

N-[2,2-Бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]пиразолы

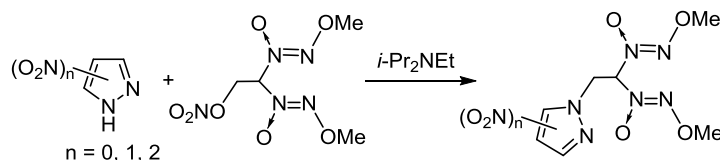
Игорь Н. Зюзин^{1*}, Кирилл Ю. Супоницкий², Игорь Л. Далингер³

¹ Институт проблем химической физики РАН,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия
e-mail: zuzin@icp.ac.ru

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

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: dalinger@ioc.ac.ru

Поступило 21.02.2017
Принято 7.04.2017



Реакцией нитрата 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этанола с пиразолом, 3-нитропиразолом, 4-нитропиразолом и 3,4-динитропиразолом получены соответствующие *N*-[2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]пиразолы. В случае 3-нитропиразола образуется только 3-нитроизомер, тогда как алкилирование 3,4-динитропиразола приводит к трудноразделимой смеси 3,4- и 4,5-динитроизомеров в соотношении 7:1. Полученные пиразолы охарактеризованы спектрами ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N. Выполнено рентгеноструктурное исследование синтезированных 3-NO₂-, 4-NO₂- и 3,4-(NO₂)₂-производных.

Ключевые слова: алкокси-*NNO*-азоксисоединения, 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильная группа, 3,4-динитропиразол, 3-нитропиразол, 4-нитропиразол, пиразол, региоселективность, рентгеноструктурное исследование, спектроскопия ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N.

В последние годы резко вырос интерес к пиразолам как основе энергоемких материалов (ЭМ). Это связано главным образом с развитием химии полинитропроизводных пиразола.^{1–3} Многие нитропиразолы предложены в качестве потенциальных компонентов ЭМ, преимущественно взрывчатых веществ (ВВ). С увеличением числа нитрогрупп в пиразольном цикле улучшаются энергетические характеристики соединения. Однако в случае *N*-незамещенных нитропиразолов одновременно увеличивается их NH-кислотность вплоть до значения рK_a 0.05 для 3,4,5-тринитропиразола.⁴ Это осложняет, а для некоторых типов ЭМ исключает практическое применение таких соединений.

В связи с этим одним из направлений дизайна энергоемких соединений является синтез полинитропиразолов, содержащих заместитель при атоме азота в цикле. В качестве таких заместителей используются как простые алкильные и оксиалкильные группы,^{1,5} так и группы, сочетающие высокую энтальпию образования с высоким содержанием активного кислорода.^{2a,b,6} Для некоторых типов ЭМ (пороха, твердые ракетные топлива и др.) весьма желательно высокое

содержание водорода при сохранении положительной энтальпии образования. Этим условиям соответствует 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильная группа. Содержащие ее соединения принадлежат к относительно малоизвестному классу алкокси-*NNO*-азоксисоединений (АлАз).⁷ АлАз имеют одинаковый с алкилнитраминами элементный состав, но более высокие энтальпии образования.⁸ Более того, термическая и химическая стабильность у АлАз, как правило, более высокая, чем у нитраминов.⁹ Фрагменты с нитраминными группами в последнее время активно используются как заместители при атоме азота в цикле полинитропиразолов при конструировании новых энергоемких соединений.^{6a,b,d}

Существует несколько типов реагентов для введения 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильной группы (рис. 1): 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этилнитрат (**1a**),^{10,11} -ацетат (**1b**),^{10,11} -мезилат (**1c**),^{12–15} и 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этен (**2**).^{12,16} Наиболее эффективен из них этен **2**, однако именно его синтез наиболее сложен. Реакционная способность нитрата **1a** и мезилата **1c** примерно одинакова и существенно выше, чем у ацетата **1b**. Это обусловлено тем, что анионы NO₃[–]

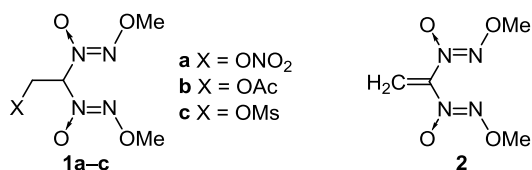
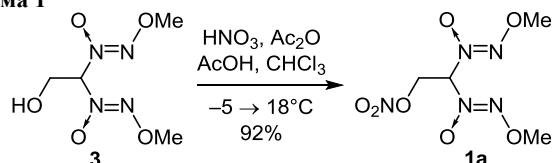


Рисунок 1. Реагенты **1a–c** и **2** для введения 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильной группы.

и MsO^- являются хорошими уходящими группами, что облегчает промежуточное образование этена **2** из нитрата и мезилата (по сравнению с ацетатом **1b**) в присутствии оснований. Так, ранее нами показано, что мезилат **1c** эффективен для бис(метокси-*NNO*-азокси)-этилирования 4*H*,8*H*-бисфурано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина.¹⁵ Однако в качестве реагента для введения *N*-(2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильной группы) пиразольный цикл был выбран нитрат **1a**, поскольку его синтез более прост. Синтез нитрата **1a** был осуществлен по разработанному нами улучшенному методу, выход нитрата нитрата **1a** удалось повысить с 51¹⁰ до 92% (схема 1).

Схема 1



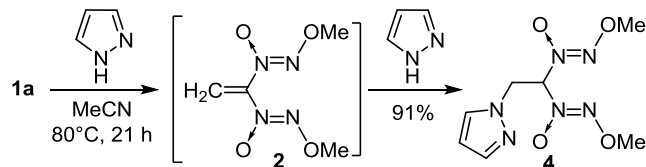
В качестве субстратов для введения 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильной группы в положение 1 были выбраны следующие пиразолы: пиразол, 3- и 4-нитропиразол (3-NP и 4-NP), 3,4- и 3,5-динитропиразол (3,4-DNP и 3,5-DNP) и 3,4,5-тринитропиразол (TNP). В реакциях с пиразолом и симметрично замещенными 4-NP, 3,5-DNP и TNP возможен только один продукт из-за эквивалентности атомов азота, тогда как в реакциях с 3-NP и 3,4-DNP можно было ожидать образования смеси двух изомерных продуктов алкилирования. Следует отметить, что *N*-[2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильные] производные пиразолов не известны. Более того, в литературе описаны лишь единичные примеры азолов (1,2,3-триазолов, тетразолов и 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов)), содержащих окси-*NNO*-азокси-группы.^{15,17,18} *N*-Алкилирование NH-азолов или их *N*-анионов электрофилами широко используется в химии нитроазолов.¹⁹ Эту реакцию использовали и мы для синтеза *N*-[2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]пиразолов.

