

Особенности реакции Михаэля в ряду ([1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил)динитрометанидов

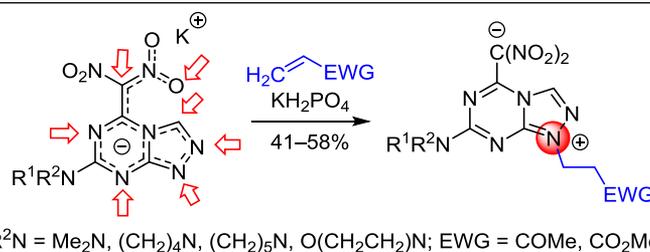
Ольга В. Головина¹, Виктор Е. Парфенов¹, Павел А. Слепухин²,
Дмитрий В. Хакимов³, Алексей Б. Шереметев³, Владимир В. Бахарев^{1*}

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: knilsstu@gmail.com

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург 620219, Россия; e-mail: slepukhin@ios.uran.ru

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

Поступило 16.06.2022
Принято после доработки 1.08.2022



Присоединение по Михаэлю активированных алкенов к ([1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил)динитрометанидам в присутствии K_2HPO_4 региоселективно приводит к продуктам *N*¹-алкилирования. Строение [7-(диметиламино)-1-(3-оксобутил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил]динитрометанида установлено методом рентгеноструктурного анализа. Особенности реакционной способности динитрометанидов объяснены с применением квантово-химических методов.

Ключевые слова: динитрометаниды, [1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазины, реакция Михаэля, региоселективность, цвиттер-ионные полиазотистые динитрогетероциклы.

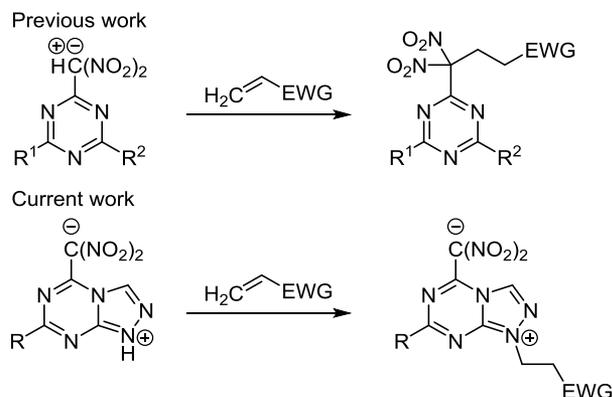
Химия нитросоединений исследована достаточно глубоко, и высокий потенциал этих соединений в области органического синтеза хорошо известен.^{1–10} Соединения, содержащие нитрогруппу и активированные ею молекулярные фрагменты, могут легко превращаться в широкий ряд функциональных производных, таких как амины, нитрилы, нитрилоксиды, оксимы и другие, или трансформироваться в гетероциклические азот- и кислородсодержащие системы.

Конденсированные системы на основе 1,3,5-триазина широко используются при создании биологически активных молекул.¹¹ Триазоло[1,3,5]триазинный каркас является одним из наиболее перспективных для этих целей.^{12,13}

Сопряженное присоединение нуклеофилов к электронно-дефицитным алкенам, известное как реакция Михаэля, является проверенным временем инструментом органического синтеза, имеющим огромное значение для создания связей углерод–углерод или углерод–гетероатом.^{14–17} Нитронатные анионы, получаемые из нитроалканов, содержащих атом водорода в α -положении, с

использованием широкого ряда оснований, могут выступать в качестве *S*-нуклеофилов в реакциях образования связи *C*–*C*.^{18–21} Как правило, получение функционализированных нитросоединений по реакции Михаэля из нитроалканов может быть осуществлено в очень мягких условиях и толерантно по отношению к другим функциональным группам. Сопряженное присоединение динитрометильных производных к активированным алкенам используется в синтезе полинитросоединений, являющихся привлекательными синтетическими целями.^{22–27} В реакциях этого типа использовался широкий ряд нитроалканов, содержащих терминальную динитрометильную группу. Динитрометильная группа, связанная с моноциклическими азолами^{28–30} и азинами,^{31–34} также способна давать аддукты Михаэля (типичный путь реакции представлен на схеме 1). Анализ литературных данных показывает, что в реакции Михаэля новая связь *C*–*C* всегда образуется у атома углерода, соединенного с нитрогруппой. Насколько нам известно, до настоящего времени не сообщалось о подобных реакциях динитрометильных

Схема 1



производных каких-либо конденсированных систем гетероцикл–гетероцикл. В этой связи нас заинтересовала химия конденсированных азоло[1,3,5]триазинов, содержащих динитрометильную группу в триазиновой части бициклической системы. В настоящей работе описаны особенности реакционной способности динитрометанидов [1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазина.

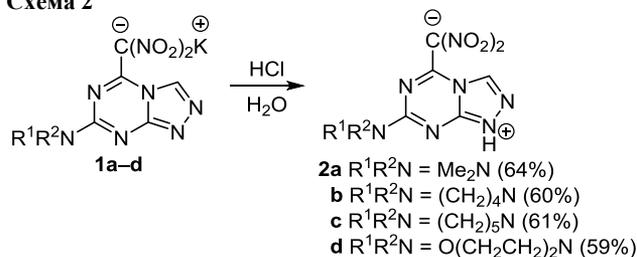
Ранее мы сообщали о реакции Михаэля в ряду динитрометильных производных моноциклических 1,3,5-триазинов, в результате которой удалось получить ожидаемые аддукты (схема 1).^{31–34}

Логично предположить, что *C*-функционализация ([1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил)динитрометанида может быть достигнута с использованием таких типичных акцепторов Михаэля, как метилвинилкетон (МВК), метилакрилат и акрилонитрил. Мы начали наше исследование с модельной реакции (7-диметиламино-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил)динитрометанида калия (**1a**) с МВК, который обычно является наиболее реакционноспособным в серии выбранных акцепторов Михаэля. Наши первоначальные попытки осуществить реакцию в присутствии АсОН в водном Me₂СО при комнатной температуре, то есть в условиях, аналогичных используемым ранее для моноциклических динитрометильных производных 1,3,5-триазинов,^{31–34} не привели к успеху. Попытки присоединения по Михаэлю соли **1a** к МВК в H₂O, Me₂СО, ДМФА или ДМСО в отсутствие катализатора при температурах до 70°C также были безуспешными. Удаление из исходной соли **1a** катиона калия, осуществленное при обработке соли **1a** небольшим избытком HCl, приводит к интермедиату, который тоже не взаимодействует с МВК ни в H₂O, ни в водном Me₂СО, ни в ДМФА.

