{O}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 329.9207. Найдено,  $m/z$ : 345.8940  $[M+K]^+$ .  $\text{C}_4\text{H}_2\text{IKN}_7\text{O}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 345.8946. Найдено, %: С 15.70; Н 0.48; N 31.80.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{IN}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 15.65; Н 0.66; N 31.94.

**1-(4-Карбокси-1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5h).** Т. пл. 85–87 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3497 (с), 3339 (сп), 3175 (с), 3146 (с), 2510 (сп), 1732 (с), 1653 (с), 1567 (с), 1521 (с), 1466 (сп), 1409 (сл), 1383 (сл), 1300 (с), 1277 (с), 1237 (с), 1185 (с), 1162 (с), 1070 (с), 1017 (сп), 997 (с), 983 (с), 952 (с), 878 (сп), 857 (сл), 822 (с), 764 (с), 736 (сп), 503 (сп). Найдено,  $m/z$ : 226.0321  $[M+H]^+$ .  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 226.0319. Найдено, %: С 24.68; Н 2.12; N 40.50.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 24.70; Н 2.07; N 40.33.

**5-Метил-1-(1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (5i).** Т. пл. 116–117 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3120 (сл), 1655 (с), 1547 (с), 1530 (сп), 1437 (сл), 1388 (сл), 1370 (сл), 1291 (с), 1255 (с), 1183 (с), 1104 (сп), 1071 (сп), 1014 (сл), 993 (сп), 982 (сл), 968 (сл), 815 (с), 732 (сл), 712 (сл). Найдено,  $m/z$ : 196.0579  $[M+H]^+$ .  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 196.0577. Найдено, %: С 30.82; Н 2.54; N 50.30.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 30.77; Н 2.58; N 50.24.

**1-(4-Бром-1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-5-метил-1H-тетразол (5j).** Т. пл. 156–158 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3165 (сп), 3147 (сп), 1632 (с), 1555 (с), 1537 (с), 1493 (сп), 1442 (сл), 1415 (сл), 1386 (сл), 1372 (сл), 1321 (сп), 1294 (с), 1267 (с), 1178 (с), 1126 (сп), 1094 (сл), 1084 (сп), 1039 (с), 983 (сп), 963 (сп), 943 (сп), 819 (с), 772 (с), 733 (сл), 705 (сл). Найдено,  $m/z$ : 275.9656  $[M(^{81}\text{Br})+H]^+$ , 273.9679  $[M(^{79}\text{Br})+H]^+$ .  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrN}_7\text{O}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 275.9662, 273.9683. Найдено, %: С 21.94; Н 1.37; N 35.59.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 21.91; Н 1.47; N 35.78.

**1-(1-Нитро-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (5k).** Кремновые пластинчатые кристаллы, т. пл. 117–119 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3131 (сл), 3114 (с), 1631 (с), 1475 (сп), 1347 (сп), 1296 (с), 1264 (с), 1233(с), 1202 (сп), 1115 (с), 1054 (с), 953 (сп), 934 (сп), 817 (с), 737 (сл), 640 (сп). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 182  $[M+H]^+$  (5), 135  $[M-\text{NO}_2]^+$  (15), 129 (29), 107 (45), 80 (18), 53 (100). Найдено, %: С 26.55; Н 1.58; N 54.31.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

**1-(3-Этоксикарбонил-1-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (5l).** Т. пл. 181–182 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3159 (сл), 3149 (сп), 1735 (с), 1648 (с), 1456 (сл),

1303 (с), 1229 (с), 1176 (с), 1094 (с), 1072 (с), 1028 (сп), 1017 (сл), 979 (сп), 821 (с), 739 (сп), 655 (сп). Найдено,  $m/z$ : 254.0636  $[M+H]^+$ .  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 254.0632. Найдено, %: С 33.03; Н 2.53; N 38.41.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 33.21; Н 2.79; N 38.73.

**1-(3-Карбокси-1-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (5m).** Т. пл. 180–181 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3479 (с), 3339 (сп), 3150 (с), 3146 (с), 2377 (сп), 2197 (сл), 1931 (сп), 1701 (с), 1655 (с), 1598 (сл), 1514 (сп), 1467 (сп), 1416 (сл), 1385 (сп), 1309 (с), 1287 (с), 1230 (с), 1169 (с), 1097 (с), 1072 (с), 1025 (сп), 996 (сп), 987 (с), 959 (сл), 887 (сп), 833 (с), 820 (с), 773 (сп), 735 (сп), 657 (сп), 632 (сп), 547 (сл). Найдено,  $m/z$ : 226.0327  $[M+H]^+$ .  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 226.0319. Найдено, %: С 26.45; Н 1.21; N 43.79.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 26.68; Н 1.34; N 43.55.