Так, продукт **4** получен с высоким выходом при реакции нитрата **1a** с пиразолом, взятым в избытке (схема 2). В качестве растворителя для этой реакции был использован MeCN, который обладает более высокой полярностью, чем ранее применявшийся в реакциях мезилата **1c** AcOEt. Более полярный растворитель должен облегчать как промежуточное образование этена **2** под действием пиразола (слабое основание, $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ 2.48),²⁰ так и последующее нуклеофильное присоединение второй молекулы пиразола (слабый

нуклеофил, как функция слабой основности) по двойной связи этого этена.

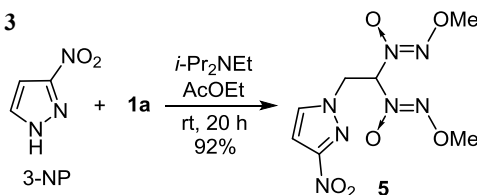
Для образования продукта **4** теоретически возможно два механизма – $S_{\text{N}}2$ -замещение и нуклеофильное отщепление–присоединение. Однако механизм $S_{\text{N}}2$ представляется маловероятным. Так, ранее было показано,¹⁸ что близкие по строению реагенты $(\text{XCH}_2)_2\text{C}(\text{N}(\text{O})=\text{NOMe})_2$, для которых второй механизм невозможен из-за отсутствия атомов β -H, реагируют с NaN_3 в ДМСО только в случае $\text{X} = \text{OTf}$ (TfO^- – исключительно эффективная уходящая группа). Реагенты же с $\text{X} = \text{OMs}$ и ONO_2 в тех же условиях инертны, а в более жестких условиях – осмоляются. В пользу механизма нуклеофильного отщепления–присоединения свидетельствует легкость образования этена **2** в реакции субстратов **1a** и **1c** с основаниями. При этом этен **2** может быть выделен.¹² Иногда этен **2** может быть зафиксирован в реакционных смесях методом ТСХ.¹³ При получении соединения **4** слабоосновный пиразол с успехом выполнил роль реагента и основания, хотя для завершения реакции с высоким выходом потребовалось длительное кипячение (21 ч, схема 2). Подобные реакции без специально добавленного основания ранее наблюдались лишь для гораздо более сильных оснований – диэтиламина¹¹ ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$ 10.93)²¹ и пиридина¹² ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$ 5.20),²¹ то есть диапазон применимости реакции расширен в сторону слабых оснований на три порядка.

Схема 2



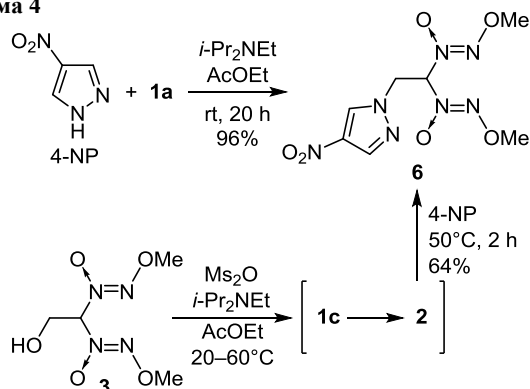
Показано, что в условиях синтеза пиразола **4** неионизированные нитропиразолы с нитратом **1a** не взаимодействуют. Вероятно, это обусловлено тем, что нитропиразолы, являясь крайне слабыми основаниями ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$ $-4 \div -2$),²² не способны, в отличие от пиразола, генерировать из нитрата **1a** этен **2**. Поэтому для алкилирования NH-нитропиразолов ($\text{p}K_{\text{a}} \sim 9$)²² нитратом **1a** требуется основание, которое обеспечило бы как образование *in situ* этена **2**, так и генерацию реакционноспособных анионов нитропиразолов. Для этих целей был использован *i*-Pr₂NEt – сильное основание, не проявляющее нуклеофильных свойств. Как и ожидалось, при реакции 3-NP с нитратом **1a** в присутствии *i*-Pr₂NEt с высоким выходом образуется единственный из двух возможных региоизомеров – пиразол **5** (схема 3).

Схема 3



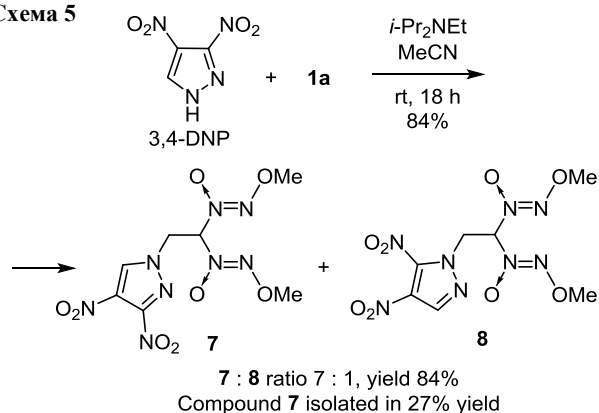
Пиразол **6** получен двумя методами (схема 4). Так, реакция 4-NP с нитратом **1a** в присутствии *i*-Pr₂NEt легко проходит при комнатной температуре, приводя к образованию желаемого продукта **6** с выходом 96%. С другой стороны, общий выход по одnoreакторному методу, включающему три последовательных стадии из 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этанола (**3**) через его мезилат **1c**, оказался ниже (64%). Однако исходный спирт **3** более доступен и гораздо менее опасен по сравнению с нитратом **1a** (согласно нашей оценке по чувствительности к удару нитрат **1a** сопоставим с тетранитратом пентаэритрита).^{6d}