В попытках понять причину наблюдаемой реакционной способности, мы изучили структуры продуктов, получаемых при подкислении калиевых солей 7-аминозамещенных 5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов **1a–d**. В результате обработки водных растворов солей **1a–d** разбавленной HCl (до pH 3–4) были получены желтые плохо растворимые в H₂O цвиттер-ионные соединения **2a–d** (схема 2).

Анализ спектров ЯМР соединений **2a–d** показал, что сигналы всех протонов и атомов углерода незначительно сдвинуты в слабое поле по сравнению с соответ-

Схема 2



ствующими сигналами в спектрах исходных солей **1a–d**.³⁵ В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a–d** смещение сигнала протона СН 1,2,4-триазольного фрагмента, по сравнению с сигналом того же протона в спектрах солей **1a–d**, составило 0.25–0.35 м. д., а смещение сигналов протонов аминозаместителей – в пределах 0.1 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **2a–d**, по сравнению со спектрами соединений **1a–d**, сдвиги большинства сигналов атомов углерода отличаются на 1–2 м. д., однако сигнал узлового атома углерода смещается в сильное поле на 3–4 м. д. В спектрах ЯМР ¹H отсутствует сигнал протона NH⁺ и наблюдается широкий сигнал остаточных протонов H₂O, что указывает на практически полную диссоциацию соединений **2a–d** в ДМСО. Это также подтверждается и сходством спектров соединений **2** и **1 a–d**. Структура одного из продуктов этой серии, соединения **2a**, была однозначно установлена на основании данных РСА (рис. 1).

Соединение **2a** при кристаллизации образует кристаллогидрат состава **2a**:H₂O в соотношении 2:1. Молекула H₂O образует водородные связи с атомами кислорода нитрогрупп двух молекул соединения **2a**.

Гетероциклическая часть молекулы плоская. За счет сильного сопряжения атома азота диметиламинной группы и цикла 1,3,5-триазина (длина связи C(3)–N(6) составляет 1.316 Å, что сопоставимо с длинами связи C–N в самом цикле 1,3,5-триазина) вся диметиламинная группа лежит в этой же плоскости. Динитрометильная группа практически плоская и развернута относи-

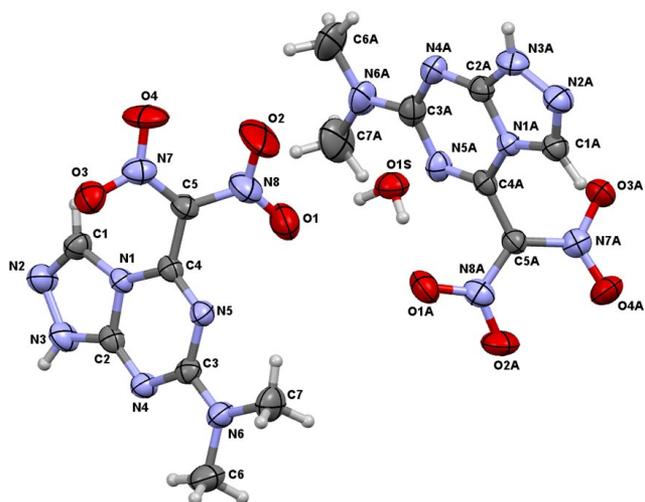


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

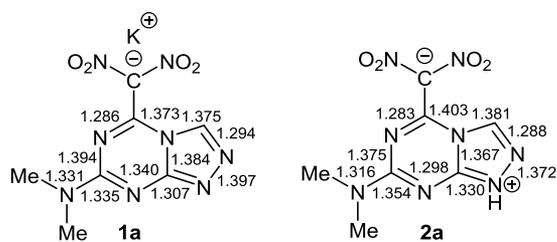
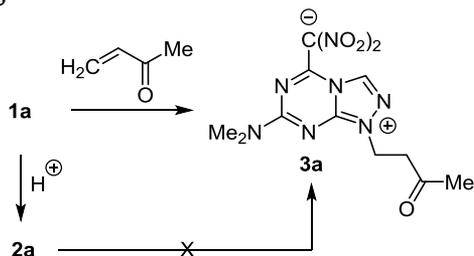


Рисунок 2. Длины связей в циклической части соединений **1a**³⁵ и **2a** (Å).

тельно цикла на 56°. Протон находится у атома азота N-1 в цикле 1,2,4-триазола. Анализ длин связей в калиевой соли **1a**³⁵ и в цвиттер-ионном соединении **2a** показывает, что в циклической части молекулы длины связей практически одинаковы, за исключением связей вокруг узлового атома углерода (рис. 2). Это изменение может быть причиной отмеченного выше сдвига сигнала узлового атома углерода в спектре ЯМР ¹³C. Таким образом, при подкислении водных растворов калиевых солей **1a–d** образуются [7-(алкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометаниды **2a–d**.