**1-(5-Метил-1-нитро-3-трифторметил-1H-пиразол-4-ил)-1H-тетразол (5n).** Т. пл. 138–139 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3122 (сл), 1659 (с), 1534 (сл), 1404 (сл), 1290 (с), 1248 (сл), 1207 (с), 1148 (с), 1105 (сп), 1091 (сп), 1028 (сл), 966 (сп), 844 (сп), 770 (сл). Найдено, %: С 27.40; Н 1.34; N 37.39.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 27.39; Н 1.53; N 37.26.

**Рентгеноструктурный анализ соединений 5a,k** проведен на дифрактометре APEX II CCD (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0.71073 Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование) при 100 и 298 К. Обработка исходных массивов измеренных интенсивностей выполнена по программам SAINT и SADABS, включенных в программный пакет APEX2 фирмы Bruker AXS Inc. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по  $F^2_{\text{hkl}}$ . Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXTL.<sup>55</sup> Основные кристаллоструктурные параметры приведены в табл. 1S (файл сопроводительной информации). Координаты атомов и температурные факторы соединений 5a (100 К, CCDC 1407781; 298 К, CCDC 1407783), 5k (100 К, CCDC 1407782; 298 К, CCDC 1407784) депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Файл сопроводительной информации, содержащий кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений 5a,k, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской государственной программы (проект РНФ 14-50-00126).

#### Список литературы

1. Fustero, S.; Simón-Fuentes, A.; Sanz-Cervera, J. F. *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, *41*, 253.
2. Schmidt, A.; Dreger, A. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1423.
3. Yoon, J.-Y.; Lee, S.; Shin, H. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 657.
4. Schmidt, A.; Dreger, A. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2897.
5. Fustero, S.; Sánchez-Roselló, M.; Barrio, P.; Simón-Fuentes, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6984.
6. Janin, Y. L. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3924.