Схема 4

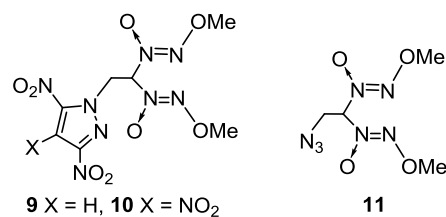


При 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этилировании 3,4-динитропиразола (pK_a 5.48)²⁰ с хорошим выходом (84%) образуется смесь региоизомеров **7** и **8** в соотношении 7:1 (схема 5). Региоизомеры **7** и **8** охарактеризованы в смеси спектроскопией ЯМР ¹H и ¹³C, но их невозможно разделить методом ТСХ. К тому же низкая растворимость смеси пиразолов **7** и **8** в обычных растворителях (EtOH, CHCl₃, AcOEt, PhMe) препятствует их хроматографическому разделению. В результате многократной перекристаллизации из разных растворителей с выходом 27% удалось выделить практически чистый пиразол **7**, но и этот образец содержал примесь 0.3% региоизомера **8**.

Схема 5



В условиях, аналогичных тем, что использовались для синтеза соединений **7** и **8**, пиразол **9**, содержащий две нитрогруппы в положениях 3 и 5, получить не удалось (рис. 2). 3,5-Динитропиразол (3,5-DNP) не

Рисунок 2. Структуры пиразолов **9**, **10** и азида **11**, которые не могут быть получены по схеме 5.

реагирует с этеном **2**, который по данным ТСХ образуется в реакционной смеси из нитрата **1a** или мезилата **1c** под действием *i*-Pr₂NEt. Возможно, это связано с низкой нуклеофильностью аниона 3,5-DNP, обусловленной высокой кислотностью 3,5-DNP (pK_a 3.14).²⁰ 3,4,5-Тринитропиразол (TNP) – еще более сильная кислота (pK_a 0.05)⁴, и, как следствие, его анион еще менее нуклеофилен. Неудивительно, что TNP в условиях синтеза пиразолов **7** и **8** тоже инертен. Также безуспешной оказалась попытка получить пиразол **10** прямым присоединением TNP к этену **2** в MeCN (присоединение по Михаэлю с кислотным катализом). Реакция не идет, хотя ранее было показано, что нитроформ ($pK_a \sim 0$) легко присоединяется к этену **2**.¹⁶ Разную реакционную способность TNP и нитроформа по отношению к этену **2** можно объяснить более высокой нуклеофильностью *S*-анионов, по сравнению с *N*-анионами, при практически одинаковой силе сопряженных кислот ($pK_a \sim 0$ и 0.05).⁴

Пиразолы **4–7** представляют собой бесцветные или светло-желтые кристаллы. Пиразол **5** получен в виде двух полиморфных модификаций, которые плавятся при разных температурах (124 и 148 °C), существенно отличаются по данным ИК спектров, но имеют практически идентичные спектры ЯМР ¹H и элементный состав. Состав и строение пиразолов **4–7** установлены на основании данных элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Кроме того, строение пиразола **5** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹⁵N. Сигналы ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N пиразольного цикла,²³ групп NO₂²³ и N(O)=NOMe^{12–16,18,24} отнесены на основании литературных данных как по химическим сдвигам, так и по КССВ ¹H–¹³C. В спектре ЯМР ¹⁵N пиразола **5**, по сравнению со спектром азида **11**¹⁸ (рис. 2), сигналы фрагмента N(O)= смещены на 1.3 м. д. в сильное поле, а фрагмента =NOMe – на 0.8 м. д. в слабое поле (оба спектра записаны в практически одинаковых условиях).

Строение соединений **5–7** однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Для пиразола **5** изучена высокоплавкая полиморфная модификация, полученная кристаллизацией из толуола. Симметрично независимые части элементарных ячеек соединений **5–7** содержат по одной молекуле, которые имеют сходное строение, за исключением ориентации нитрогрупп (рис. 3–5). В молекулах **5** и **6** нитрогруппа практически копланарна пиразольному циклу, в то время как в молекуле **7** обе нитрогруппы несколько развернуты относительно цикла (углы C(1)–C(2)–N(3)–O(1) и

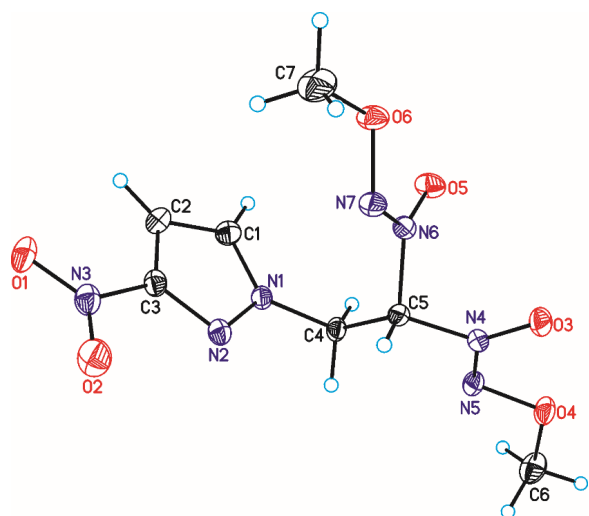


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

$C(2)–C(3)–N(4)–O(3)$ равны $21.1(5)$ и $22.3(6)^\circ$ вследствие стерического отталкивания.

Как и в ранее изученных молекулах алкокси-*NNO*-азоксисоединений,^{12,14,15,25} в молекулах **5–7** фрагменты $CN(O)=NO$ практически плоские и имеют (*Z*)-конфигурацию. Углы между этими плоскостями в 2,2-бис-(метокси-*NNO*-азокси)этильных группах близки к 90° . В кристаллических структурах всех трех производных каждая молекула имеет по 12–13 ближайших соседей как и в большинстве ЭС.^{2b,26} Как и следует ожидать, основной вклад в стабилизацию кристаллических упаковок соединений **5–7** вносят слабые водородные связи $C–H \cdots O$ и невалентные $n \cdots \pi^*$ -контакты, в которых доминирующую роль играют нитрогруппы (табл. 1S–3S в файле сопроводительной информации), что характерно для нитросодержащих соединений.²⁷ Кроме того, в отличие от соединений **6** и **7**, в структуре соединения **5** наблюдаются цепочки укороченных межмолекулярных контактов по группам $–N(O)=NO–$, $N(5) \cdots O(5)$ (2.825 Å) и $N(4) \cdots O(5)$ (2.886 Å). Подобные контакты характерны для каркасных нитрамин, например для 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоворцитана (CL-20) и бимолекулярных кристаллов (БМК) на его основе. В частности, в БМК CL-20 с $MeN(O)=NOMe$ (1:2)²⁸ такие контакты наблюдались как между группами $>NNO_2$ соседних молекул CL-20, так и между группами $–N(O)=NO–$ и $>NNO_2$.