Успешными оказались эксперименты по промотированию реакции соли **1a** с МВК с использованием 1 экв. NaH₂PO₄ в водном Me₂CO при комнатной температуре. Однако эта реакция приводила к региоселективному образованию соединения, содержащего *N*-(3-оксобутильный) фрагмент, то есть происходило аза-присоединение по Михаэлю по 1,2,4-триазольной части бицикла вместо ожидаемой *C*-атаки динитрометильной группы (схема 3).

Схема 3



В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C *N*-аддукта **3a** фиксируются характеристические сигналы *N*-метиленовой группы при 4.34 и 42.2 м. д. соответственно, а в спектре ¹H-¹³C НМВС наблюдается корреляция протонов группы NCH₂ с узловым атомом углерода через 3 связи. Строение продукта **3a** было однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа как [7-(диметиламино)-1-(3-оксобутил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометанид (рис. 3).

Затем мы исследовали влияние ряда параметров реакции, таких как соотношение реагентов, различные основные и кислотные реагенты-промоторы, альтернативные растворители, температура. Показано, что оптимальным растворителем для осуществления этой реакции является H₂O (табл. 1).

Реакция протекала более эффективно в присутствии кислых неорганических солей. Наилучшие выходы были

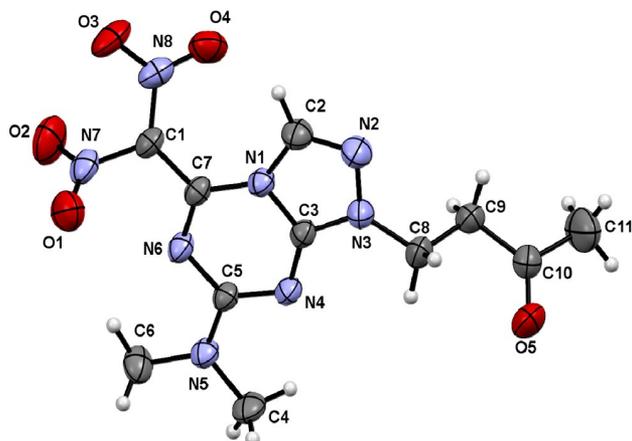


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

получены с KН₂PO₄. Так, при использовании 4 экв. МВК при комнатной температуре за 24 ч соединение **3a** получено с выходом 53% (табл. 1, опыт 21). Важно отметить, что указанные выходы (табл. 1) отражают только количество продукта, самопроизвольно выпадающего из реакционной смеси и отделенного простым фильтрованием. Фильтрат содержит смесь продукта **3a** и цвиттер-ионного соединения **2a**. К сожалению, эти продукты оказалось довольно сложно разделить как с помощью фракционной кристаллизации, так и хроматографически, что ограничивает возможность увеличения выхода каждого соединения.

Мы также кратко исследовали возможности этой реакции, меняя заместители в реагентах. По схеме 4 видно, что различные диалкиламинные производные **1a–d** способны присоединять активированные алкены с умеренными выходами в найденных нами условиях. Метилакрилат и акрилонитрил также вовлекались в реакцию, но для эффективной конверсии требовалось увеличенное время реакции – 80 и 96 ч соответственно.

Во всех случаях образуется исключительно связь C–N, приводя к соответствующим *N*¹-алкилированным продуктам **3–5 a–d**. В их спектрах ЯМР ¹H положение характеристического химического сдвига протонов *N*-метиленовой группы наблюдается в области 4.29–4.48 м. д., в отличие от *C*-алкилированных продуктов, C(NO₂)₂CH₂CH₂, в спектрах которых протоны проявляются при 2.50–4.00 м. д.^{31,36–41} В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3–5 a–d** химические сдвиги атомов углерода *N*-метиленовых групп (42.1–43.2 м. д.) существенно отличаются от химических сдвигов, ожидаемых для спектров продуктов *C*-алкилирования (28–32 м. д.).^{36–41}