7. Pizzuti, L.; Barschak, A. G.; Stefanello, F. M.; Farias, M. D.; Lencina, C.; Roesch-Ely, M.; Cunico, W.; Moura, S.; Pereira, C. M. P. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 115.
8. Perez-Fernandez, R.; Goya, P.; Elguero, J. *ARKIVOC* **2014**, (ii), 233.
9. Chauhan, S.; Paliwal, S.; Chauhan, R. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1333.
10. Kumari, S.; Paliwal, S.; Chauhan, R. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1521.
11. Boyer, J. H. *Nitroazoles: The C-Nitro Derivatives of Five-Membered N- and N,O-Heterocycles (Organic Nitro Chemistry Series)*; VCH: Weinheim, 1986.
12. Kanischev, M. I.; Korneeva, N. V.; Shevelev, S. A.; Fainzilberg, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, *24*, 353. [Химия гетероцикл. соединений **1988**, 435.]
13. Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34*, 1071. [Журн. орган. химии **1998**, *34*, 1127.]
14. Zaitsev, A. A.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 589. [Успехи химии **2009**, *78*, 643.]
15. Larina, L.; Lopyrev, V. *Nitroazoles. Synthesis, Structure and Applications*; Springer: New York, 2009.
16. Grigor'ev, N. B.; Levina, V. I.; Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L.; Granik, V. G. *Mendeleev Commun.* **1996**, 11.
17. Grigor'ev, N. B.; Kalinkina, M. I.; Chechekin, G. V.; Nikitin, V. B.; Engalycheva, G. N.; Belushkina, N. N.; Levina, V. I.; Dalinger, I. L.; Mashkovskii, M. D.; Shevelev, S. A.; Litosh, V. A.; Vener, M. V.; Severina, I. S.; Kaminka, M. É.; Arzamastsev, A. P.; Granik, V. G. *Pharm. Chem. J.* **1998**, *32*, 127. [Хим.-фарм. журн. **1998**, *32*(3), 15.]
18. Xuan, B.; Wang, T.; Chiou, G. C. Y.; Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Shevelev, S. A. *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* **2001**, *17*(6), 505.
19. Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X.; Wu, X.; Wen, Z.; Cai, T.; Janczuk, A. J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1091.
20. Ananikov, V. P.; Khokhlova, E. A.; Egorov, M. P.; Sakharov, A. M.; Zlotin, S. G.; Kucherov, A. V.; Kustov, L. M.; Gening, M. L.; Nifantiev, N. E. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 75.
21. Fershtat, L. L.; Epishina, M. A.; Kulikov, A. S.; Struchkova, M. I.; Makhova, N. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 176. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 176.]
22. Fershtat, L.; Ananyev, I.; Makhova, N. N. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 47248.
23. Fershtat, L. L.; Epishina, M. A.; Kulikov, A. S.; Makhova, N. N. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 36.
24. Voronin, A. A.; Zelenov, V. P.; Churakov, A. M.; Strelenko, Yu. A.; Tartakovskiy, V. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, *64*, 475. [Изв. АН, Сер. хим. **2015**, 475.]
25. Smirnov, G. A.; Gordeev, P. B.; Nikitin, S. V.; Luk'yanov, O. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, *63*, 487. [Изв. АН, Сер. хим. **2014**, 487.]
26. Smirnov, G. A.; Gordeev, P. B.; Nikitin, S. V.; Pokhvisneva, G. V.; Ternikova, T. V.; Luk'yanov, O. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, *64*, 1057. [Изв. АН, Сер. хим. **2015**, 1057.]
27. Luk'yanov, O. A.; Pokhvisneva, G. V.; Ternikova, T. V.; Smirnov, G. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, *64*, 1062. [Изв. АН, Сер. хим. **2015**, 1062.]
28. Bastrakov, M. A.; Starosotnikov, A. M.; Kachala, V. V.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 496. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 496.]
29. Шевелев, С. А.; Далингер, И. Л.; Черкасова, Т. И.; Попова, Г. П.; Старосотников, А. М. В сб. докл. "Проблемы энергетических материалов", труды Всероссийской научно-технической конференции "Успехи в специальной химии и химической технологии", Москва, июнь 2005, с. 110.
30. Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Kozeev, A. M.; Averkiev, B. B.; Dalinger, A. I.; Beklemishev, M. K.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 545. [Химия гетероцикл. соедин. **2015**, *51*, 545.]
31. Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R., Ed.; Elsevier: Oxford, 2008, vol. 6, p. 257.
32. Ostrovskii, V. A.; Trifonov, R. E.; Popova, E. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, *61*, 768. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 765.]
33. Reimlinger, H.; King, G. S. D.; Peiren, M. A. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2821.
34. Catalan, J.; Elguero, J. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, *41*, 187.
35. Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Ugrak, B. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1857. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1993**, 1941.]
36. Hüttel, R.; Büchele, F. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1586.
37. Buchanan, J. G.; Smith, D.; Wightman, R. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1267.
38. Dalinger, I. L.; Litosh, V. A.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1149. [Изв. АН, Сер. хим. **1997**, 1198.]
39. Dalinger, I. L.; Cherkasova, T. I.; Popova, G. P.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Shevelev, S. A.; Kanishchev, M. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 410. [Изв. АН, Сер. хим. **2009**, 404.]
40. Kurpet, M. K.; Dąbrowska, A.; Jarosz, M. M.; Kajewska-Kania, K.; Kuźnik, N.; Suwiński, J. W. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1517.
41. Zhou, J.; Yang, M.; Schneller, S. W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8233.
42. He, C.; Zhang, J.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 7503.
43. Peat, A. J.; Townsend, C.; McKay, M. C.; Garrido, D.; Terry, C. M.; Wilson, J. L. R.; Thomson, S. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 813.
44. Baraldi, P. G.; Garuti, L.; Roberti, M. *Synthesis* **1994**, 1437.
45. Berbee, R. P. M.; Habraken, C. L. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 559.
46. Ugrak, B. I.; Bogdanov, V. S.; Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1555. [Изв. АН, Сер. хим. **1993**, 1619.]
47. Shevelev, S. A.; Ugrak, B. I.; Bogdanov, V. S.; Dalinger, I. L. *Mendeleev Commun.* **1993**, *3*, 109.
48. Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Suponitsky, K. Yu. *Mendeleev Commun.* **2006**, *16*, 264.
49. Göbel, M.; Klapötke, T. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 347.
50. Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Y. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 394.
51. Palysaeva, N. V.; Kumpan, K. P.; Struchkova, M. I.; Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Aleksandrova, N. S.; Chernyshev, V. M.; Pyreu, D. F.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 406.
52. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Suponitsky, K. Y.; Antipin, M. Y.; Tartakovskiy, V. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 249.
53. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Tartakovskiy, V. A.; Suponitsky, K. Yu. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 12446.
54. Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Bragin, A. A.; Monogarov, K. A.; Sinditskii, V. P.; Sheremetev, A. B. *Chem.–Asian J.* **2015**, *10*, 1987.
55. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.