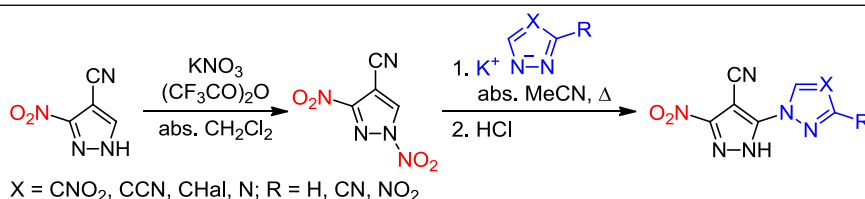


## Первый пример кинезамещения в ряду 1,3-динитропиразолов

Татьяна К. Шкинева<sup>1</sup>, Светлана А. Краснова<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

Поступило 2.04.2024  
Принято после доработки 20.05.2024



Новые C–N-связанные бисазолы получены с помощью кинезамещения 1,3-динитро-1H-пиразол-4-карбонитрила действием N-азолов. С помощью многоядерной спектроскопии ЯМР изучены их спектральные характеристики.

**Ключевые слова:** бипиразолы, N-нитропиразолы, нитроцианопиразолы, пиразолилтриазол, пиразолы, аминогруппа, кинезамещение, нитрогруппа, окисление.

Пиразол – один из ключевых ароматических азотсодержащих гетероциклов, востребованных в современной органической химии.<sup>1</sup> Соединения на основе пиразола используются в синтезе агрохимикатов<sup>2</sup> и биологически активных соединений,<sup>3</sup> обладающих самой разнообразной активностью, в том числе противомикробной,<sup>4</sup> противовирусной<sup>5</sup> и противоопухолевой.<sup>6</sup> Производные пиразола также широко применяются в химии материалов, например в качестве компонентов красителей,<sup>7</sup> люминофоров<sup>8</sup> и жидких кристаллов.<sup>9</sup>

Широко известно, что пиразол способен образовывать стабильные нитропроизводные – ключевые синтоны при получении новых перспективных соединений,<sup>10</sup> в том числе экологически чистых энергетических материалов.<sup>11,12</sup> В последнее время прилагаются большие усилия по изучению биоактивного потенциала нитрогетероциклов.<sup>13</sup> Следует отметить, что наличие нитрогруппы в пиразольном цикле не только позволяет получить на ее основе другие азотсодержащие функциональные группы,<sup>14</sup> но и оказывает значительное направляющее и активирующее влияние на целый ряд реакций, в том числе на реакции нуклеофильного замещения,<sup>15</sup> что расширяет возможности дальнейшей функционализации полученных соединений.

Ключевой особенностью пиразола, кардинально отличающей его от других NH-азолов, является способность образовывать устойчивые N-нитропроизводные. Их используют как в качестве удобных синтонов в дальнейшем синтезе,<sup>12,16–18</sup> так и в качестве мощных, но в то же время мягких и удобных нитрующих агентов в ароматическом электрофильном замещении (S<sub>E</sub>Ar) как

контролируемых источников иона нитрония.<sup>19</sup> Кроме того, N-нитропиразолы являются новым классом экзогенных доноров оксида азота (NO) – универсального регулятора биологических процессов.<sup>20</sup>

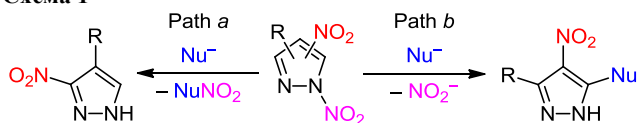
Еще одними перспективными многофункциональными синтонами являются цианопиразолы.<sup>21</sup> Они используются в качестве полупродуктов в синтезе широкого круга фармацевтических<sup>22</sup> и агрохимических<sup>23</sup> препаратов и энергоемких ансамблей.<sup>24</sup>

Целью нашей работы являлось изучение методов синтеза и свойств нитроцианопиразолов, в частности в рамках данной работы нами показано, что из таких соединений под действием различных NH-азолов могут быть получены бициклические системы.