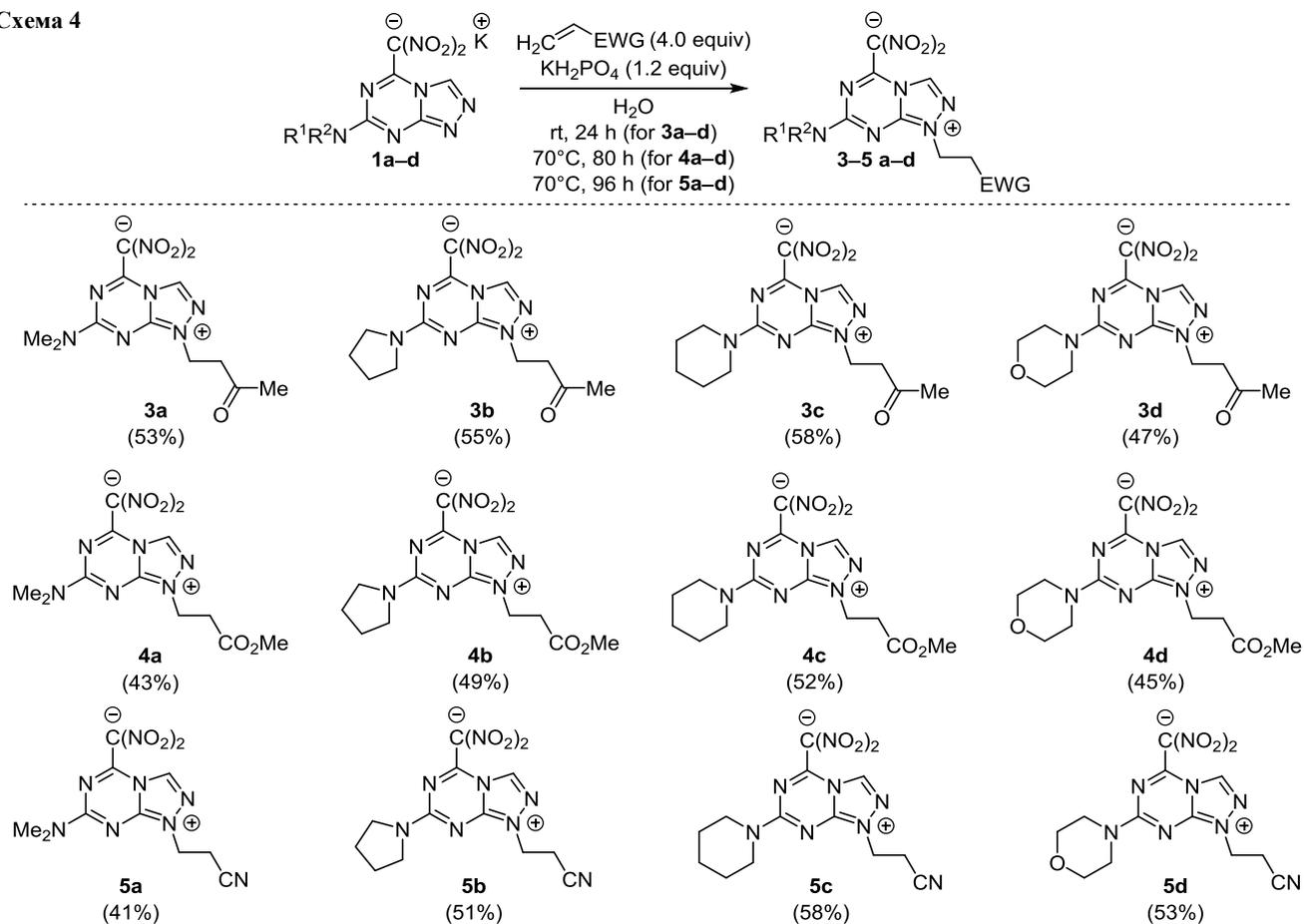
Исходные соли **1a–d** имеют полидентатную природу и в принципе могут содержать семь потенциальных реакционных центров. Для объяснения причин наблюдаемой региоселективности была проведена оптимизация модельного ряда молекулярных структур – соединения **5a** и альтернативных изомеров. Оптимизация проводилась с использованием метода B3LYP/6-31G(d) в программном пакете Gaussian 09. Были определены относительные энергии (ΔE) всех возможных изомеров

Таблица 1. Оптимизация условий реакции Михаэля для синтеза соединения 3а*

Опыт	МВК, экв.	Промотор (экв.)	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Выход соединения 3а, %
1	1	NaH ₂ PO ₄ (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	11
2	1	NEt ₃ (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	36	Реакция не идет
3	1	NEt ₃ (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	70	24	Разложение
4	1	NEt ₃ ·HCl (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	Разложение
5	1	Py (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	Реакция не идет
6	1	DABCO (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	Реакция не идет
7	1	KF·HF	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	9
8	1	KH ₂ PO ₄ (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	17
9	2	KH ₂ PO ₄ (1)	Me ₂ CO–H ₂ O, 1:1	22	24	21
10	2	KH ₂ PO ₄ (1)	Me ₂ CO	22	24	8
11	2	KH ₂ PO ₄ (1)	DMF	22	24	5
12	2	KH ₂ PO ₄ (1)	MeOH	22	24	7
13	2	NaH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	22	24	17
14	2	KH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	22	24	26
15	2	KH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	50	24	18
16	3	KH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	22	24	33
17	4	KH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	22	24	46
18	4	KH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	22	12	29
19	4	KH ₂ PO ₄ (1)	H ₂ O	22	36	39
20	4	KH ₂ PO ₄ (1.1)	H ₂ O	22	24	36
21	4	KH₂PO₄ (1.2)	H₂O	22	24	53
22	4	KH ₂ PO ₄ (1.3)	H ₂ O	22	24	47
23	4	KH ₂ PO ₄ (1.4)	H ₂ O	22	36	43

* Во всех опытах использован 1 экв. соли 1а.

Схема 4



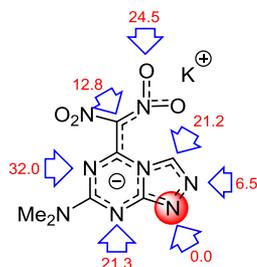


Рисунок 4. Влияние позиционной изомерии на относительные энергии (ккал/моль) соответствующих продуктов присоединения акрилонитрила к соединению **1a**.

(рис. 4). Расчет показал, что образование N^1 -алкилированного продукта выгодно, по сравнению с другими изомерами, на 6.5–32.0 ккал/моль.

Таким образом, в результате проведенных исследований была обнаружена ранее неизвестная региоселективная реакция анелированных гетероциклов, содержащих динитрометильный фрагмент, с активированными алкенами. Это первый пример получения необычных N -алкилированных цвиттер-ионных нитросоединений. Обнаруженная реакция расширяет арсенал функционализации гетероароматических динитрометанидов. Описанная методика может быть применена для получения нового типа гетероциклических цвиттер-ионных структур, перспективных при разработке новых энергоёмких материалов.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрофотометре Nicolet Avatar 360ESP FT-IR с приставкой НПВО. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), а также двумерные спектры ЯМР ^1H – ^{13}C НМВС и ^1H – ^{13}C НМРС получены на спектрометре JEOL JNM ECH-400 в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector EA 3000. Температуры плавления определены на приборе Gallenkamp и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (визуализация в ультрафиолетовом свете 254 нм), элюент $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.

Калиевые соли 7-алкиламино-5-(динитрометил)[1,2,4]-триазоло[4,3- a][1,3,5]триазинов **1a–d** получены по опубликованной методике.³⁵

Синтез [7-(алкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанидов 2a–d. Раствор 1 ммоль калиевой соли 5-динитрометил-7-алкиламино-[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазинов **1a–d** в 5 мл H_2O подкисляют 10% HCl до pH 3–4. Смесь перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре. Продукт отфильтровывают, промывают H_2O и сушат на воздухе.