В табл. 1 представлены расчетные энергетические характеристики синтезированных пиразолов **5–7** и пиразола **10**, синтез которого не удался, в сравнении с тринитротолуолом (TNT) и гексогеном (RDX). Пиразолы **5** и **6** по скорости детонации уступают TNT, пиразолы **7** и **10** его превосходят, но уступают гексогену.

В заключение отметим, что нами впервые разработан метод синтеза ранее неизвестных *N*-[2,2-бис-(метокси-*NNO*-азокси)этил]пиразола и *N*-[2,2-бис-(метокси-*NNO*-азокси)этил](ди)нитропиразолов. Метод

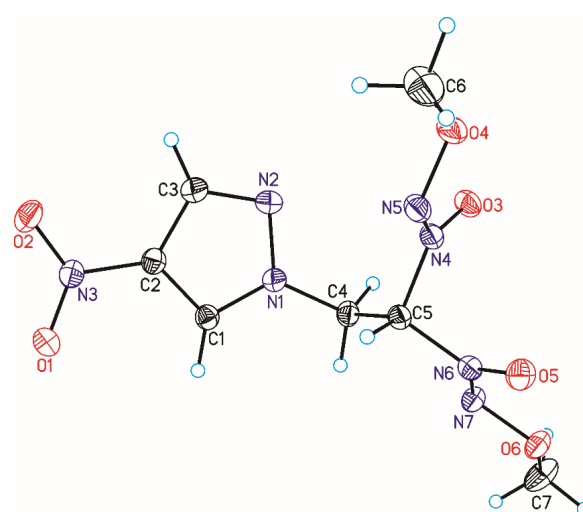


Рисунок 4. Молекулярная структура соединения **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

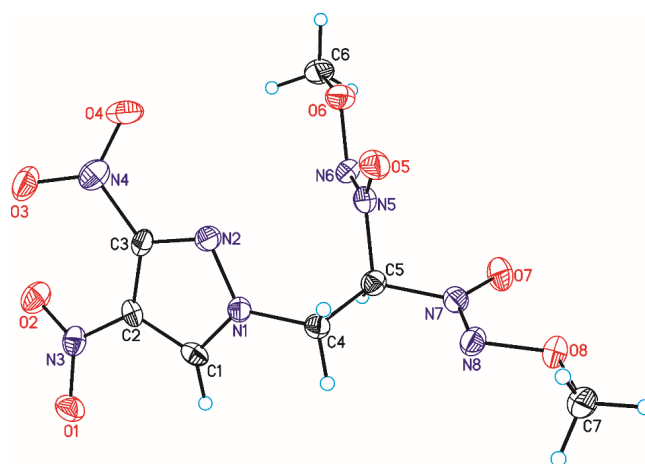


Рисунок 5. Молекулярная структура соединения **7** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таблица 1. Энергетические характеристики *N*-[2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]пиразолов

Соединение	Брутто-формула	Ω_{CO}^*	Содержание Н, %	$d(100\text{ K}), d(298\text{ K}),$ $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\Delta H_f^\circ,$ кДж/моль	$D^{*5},$ м/с
5	$C_7H_{11}N_7O_6$	–36.0	3.83	1.493 1.44**	239* ⁴	6606
6	$C_7H_{11}N_7O_6$	–36.0	3.83	1.585 1.53**	229* ⁴	6886
7	$C_7H_{10}N_8O_8$	–19.2	3.02	1.634 1.58**	282* ⁴	7457
10	$C_7H_9N_9O_{10}$	–6.3	2.39	– 1.65***	254* ⁴	7966
TNT	$C_7H_5N_3O_6$	–24.7	2.22	– 1.654	–67	6960
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	0	2.72	– 1.816	70	8721

* Ω_{CO} – кислородный баланс с окислением углерода до CO .

** Значения плотности при комнатной температуре получены делением $d(100\text{ K})$ на 1.035.^{2c}

*** Оценка плотности пиразола **10** получена аппроксимацией плотностей пиразолов **5–7**.

⁴ ΔH_f° – расчетная энтальпия образования (сопроводительная информация).

⁵ D – расчетные значения скорости детонации.

основан на алкилировании NH-пиразолов с $pK_a \geq 5$ нитратом 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этанола. Согласно расчетам *N*-2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильные производные нитропиразолов по скорости детонации уступают TNT, а производное динитропиразола по этому показателю находится между TNT и гексогеном.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker Alpha в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III 500 (500, 125 и 50 МГц соответственно), для ядер ^1H и ^{13}C внутренний стандарт – TMS, для ядер ^{15}N – сигналы растворителя CD_3CN (–135.30 м. д.).¹⁸ КССВ ^1H – ^{13}C в спектрах ЯМР ^1H определены по спутникам основных сигналов. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer Series II 2400. Температуры плавления и разложения соединения **7** определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе STA 409C Luxx, скорость нагрева 5 °С/мин. Температуры плавления остальных соединений определены в открытых капиллярах (скорость нагрева 0.3–0.7 °С/мин, если не отмечено отдельно) и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Kieselgel 60 F_{254} с концентрационной зоной. Использованы 96% пиразол и 97% 4-нитропиразол фирмы Aldrich.

3-Нитропиразол,²⁹ 3,4- и 3,5-динитропиразол,²⁹ 3,4,5-тринитропиразол,⁴ 1,1-бис(метокси-*NNO*-азокси)этен (**2**),¹² и 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этанол (**3**)^{12,14} получены по известным методикам.