[7-(Диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанид (2a). Выход 112 мг (64%), желтые кристаллы, т. пл. 165–167°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3130, 2937, 2889, 1672, 1606, 1556, 1527, 1489, 1439, 1408, 1306, 1254, 1225, 1196, 1146, 1057, 955, 939, 852, 806, 781, 764, 752, 673. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.23 (3H, с, NCH_3); 3.26 (3H, с, NCH_3); 9.07 (1H,

с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.7 (NCH_3); 38.2 (NCH_3); 130.0 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.8 (C-3); 148.4 (C-5); 151.9 (C-8a); 160.3 (C-7). Найдено, %: C 31.23; H 3.10; N 41.64. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 31.35; H 3.01; N 41.78.

Динитро[7-(пирролидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]метанид (2b). Выход 106 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 185–187°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3116, 3064, 2980, 2926, 2885, 2708, 1668, 1589, 1560, 1497, 1456, 1441, 1340, 1273, 1242, 1205, 1140, 1026, 966, 943, 856, 787, 756, 742, 721. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.80–2.05 (4H, м, 2CH_2); 3.53–3.70 (4H, м, 2CH_2); 9.14 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.0 (CH_2); 25.2 (CH_2); 48.3 (CH_2); 48.8 (CH_2); 129.5 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.9 (C-3); 148.5 (C-5); 151.9 (C-8a); 158.0 (C-7). Найдено, %: C 36.66; H 3.48; N 37.94. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 36.74; H 3.43; N 38.08.

Динитро[7-(пиперидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]метанид (2c). Выход 110 мг (61%), желтые кристаллы, т. пл. 181–183°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3122, 3066, 2945, 2858, 1672, 1589, 1497, 1444, 1367, 1281, 1265, 1234, 1190, 1142, 1018, 951, 937, 854, 793, 756, 744, 723. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.40–1.70 (6H, м, 3CH_2); 3.80–3.90 (4H, м, 2CH_2); 9.08 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.1 (CH_2); 25.7 (CH_2); 26.2 (CH_2); 45.9 (CH_2); 46.7 (CH_2); 130.1 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 135.0 (C-3); 148.7 (C-5); 152.3 (C-8a); 159.0 (C-7). Найдено, %: C 38.90; H 3.80; N 36.49. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 38.96; H 3.92; N 36.35.

[7-(Морфолин-4-ил)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанид (2d). Выход 104 мг (59%), желтые кристаллы, т. пл. 197–200°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3147, 2933, 2866, 1670, 1593, 1556, 1500, 1448, 1437, 1369, 1317, 1273, 1255, 1228, 1146, 1111, 1068, 1018, 949, 937, 860, 843, 816, 800, 764, 750, 730. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.54–3.74 (4H, м, 2CH_2); 3.81–3.90 (4H, м, 2CH_2); 9.09 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 45.2 (CH_2); 46.0 (CH_2); 66.1 (CH_2); 66.3 (CH_2); 130.5 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 135.2 (C-3); 148.8 (C-5); 152.3 (C-8a); 159.5 (C-7). Найдено, %: C 34.96; H 3.05; N 36.08. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: C 34.84; H 3.25; N 36.12.

Синтез [7-(алкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанидов 3–5 a–d. К раствору 1 ммоль калиевой соли 7-алкиламино-5-(динитрометил)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазинов **1a–d** в 5 мл H_2O добавляют 0.3 г (4.0 ммоль) активированного алкена и 0.15 г (1.2 ммоль) KH_2PO_4 . Смесь перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре (для продуктов **3a–d**), в течение 80 ч при температуре 70°C (для продуктов **4a–d**) или в течение 96 ч при температуре 70°C (для продуктов **5a–d**). При комнатной температуре реакцию смесь разбавляют MeOH (10 мл), продукт отфильтровывают, промывают H_2O и сушат на воздухе.

[7-(Диметиламино)-1-(3-оксобутил)[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанид (3a). Выход 120 мг (53%), желтые кристаллы, т. пл. 179–181°C

(с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3143, 2947, 2920, 1709, 1657, 1601, 1541, 1524, 1502, 1410, 1379, 1323, 1282, 1261, 1184, 1151, 1001, 945, 827, 797. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.12 (3H, с, CH_3); 3.10 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2CO); 3.27 (3H, с, NCH_3); 3.29 (3H, с, NCH_3); 4.34 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2N); 9.20 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.3 (CH_3CO); 37.9 (NCH_3); 38.3 (NCH_3); 40.4 (CH_2CO); 42.2 (CH_2N); 129.7 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.0 (C-3); 148.3 (C-5); 149.8 (C-8a); 159.8 (C-7); 206.2 (C=O). Найдено, %: C 39.12; H 4.10; N 33.50. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: C 39.06; H 4.17; N 33.12.

Динитро[1-(3-оксобутил)-7-(пирролидин-1-ил)[1,2,4]-триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]метанид (3b). Выход 181 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 164–166°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3115, 2980, 2960, 1718, 1662, 1603, 1556, 1520, 1493, 1448, 1404, 1373, 1338, 1263, 1242, 1153, 1130, 1111, 1065, 1036, 1001, 947, 849, 804. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.90–2.00 (4H, м, 3,4- CH_2 пирролидин); 2.12 (3H, с, CH_3); 3.11 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2CO); 3.60–3.70 (4H, м, 2,5- CH_2 пирролидин); 4.33 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2N); 9.24 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_2 пирролидин); 25.2 (CH_2 пирролидин); 30.3 (CH_3CO); 40.4 (CH_2CO); 42.3 (CH_2N); 48.4 (NCH_2 пирролидин); 48.9 (NCH_2 пирролидин); 129.3 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.0 (C-3); 148.5 (C-5); 149.7 (C-8a); 157.6 (C-7); 206.1 (C=O). Найдено, %: C 42.77; H 4.48; N 30.71. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: C 42.86; H 4.43; N 30.76.

Динитро[1-(3-оксобутил)-7-(пиперидин-1-ил)[1,2,4]-триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]метанид (3c). Выход 127 мг (58%), желтые кристаллы, т. пл. 163–166°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3110, 3032, 3012, 2942, 2870, 1716, 1664, 1587, 1562, 1522, 1497, 1460, 1446, 1371, 1325, 1290, 1263, 1155, 1119, 1020, 978, 943, 906, 854. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50–1.60 (2H, м, CH_2 пиперидин); 1.60–1.70 (4H, м, CH_2 пиперидин); 2.12 (3H, с, CH_3); 3.08 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2CO); 3.80–3.95 (4H, м, 2,6- CH_2 пиперидин); 4.32 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2N); 9.17 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.0 (CH_2 пиперидин); 25.8 (CH_2 пиперидин); 26.2 (CH_2 пиперидин); 30.3 (CH_3); 40.4 (CH_2CO); 42.1 (CH_2N); 46.0 (NCH_2 пиперидин); 46.8 (NCH_2 пиперидин); 130.0 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.1 (C-3); 148.7 (C-5); 150.1 (C-8a); 158.6 (C-7); 206.1 (C=O). Найдено, %: C 44.35; H 4.87; N 29.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: C 44.44; H 4.80; N 29.62.

[7-(Морфолин-4-ил)-1-(3-оксобутил)[1,2,4]-триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометанид (3d). Выход 102 мг (47%), желтые кристаллы, т. пл. 149–151°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3159, 2974, 2931, 2868, 1718, 1659, 1587, 1539, 1522, 1443, 1383, 1279, 1225, 1205, 1153, 1111, 1066, 1018, 986, 941, 856. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.12 (3H, с, CH_3); 3.09 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2CO); 3.66 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2N морфолин); 3.71 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2N морфолин); 3.87 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2O); 3.93 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2O); 4.34 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2N); 9.18 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.3 (CH_3); 40.5 (CH_2CO); 42.3 (CH_2N); 45.4 (CH_2N морфолин); 46.1 (CH_2N морфолин); 66.0 (CH_2O); 66.3 (CH_2O); 130.4 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.3 (C-3); 148.7 (C-5);

150.1 (C-8a); 159.1 (C-7); 206.1 (C=O). Найдено, %: C 41.15; H 4.18; N 29.50. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: C 41.06; H 4.24; N 29.46.

[7-(Диметиламино)-1-(3-метокси-3-оксопропил)[1,2,4]-триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометанид (4a). Выход 100 мг (43%), желтые кристаллы, т. пл. 133–135°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3153, 2962, 2935, 1720, 1659, 1597, 1543, 1500, 1439, 1406, 1379, 1329, 1286, 1263, 1236, 1205, 1176, 1151, 1126, 1061, 993, 976, 945, 903, 837. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.95 (2H, уш. с, CH_2CO); 3.31 (3H, с, NCH_3); 3.36 (3H, с, NCH_3); 3.55 (3H, с, OCH_3); 4.40 (2H, уш. с, CH_2N); 9.21 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 32.0 (CH_2CO); 37.9 (NCH_3); 38.3 (NCH_3); 43.1 (CH_2N); 52.3 (OCH_3); 129.8 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.2 (C-3); 148.4 (C-5); 150.0 (C-8a); 159.9 (C-7); 171.2 (C=O). Найдено, %: C 37.43; H 4.06; N 31.60. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: C 37.29; H 3.98; N 31.63.

[1-(3-Метокси-3-оксопропил)-7-(пирролидин-1-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометанид (4b). Выход 168 мг (49%), желтые кристаллы, т. пл. 166–168°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3105, 2978, 2953, 2874, 1740, 1666, 1601, 1566, 1522, 1497, 1454, 1439, 1352, 1279, 1257, 1207, 1157, 1140, 1103, 1066, 1016, 970, 949, 930, 845, 808. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.90–2.00 (4H, м, 3,4- CH_2 пирролидин); 2.96 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2CO); 3.58 (3H, с, CH_3O); 3.60–3.70 (4H, м, 2,5- CH_2 пирролидин); 4.40 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2N); 9.27 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_2 пирролидин); 25.2 (CH_2 пирролидин); 31.9 (CH_2CO); 43.1 (CH_2N); 48.4 (NCH_2 пирролидин); 48.9 (NCH_2 пирролидин); 52.3 (OCH_3); 129.3 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.1 (C-3); 148.5 (C-5); 149.8 (C-8a); 157.6 (C-7); 171.2 (C=O). Найдено, %: C 41.09; H 4.20; N 29.50. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: C 41.06; H 4.24; N 29.46.

[1-(3-Метокси-3-оксопропил)-7-(пиперидин-1-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометанид (4c). Выход 120 мг (52%), желтые кристаллы, т. пл. 147–150°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3134, 2953, 2873, 1722, 1662, 1576, 1545, 1520, 1435, 1412, 1325, 1267, 1209, 1155, 1119, 1093, 1020, 976, 941, 905. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50–1.60 (2H, м, CH_2 пиперидин); 1.60–1.70 (4H, м, CH_2 пиперидин); 2.93 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2CO); 3.58 (3H, с, OCH_3); 3.82–3.98 (4H, м, 2,6- CH_2 пиперидин); 4.39 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2N); 9.19 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.0 (CH_2 пиперидин); 25.8 (CH_2 пиперидин); 26.2 (CH_2 пиперидин); 32.0 (CH_2CO); 43.0 (CH_2N); 46.0 (NCH_2 пиперидин); 46.8 (NCH_2 пиперидин); 52.3 (OCH_3); 130.0 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.3 (C-3); 148.7 (C-5); 150.3 (C-8a); 158.6 (C-7); 171.2 (C=O). Найдено, %: C 42.51; H 4.65; N 28.35. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: C 42.64; H 4.60; N 28.42.