2,2-Бис(метокси-*NNO*-азокси)этилнитрат (1a) получают по модифицированному методу.¹⁰ К раствору 4.3 мл (0.10 моль) концентрированной HNO_3 (d 1.513 г·см^{–3}), 6 мл (0.06 моль) As_2O и 1.5 мл AcOH в 25 мл CHCl_3 при –5 °С добавляют 9.71 г (0.05 моль) 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этанола (**3**). Реакционную смесь перемешивают в течение 1.5 ч с постепенным повышением температуры до 18 °С, выливают в 30 мл ледяной воды и экстрагируют CHCl_3 (2 × 30 мл). Экстракт пропускают через короткую колонку с силикагелем (5 г). Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из EtOH (25 мл) при –18 °С. Выход 10.95 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 76.6–77.5 °С (EtOH) (т. пл. 75–76 °С¹⁰), R_f 0.56 (PhH – AcOEt , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (25% в CD_3CN), δ , м. д. (J , Гц): 4.14 (6H, с, $J_{\text{CH}} = 148$, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5.32 (2H, д, $^3J = 6.1$, $J_{\text{CH}} = 159$, CHCH_2); 6.40 (1H, т, $^3J = 6.2$, $J_{\text{CH}} = 167$, CHCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (25% в CD_3CN), δ , м. д.: 63.3 ($2\text{CH}_3\text{O}$); 66.7 (CH_2); 89.2 (CN_2).

1-[2,2-Бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]-1H-пиразол (4). Раствор 1.51 г (22 ммоль) пиразола и 2.39 г (10 ммоль) нитроэфира **1a** в 5 мл сухого MeCN кипятят в течение 21 ч. При охлаждении наблюдается выделение кристаллов пиразола **4**. Реакционную смесь разбавляют смесью 10 мл EtOH и 5 мл водного раствора NH_3 . Осадок отфильтровывают и перекристаллизовы-

вают из 25 мл EtOH при 0 °С. Выход 2.23 г (91%), бесцветные кристаллы, т. пл. 152.7–153.8 °С (EtOH), R_f 0.34 (PhH – AcOEt , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (5.3% в CD_3CN), δ , м. д. (J , Гц): 4.04 (6H, с, $J_{\text{CH}} = 148$, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5.08 (2H, д, $^3J = 6.9$, $J_{\text{CH}} = 148$, CH_2CH); 6.26 (1H, искаженный т, $^3J = 2.2$, H-4); 6.43 (1H, т, $J_{\text{CH}} = 6.9$, CH_2CH); 7.51–7.53 (2H, м, H-3,5). Спектр ЯМР ^{13}C (5% в $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 4.01 (6H, с, $J_{\text{CH}} = 148$, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5.12 (2H, д, $^3J = 6.9$, $J_{\text{CH}} = 148$, CH_2CH); 6.28 (1H, искаженный т, $^3J = 2.1$, $J_{\text{CH}} = 177$, H-4); 6.70 (1H, т, $^3J = 6.9$, $J_{\text{CH}} = 169$, CH_2CH); 7.52 (1H, д, д, $^4J = 0.6$, $^3J = 1.8$, $J_{\text{CH}} = 187$, H-3); 7.74 (1H, д, д, $^4J = 0.6$, $^3J = 1.6$, $J_{\text{CH}} = 188$, H-5). Спектр ЯМР ^{15}N (5.3% в CD_3CN), δ , м. д.: 49.3 (CH_2); 63.0 ($2\text{CH}_3\text{O}$); 92.0 (уш. с, CN_2); 107.2 (C-4); 132.3 (C-5); 141.8 (C-3). Спектр ЯМР ^{13}C (5% в $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 47.8 (CH_2); 61.8 ($2\text{CH}_3\text{O}$); 90.7 (уш. с, CN_2); 105.9 (C-4); 131.4 (C-5); 140.1 (C-3). Найдено, %: C 34.78; H 5.18; N 33.96. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: C 34.43; H 4.95; N 34.41.

1-[2,2-Бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]-3-нитро-1H-пиразол (5). К смеси 1.13 г (0.01 моль) 3-нитропиразола, 2.63 г (0.011 моль) нитроэфира **1a** и 12 мл AcOEt при перемешивании постепенно добавляют 1.55 г (0.012 моль) *i*- Pr_2NEt . Перемешивают в течение 20 ч при комнатной температуре. Избыток *i*- Pr_2NEt нейтрализуют 5% раствором HNO_3 в EtOH . Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из EtOH . Выход 2.66 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 123.8–124.2 °С (EtOH), R_f 0.41 (PhH – AcOEt , 1:1). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3143 (сл), 3126 (сп), 3050 (сл), 2954 (сл), 1543 (с), 1512 (сп), 1492 (с), 1459 (сп), 1385 (сп), 1362 (с), 1301 (с), 1248 (сл), 1201 (сп), 1100 (с), 1078 (с), 1054 (с), 1018 (сп), 1002 (сп), 983 (сп), 963 (сп), 822 (сп), 787 (сп), 760 (сп), 684 (сп), 619 (сп), 533 (сп). Спектр ЯМР ^1H (5.5% в CD_3CN), δ , м. д. (J , Гц): 4.07 (6H, с, $J_{\text{CH}} = 148$, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5.20 (2H, д, $^3J = 6.8$, $J_{\text{CH}} = 150$, CH_2CH); 6.49 (1H, т, $^3J = 6.8$, $J_{\text{CH}} = 168$, CH_2CH); 6.92 (1H, д, $^3J = 2.5$, $J_{\text{CH}} = 189$, H-4); 7.71 (1H, д, $^3J = 2.6$, $J_{\text{CH}} = 196$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (5% в $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 4.06 (6H, с, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5.32 (2H, д, $^3J = 6.8$, CH_2CH); 6.93 (1H, т, $^3J = 6.8$, CH_2CH); 7.12 (1H, д, $^3J = 2.5$, H-4); 8.09 (1H, д, $^3J = 2.6$, H-5). Спектр ЯМР ^{15}N (5.5% в CD_3CN), δ , м. д.: 50.7 (CH_2); 63.3 ($2\text{CH}_3\text{O}$); 91.3 (уш. с, CN_2); 104.2 (C-4); 136.2 (C-5); 157.9 (уш. с, C-3). Спектр ЯМР ^{15}N (20% в CD_3CN), δ , м. д.: –179.6 (N-1); –78.0 (N-2); –75.5 (2N, $\text{N}(\text{O})=\text{NO}$); –20.2 (NO_2); 8.4 (2N, $\text{N}(\text{O})=\text{NO}$). Найдено, %: C 29.11; H 3.87; N 34.10. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_6$. Вычислено, %: C 29.07; H 3.83; N 33.90.