[1-(3-Метокси-3-оксопропил)-7-(морфолино)[1,2,4]-триазоло[4,3- a][1,3,5]триазин-1-иум-5-ил]динитрометанид (4d). Выход 102 мг (45%), желтые кристаллы, т. пл. 215–217°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3151, 2989, 2935, 2856, 2870, 1724, 1664, 1581, 1545, 1525, 1502, 1464, 1437, 1414, 1387, 1333, 1296, 1257, 1209,

1178, 1157, 1134, 1115, 1066, 1020, 980, 943, 903, 856. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.95 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2CO); 3.58 (3H, с, OCH_3); 3.66 (2H, т, $J = 4.5$, CH_2N морфолин); 3.71 (2H, т, $J = 4.5$, CH_2N морфолин); 3.87 (2H, т, $J = 4.5$, CH_2O морфолин); 3.93 (2H, т, $J = 4.5$, CH_2O морфолин); 4.41 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2N); 9.19 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 32.0 (CH_2CO); 43.1 (CH_2N); 45.4 (CH_2N морфолин); 46.1 (CH_2N морфолин); 52.3 (OCH_3); 66.0 (CH_2O морфолин); 66.3 (CH_2O морфолин); 130.4 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.5 (C-3); 148.7 (C-5); 150.3 (C-8a); 159.1 (C-7); 171.1 (C=O). Найдено, %: C 39.34; H 4.12; N 28.31. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_7$. Вычислено, %: C 39.40; H 4.07; N 28.27.

[7-(Диметиламино)-1-(2-цианоэтил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанид (5a). Выход 86 мг (41%), желтые кристаллы, т. пл. 198–200°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3109, 3025, 2985, 2943, 2258, 1668, 1608, 1568, 1518, 1493, 1454, 1404, 1336, 1281, 1261, 1240, 1219, 1182, 1149, 1101, 1065, 1016, 995, 945, 827. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.10 (2H, т, $J = 6.2$, CH_2CN); 3.27 (3H, с, NCH_3); 3.29 (3H, с, NCH_3); 4.48 (2H, т, $J = 6.2$, CH_2N); 9.26 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.0 (CH_2CN); 37.9 (NCH_3); 38.3 (NCH_3); 43.1 (CH_2N); 118.8 (CN); 130.0 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.6 (C-3); 148.3 (C-5); 150.3 (C-8a); 159.9 (C-7). Найдено, %: C 37.19; H 3.69; N 39.12. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, %: C 37.39; H 3.45; N 39.24.

Динитро[7-(пирролидин-1-ил)-1-(2-цианоэтил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]метанид (5b). Выход 160 мг (51%), коричневые кристаллы, т. пл. 170–173°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3117, 2980, 2935, 2885, 2253, 1668, 1593, 1553, 1514, 1493, 1458, 1435, 1340, 1292, 1244, 1149, 1180, 1097, 1020, 970, 949, 924, 858. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.80–2.10 (4H, м, 3,4- CH_2 пирролидин); 3.11 (2H, т, $J = 6.2$, CH_2CN); 3.60–3.75 (4H, м, 2,5- CH_2 пирролидин); 4.47 (2H, т, $J = 6.2$, CH_2N); 9.31 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.0 (CH_2CN); 24.9 (CH_2 пирролидин); 25.2 (CH_2 пирролидин); 43.2 (NCH_2); 48.5 (NCH_2 пирролидин); 49.0 (NCH_2 пирролидин); 118.8 (CN); 129.5 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.5 (C-3); 148.5 (C-5); 150.1 (C-8a); 157.6 (C-7). Найдено, %: C 41.32; H 3.93; N 36.15. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, %: C 41.50; H 3.77; N 36.30.

Динитро[7-(пиперидин-1-ил)-1-(2-цианоэтил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]метанид (5c). Выход 121 мг (58%), коричневые кристаллы, т. пл. 193–195°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3111, 3045, 3018, 2941, 2920, 2856, 2249, 1699, 1622, 1522, 1473, 1423, 1404, 1371, 1344, 1309, 1271, 1240, 1165, 1113, 1051, 1022, 999, 972, 897. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.40–1.55 (4H, м, CH_2 пиперидин); 1.55–1.67 (2H, м, CH_2 пиперидин); 3.03 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2CN); 3.70–3.85 (4H, м, 2,6- CH_2 пиперидин); 4.29 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2N); 8.88 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.2 (CH_2CN); 24.6 (CH_2 пиперидин); 25.7 (CH_2 пиперидин); 26.2 (CH_2 пиперидин); 42.3 (CH_2N); 45.1 (NCH_2 пиперидин); 45.3 (NCH_2 пиперидин); 118.8 (CN); 129.9 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 133.5 (C-3); 148.2 (C-5); 152.9 (C-8a); 162.9 (C-7). Найдено, %: C 43.33; H 4.27; N 34.78. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, %: C 43.21; H 4.18; N 34.89.

[7-(Морфолин-4-ил)-1-(2-цианоэтил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-нум-5-ил]динитрометанид (5d). Выход 110 мг (53%), коричневые кристаллы, т. пл. 211–213°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3167, 3010, 2918, 2868, 2254, 1666, 1583, 1547, 1512, 1445, 1367, 1313, 1250, 1207, 1153, 1114, 1066, 1020, 982, 943, 864. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.09 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2CN); 3.66 (2H, т, $J = 4.8$, CH_2N морфолин); 3.70 (2H, т, $J = 4.8$, CH_2N морфолин); 3.87 (2H, т, $J = 4.8$, CH_2O морфолин); 3.95 (2H, т, $J = 4.8$, CH_2O морфолин); 4.48 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2N); 9.26 (1H, с, CH триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.0 (CH_2CN); 42.3 (CH_2N); 45.4 (CH_2N морфолин); 46.1 (CH_2N морфолин); 66.1 (CH_2O морфолин); 66.4 (CH_2O морфолин); 118.8 (CN); 130.6 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.8 (C-3); 148.7 (C-5); 150.6 (C-8a); 159.1 (C-7). Найдено, %: C 39.75; H 3.71; N 34.45. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_9\text{O}_5$. Вычислено, %: C 39.67; H 3.61; N 34.70.