После перекристаллизации из PhMe т. пл. резко возрастает с изменением морфологии кристаллов, т. пл. 148.4–148.7 °С (PhMe). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3165 (сп), 3131 (сп), 3026 (сп), 3003 (сп), 2951 (сл), 1537 (с), 1505 (с) ($\text{N}(\text{O})=\text{NO}$), 1456 (сп), 1385 (сп), 1387 (с), 1298 (с) ($\text{N}(\text{O})=\text{NO}$), 1276 (сл), 1202 (сп), 1095 (с), 1069 (с), 1060 (с), 1015 (сп), 999 (сп), 989 (сп), 970 (сп), 827 (сп), 790 (сп), 756 (сп), 688 (сп), 647 (сл), 516 (сл). Спектр ЯМР ^1H (5% в $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 4.06 (6H, с, $2\text{CH}_3\text{O}$); 5.31 (2H, д, $^3J = 6.8$, CH_2CH); 6.93 (1H, т, $^3J = 6.8$,

CH₂CH); 7.12 (1H, д, ³J = 2.5, H-4); 8.09 (1H, д, ³J = 2.6, H-5). Найдено, %: С 29.20, Н 3.95; N 34.06. С₇H₁₁N₇O₆. Вычислено, %: С 29.07; Н 3.83; N 33.90.

1-[2,2-Бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитро-1H-пиразол (6). Метод I. В колбе Эрленмейера (100 мл) к суспензии 5.86 г (30.2 ммоль) 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола (**3**) в растворе 6.19 г (35.5 ммоль) метансульфонового ангидрида в 20 мл AcOEt при перемешивании добавляют 13 мл (73 ммоль) *i*-Pr₂NEt. Наблюдается разогрев до ~60 °С. К полученному гомогенному раствору при ~50 °С добавляют 3.39 мг (30 ммоль) 4-нитропиразола, гомогенный раствор перемешивают в течение 1 ч при ~50 °С и в течение 2 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь смешивают с 30 мл воды и подкисляют 10% HCl. Осадок промывают 40 мл воды и 15 мл AcOEt, сушат на воздухе. Выход 5.18 г. Фильтрат экстрагируют AcOEt (2 × 20 мл), объединенные экстракты пропускают через короткую (2 см) колонку с силикагелем (5 г), промывают AcOEt, растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток (2.4 г) перекристаллизовывают из 10 мл EtOH. Дополнительный выход 0.52 г. Объединенный продукт (5.70 г) перекристаллизовывают из 90 мл AcOEt с отгонкой части AcOEt (60 мл) в вакууме. Выход 5.55 г (64%), желтоватые кристаллы, т. пл. 149.0–149.6 °С (AcOEt), после дополнительной перекристаллизации из EtOH (175 мл) т. пл. 149.3–150.0 °С (EtOH), R_f 0.48 (PhH–AcOEt, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3137 (ср), 3124 (ср), 3047 (сл), 2994 (ср), 2953 (ср), 2837 (сл), 1540 (с), 1507 (ос) (N(O)=NO), 1495 (пл), 1440 (сл), 1412 (ср), 1369 (ср), 1340 (сл), 1318 (с), 1288 (ср), 1256 (сл), 1198 (сл), 1174 (сл), 1136 (ср), 1103 (ср), 1068 (с), 1055 (с), 1017 (ср), 996 (с), 964 (ср), 951 (сл), 896 (ср), 853 (сл), 814 (ср), 756 (ср), 740 (ср), 683 (ср), 632 (ср), 593 (ср), 555 (ср), 531 (ср). Спектр ЯМР ¹H (4.7% в ДМСO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.07 (6H, с, J_{CH} = 148, 2CH₃O); 5.16 (2H, д, ³J = 6.8, J_{CH} = 150, CH₂CH); 6.54 (1H, т, ³J = 6.8, J_{CH} = 168, CH₂CH); 8.15 (1H, с, J_{CH} = 198, H-3); 8.42 (1H, с, J_{CH} = 198, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (4.7% в ДМСO-d₆), δ, м. д.: 50.3 (CH₂); 63.2 (2CH₃O); 91.1 (уш. с, CN₂); 132.3 (C-5); 137.2 (уш. с, C-4); 137.7 (C-3). Найдено, %: С 29.03; Н 3.78; N 33.52. С₇H₁₁N₇O₆. Вычислено, %: С 29.07; Н 3.83; N 33.90.

Метод II. К раствору 86 мг (0.76 ммоль) 4-нитропиразола и 204 мг (0.86 ммоль) нитрата **1a** в 0.8 мл AcOEt при перемешивании добавляют 117 мг (0.90 ммоль) *i*-Pr₂NEt. Перемешивают в течение 15 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перемешивают с 2 мл воды. Выпавший осадок промывают водой и перекристаллизовывают. Выход 201 мг (96%), практически бесцветные кристаллы, т. пл. 148.7–149.4 °С (EtOH).

1-[2,2-Бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразол (7) и 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4,5-динитро-1H-пиразол (8). К раствору 1.12 г (7.07 ммоль) 3,4-динитропиразола и 1.92 г (8.03 ммоль) нитроэфира **1a** в 3 мл сухого MeCN при перемешивании добавляют 1.30 г (10 ммоль) *i*-Pr₂NEt и перемешивают в течение 18 ч при комнатной температуре.

Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перемешивают с 20 мл EtOH. Выпавший осадок промывают EtOH и перекристаллизовывают. Выход 1.98 г (84%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 174–178 °С (с разл., ДМФ–EtOH), R_f 0.46 (PhH–AcOEt, 1:1). По данным спектра ЯМР ¹H продукт представляет собой смесь пиразолов **7** и **8** в соотношении 7:1. В результате последовательной перекристаллизации дважды из AcOEt и из EtOH получают 0.64 г (27%) пиразола **7**, который по данным ЯМР ¹H спектроскопии содержит 0.3% пиразола **8**. Светло-желтые кристаллы, т. пл. 186 °С (EtOH), т. разл. в максимуме 253 °С, R_f 0.45 (PhH–AcOEt, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3151 (сл), 2979 (ср), 1558 (с), 1525 (с), 1507 (с), 1488 (с), 1459 (ср), 1363 (с), 1322 (ср), 1293 (ср), 1256 (ср), 1206 (сл), 1156 (ср), 1105 (ср), 1077 (с), 1053 (с), 1021 (ср), 993 (ср), 967 (ср), 864 (ср), 846 (сл), 806 (с), 745 (ср), 694 (сл), 631 (сл), 604 (сл), 531 (ср). Спектр ЯМР ¹H (4.5% в ДМСO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.09 (6H, с, J_{CH} = 148, 2CH₃O); 5.35 (2H, д, ³J = 6.4, J_{CH} = 152, CH₂CH); 7.03 (1H, т, ³J = 6.4, J_{CH} = 169, CH₂CH); 9.17 (1H, с, J_{CH} = 206, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (4.5% в ДМСO-d₆), δ, м. д.: 49.6 (CH₂); 62.2 (2CH₃O); 89.3 (уш. с, CN₂); 126.1 (уш. с, C-4); 135.7 (C-5); 147.4 (уш. с, C-3). Найдено, %: С 25.28, Н 2.97; N 33.66. С₇H₁₀N₈O₈. Вычислено, %: С 25.16; Н 3.02; N 33.53.

Пиразол **8**. Спектр ЯМР ¹H (5% в ДМСO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.12 (6H, с, J_{CH} = 148, 2CH₃O); 5.67 (2H, уш. с, CH₂CH); 6.92 (1H, т, ³J = 5.0, CH₂CH); 9.12 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (5% в ДМСO-d₆), δ, м. д.: 53.1 (CH₂); 63.0 (2CH₃O); 88.2 (уш. с, CN₂); 126.8 (C-4); 136.5 (C-3); 147.8 (уш. с, C-5).

Рентгеноструктурный анализ соединений 5–7 проведен на дифрактометре APEX II CCD (λ(MoKα) = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω-сканирование) при 100 К. Монокристаллы соединений **5–7** получены медленным охлаждением растворов в PhMe, EtOH и AcOEt соответственно. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hk}². Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении "наездник". Основные кристаллоструктурные параметры приведены в таблице 4S (сопроводительная информация). Координаты атомов и температурные параметры соединений **5–7** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1529985, CCDC 1529984 и CCDC 1529986 соответственно).

Файл сопроводительной информации, содержащий кристаллографические данные соединений **5–7** и расчет энтальпий образования соединений **5–7**, **10**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>

Работа выполнена на средства ИППХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов") при финансовой поддержке программ N 31 Президиума РАН "Фундаментальные основы технологий двойного

назначения" (тема "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности") и Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).

К. Ю. Супоницкий благодарит Российский научный фонд (проект РНФ 16-13-10404) за финансовую поддержку проведения структурных исследований. Авторы выражают благодарность А. В. Черняку за регистрацию спектров ЯМР.

Список литературы

- (a) Yin, P.; Zhang, Q.; Shreeve, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 4. (b) Zaitsev A. A.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 589. [*Успехи химии* **2009**, 78, 643.]
- (a) Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 789. (b) Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Vatsadze, I. A.; Serushkina, O. V.; Shkineva, T. K.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 1025. [*Химия гетероцикл. соединений* **2016**, 52, 1025.] (c) Dalinger, I. L.; Shakhnes, A. K.; Monogarov, K. A.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Mendeleev. Commun.* **2015**, 25, 429. (d) Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, 49, 394.
- (a) Pagoria, P. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 452. (b) Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 470. (c) Kumar, D.; He, C.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 9220. (d) Zhang, M.; Gao, H.; Li, C.; Fu, W.; Tang L.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 1769. (e) Yin, P.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Asian J.* **2017**, 12, 378. (f) Li, C.; Zhang, M.; Chen, Q.; Li, Y.; Gao, H.; Fu, W.; Zhou, Z. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 17956.
- (a) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 253. (b) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A.; Nelyubina, Y. V. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, 50, 911.
- Ping, Y.; Jiaheng, Z.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, 20, 16529.
- (a) Zhang, J.; He, C.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2013**, 19, 8929. (b) Klapötke, T. M.; Penger, A.; Pflüger, C.; Stierstorfer, J.; Sućeska M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4667. (c) Yin, P.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4778. (d) Klapötke, T. M.; Penger, A.; Pflüger, C.; Strierstorfer, J. *New J. Chem.* **2016**, 40, 6059. (e) Fischer, D.; Gottfried, J. L.; Klapötke, T. M.; Karaghiosoff, K.; Stierstorfer, J.; Witkowski, T. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 16132.
- (a) Yandovskii, V. N.; Gidaspov, B. V.; Tselinskii, I. V. *Russ. Chem. Rev.* **1980**, 49, 237. [*Успехи химии* **1980**, 49, 449.] (b) Яндовский, В. Н.; Добродумова, Е. Ю.; Целинский, И. В. *Журн. орган. химии* **1980**, 16, 933. (c) Luk'yanov, O. A.; Shlykova, N. I.; Tartakovskii, V. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1982**, 31, 1475. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1982**, 1656.] (d) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1985**, 34, 753. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1985**, 831.] (e) Zlotin, S. G.; Lukyanov, O. A. *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 143. [*Успехи химии* **1993**, 62, 157.] (f) Hrabie, J. A.; Keefer, L. K. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1135. (g) Zyuzin, I. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 678. [*Журн. орган. химии* **2013**, 49, 697.]
- Kirpichev, E. P.; Zyuzin, I. N.; Avdonin, V. V.; Rubtsov, Yu. I.; Lempert, D. B. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2006**, 80, 1359. [*Журн. физ. химии* **2006**, 80, 1543.]
- (a) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B.; Nechiporenko, G. N. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1988**, 37, 1329. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1988**, 1506.] (b) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, 80, 1792. [*Журн. общ. химии* **2010**, 80, 1473.] (c) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Kinet. Catal.* **2011**, 52, 17. [*Кинетика и катализ* **2011**, 52, 19.] (d) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 1105. [*Журн. общ. химии* **2012**, 82, 947.] (e) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 1891. [*Журн. общ. химии* **2012**, 82, 1928.] (f) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, 84, 162. [*Журн. общ. химии* **2014**, 84, 155.] (g) Zyuzin, I. N.; Lempert, D. B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, 84, 831. [*Журн. общ. химии* **2014**, 84, 738.]
- Марченко, Г. А.; Мухаметзянов, А. С.; Целинский, И. В. Ермошкин, А. С. *Журн. орган. химии* **1985**, 21, 1426.
- Марченко, Г. А.; Мухаметзянов, А. С.; Целинский, И. В. *Журн. орган. химии* **1985**, 21, 1429.
- Zyuzin, I. N.; Golovina, N. I.; Lempert, D. B.; Nechiporenko, G. N.; Shilov, G. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, 57, 632. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 619.]
- Zyuzin, I. N. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, 82, 1799. [*Журн. прикл. химии* **2009**, 82, 1647.]
- Zyuzin, I. N.; Golovina, N. I.; Lempert, D. B.; Shilov, G. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, 59, 1925. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2010**, 1875.]
- Zyuzin, I. N.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, 49, 561.
- Zyuzin I. N.; Lempert D. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 2173. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 2108.]
- (a) Strazzolini, P.; Malabarba, A.; Ferrari, P.; Grandi, M.; Cavalleri, B. *J. Med. Chem.* **1984**, 27, 1295. (b) Luk'yanov, O. A.; Smirnov, G. A.; Vasil'ev, A. M. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1990**, 39, 1966. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1990**, 2155.] (c) Luk'yanov, O. A.; Smirnov, G. A.; Gordeev, P. B. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 1228. [*Журн. орган. химии* **2007**, 43, 1231.] (d) Abdellatif, K. R. A.; Chowdhury, M. A.; Velázquez, C. A.; Huang, Z.; Dong, Y.; Das, D.; Yu, G.; Suresh, M. R.; Knaus, E. E. *Bioorg Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 4544.
- Zyuzin, I. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 174. [*Журн. орган. химии* **2015**, 51, 187.]
- (a) Boyer, J. H. *Nitroazoles: The C-Nitro Derivatives of Five-Membered N- and N,O-Heterocycles. (Organic Nitro Chemistry Series)*; VCH: Weinheim, 1986. (b) Larina, L.; Lopyrev, V. *Nitroazoles. Synthesis, Structure and Applications*; Springer: New York, 2009.
- Catalan, J.; Abband, J. L.; Elguero, J. *Adv. Het. Chem.* **1987**, 41, 187.
- Справочник химика*; Никольский, Б. П.; Рабинович, В. А., Ред.; Химия: Москва-Ленинград, 1965, 2-е изд., т. 3, с. 94, 103.
- Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1071. [*Журн. орган. химии* **1998**, 1127.]
- (a) Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kozeev, A. M.; Averkiev, B. B.; Averkiev, B. B.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 819. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, 51, 819.] (b) Semenov, V. V.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Kanishchev, M. I.; Baryshnikov, A. T.; Fainzil'berg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1990**, 39, 1658. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1990**, 1827.]

24. Zyuzin, I. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 536. [Журн. орган. химии **2013**, 49, 552.]
25. (a) Cherepinskiy-Malov, V. D.; Marchenko, G. A.; Mukhametzhanov, A. S.; Buzykin, B. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1985**, 34, 871. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1985**, 954.] (b) Atovmyan, L. O.; Golovina, N. I.; Zyuzin, I. N. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1987**, 36, 1205. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1987**, 1309.] (c) Zyuzin, I. N.; Nechiporenko, G. N.; Golovina, N. I.; Trofimova, R. F.; Loginova, M. V. *Russ. Chem. Bull.* **1997**, 46, 1421. [Изв. АН, Сер. хим. **1997**, 1486.] (d) Zyuzin, I. N.; Golovina, N. I.; Fedorov, B. S.; Shilov, G. V.; Nechiporenko, G. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 761. [Изв. АН, Сер. хим. **2003**, 726.] (e) Zyuzin, I. N.; Golovina, N. I.; Shilov, G. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 1085. [Журн. орг. химии **2010**, 46, 1086.] (f) Kovalchukova, O. V.; Namichemazi, N.; Stash, A. I.; Strashnova, S. B.; Zuzin, I. N. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2016**, 61, 712. [Журн. неорганической химии **2016**, 61, 748.] (g) Aliev, Z. G.; Zyuzin, I. N.; Aldoshin, S. M. *J. Struct. Chem.* **2016**, 57, 760. [Журн. структур. химии **2016**, 57, 798.] (h) Zyuzin, I. N.; Aliev, Z. G.; Aldoshin, S. M. *J. Struct. Chem.* **2017**, 58, 794.]
26. 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.
27. (a) Gidasov, A. A.; Zalomlenkov, V. A.; Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Yurtaev, E. V.; Struchkova, M. I.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, 6, 34921. (b) Gidasov, A. A.; Bakharev, V. V.; Suponitsky, K. Yu.; Nikitin, V. G.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, 6, 104325. (c) Sheremetev, A. B.; Korolev, V. L.; Potemkin, A. A.; Aleksandrova, N. S.; N.V. Palysaeva, N. V.; Hoang, T. H.; Sinditskii, V. P.; Suponitsky, K. Yu. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 1388. (d) A. O. Dmitrienko, V. A.; Karnoukhova, A. A.; Potemkin, A. A.; Struchkova, M. I.; Kraezhevskiykh, I. A.; Suponitsky, K. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 532. [Хим. гетероцикл. соединений **2017**, 53, 532.]
28. Zyuzin, I. N.; Aliev, Z. G.; Goncharov, T. K.; Ignatieva, E. L.; Aldoshin, S. M. *J. Struct. Chem.* **2017**, 58, 113. [Журн. структур. химии **2017**, 58, 119.]
29. Janssen, J. W. A. M.; Koeners, H. J.; Kruse, C. G.; Habraken, C. L. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1777.