Рентгеноструктурное исследование соединений 2a, 3a проведено на дифрактометре Xcalibur 3. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием раствора соединения в Me_2CO (соединение 2a) или в MeOH (соединение 3a). Полный набор рентгеноструктурных данных соединений 2a, 3a депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2179254 и CCDC 1919406 соответственно).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений 2–5 a–d, полный набор рентгеноструктурных данных соединений 2a и 3a, а также данные квантово-химических расчетов, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

- Ono, N.; Feuer, H. *The Nitro Group in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- Bakharev, V. V.; Gidasov, A. A.; Parfenov, V. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 659.
- Zlotin, S. G.; Dalinger, I. L.; Makhova, N. N.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 1.
- Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Korsunskii, B. L. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 279.
- Sukhorukov, A. Yu.; Sukhanova, A. A.; Zlotin, S. G. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 6191.
- Zlotin, S. G.; Churakov, A. M.; Dalinger, I. L.; Luk'yanov, O. A.; Makhova, N. N.; Sukhorukov, A. Yu.; Tartakovsky, V. A. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 535.
- Tabolin, A.; Sukhorukov, A. Yu.; Ioffe, S. L.; Dilman, A. D. *Synthesis* **2017**, 3255.
- Tabolin, A. A.; Sukhorukov, A. Yu.; Ioffe, S. L. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 1489.
- Zlotin, S. G.; Churakov, A. M.; Egorov, M. P.; Fershtat, L. L.; Klenov, M. S.; Kuchurov, I. V.; Makhova, N. N.; Smirnov, G. A.; Tomilov, Y. V.; Tartakovsky, V. A. *Mendeleev Commun.* **2021**, *31*, 731.
- Zard, S. Z. *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 1730.
- Lim, F. P. L.; Dolzhenko, A. V. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *85*, 371.
- Dolzhenko, A. V.; Dolzhenko, A. V.; Chui, W.-K. *Heterocycles* **2006**, *68*, 1723.
- Kow, K. K.; Dolzhenko, A. V. *Heterocycles* **2019**, *98*, 175.
- Perlmutter, P. *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*; Pergamon Press: Oxford, 1992.

15. Maltsev, O. V.; Beletskaya, I. P.; Zlotin, S. G. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, 80, 1067.
16. Vicario, J. L.; Badía, D.; Carrillo, L. *Synthesis* **2007**, 2065.
17. Rosini, G.; Ballini, R. *Synthesis* **1988**, 833.
18. Thirumalaikumar, M. *Org. Prep. Proc. Int.* **2011**, 43, 67.
19. Roca-Lopez, D.; Sadaba, D.; Delso, I.; Herrera, R. P.; Tejero, T.; Merino, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 2561.
20. Tsogoeva, S. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1701.
21. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Palmieri, A.; Petrini, M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 933.
22. Golod, E. L.; Bagal, L. I. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, 30, 29.
23. Tselinskii, I. V.; Shokhor, I. N.; Bagal, L. I. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, 30, 983.
24. Stepanova, O. P.; Golod, E. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1246.
25. Nikolaev, B. D.; Tishko, I. A.; Ishchenko, M. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 486.
26. Stepanova, O. P.; Poryadkova, M. A.; Golod, E. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, 30, 1533.
27. Stepanova, O. P.; Golod, E. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, 30, 1601.
28. Kofman, T. P.; Trubitsyn, A. E.; Dmitrienko, I. V.; Glazkova, E. Yu.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 758.
29. Kofman, T. P.; Trubitsin, A. E.; Dmitrienko, I. V.; Glazkova, E. Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 874.
30. Semenov, V. V.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 332.
31. Gidasпов, A. A.; Bakharev, V. V.; Kachanovskaya, E. V.; Yakunina, N. G.; Bulychev, Yu. N. *Pharm. Chem. J.* **2002**, 36, 366.
32. Bakharev, V. V.; Gidasпов, A. A.; Zueva, M. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, 76, 1846.
33. Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А.; Косарева, Е. А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2006**, 49(8), 10.
34. Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А.; Косарева, Е. А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2004**, 47(7), 138.
35. Golovina, O. V.; Bakharev, V. V.; Golovin, E. V.; Parfenov, V. E.; Slepukhin, P. A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 3858.
36. Volkova, Y. A.; Averina, E. B.; Vasilenko, D. A.; Sedenkova, K. N.; Grishin, Y. K.; Bruheim, P.; Kuznetsova, T. S.; Zefirov, N. S. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 3192.
37. Vasilenko, D. A.; Averina, E. B.; Zefirov, N. A.; Wobith, B.; Grishin, Y. K.; Rybakov, V. B.; Zefirova, O. N.; Kuznetsova, T. S.; Kuznetsov, S. A.; Zefirov, N. S. *Mendeleev Commun.* **2017**, 27, 228.
38. Volkova, Y. A.; Ivanova, O. A.; Budynina, E. M.; Averina, E. B.; Kuznetsova, T. S.; Zefirov, N. S. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 2034.
39. Budynina, E. M.; Ivanova, O. A.; Averina, E. B.; Kuznetsova, T. S.; Zefirov, N. S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 647.
40. Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Suponitsky, K. Y. *Mendeleev Commun.* **2006**, 16, 264.
41. Axthammer, Q. J.; Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Scharf, R.; Unger, C. C. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 18909.