Одним из эффективных методов получения пиразолсодержащих бициклических производных является реакция кинезамещения N-нитропиразолов.<sup>18</sup> Она является частным случаем нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub><sup>H</sup>), в котором связь C–H пиразольного цикла рассматривается в качестве самостоятельного функционального фрагмента<sup>25</sup> и позволяет проводить направленную модификацию органических соединений.

Предыдущие исследования показали, что при воздействии на C,N-динитропиразолы нуклеофилов возможны два направления реакции, которые зависят от взаимного расположения заместителей (схема 1): денитрование по положению 1 (путь a), характерное для 1,3-динитропиразолов,<sup>17,26</sup> и кинезамещение N-нитрогруппы (путь b), характерное для 1,4-динитропиразолов, с образованием 5-замещенных 4-нитропиразолов.<sup>26</sup>

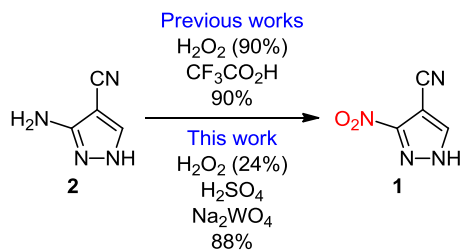
Схема 1



В литературе описан единственный пример кинезамещения *N*-нитропиразола, содержащего нитрогруппу в положении 3, – взаимодействие 1,3,4-тринитропиразола с нуклеофилами, приводящее к образованию 5-замещенных 3,4-динитропиразолов, однако в этом случае имеется и нитрогруппа в положении 4, которая активирует соседнее положение пиразольного цикла.<sup>18,27</sup>

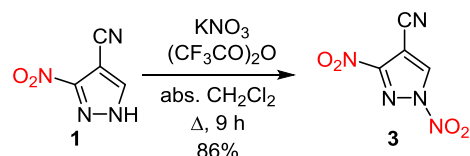
Нами впервые показано, что замена нитрогруппы в положении 4 пиразольного цикла на менее электроотрицательную группу CN позволяет провести реакции кинезамещения в таком модифицированном 1,3-динитропиразоле. Исходный *N*-нитропиразол может быть получен на основе 3-нитро-4-циано-1*H*-пиразола (**1**). В рамках данной работы мы также усовершенствовали классический метод его синтеза,<sup>28</sup> основанный на окислении 3-амино-4-циано-1*H*-пиразола (**2**) перекисью водорода в трифторуксусной кислоте при 50°C, при котором выход целевого соединения **1** составлял 90% (схема 2). Мы нашли более мягкие условия для данной реакции, опираясь на ранее разработанные способы окисления аминифуразанов.<sup>29</sup> Исследования показали, что использование системы Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> позволяет значительно понизить концентрацию перекиси водорода до 24% и при той же температуре за 3.5 ч получить продукт **1** с выходом 88% (схема 2).

Схема 2



Нами изучено *N*-нитрование нитроцианопиразола **1**. Наиболее широко применяемым для этих целей нитрующим агентом является образующийся *in situ* ацилнитрат в среде различных растворителей.<sup>30</sup> Этот подход и использовался нами для получения *N*-нитропиразола **3**. Мы исследовали 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 (KNO<sub>3</sub>–(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O или HNO<sub>3</sub>–Ac<sub>2</sub>O) и растворителя (AcOH, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Наиболее эффективной оказалась нитрующая смесь, не содержащая протонных кислот. Таким образом, обработка соединения **1** смесью KNO<sub>3</sub>–(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в абсолютном CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 9 ч приводит к *N*-нитропроизводному **3** с хорошим выходом при полной конверсии исходного нитроцианопиразола **1** (схема 3). Получение 1,3-динитропиразола подтверждает извест-

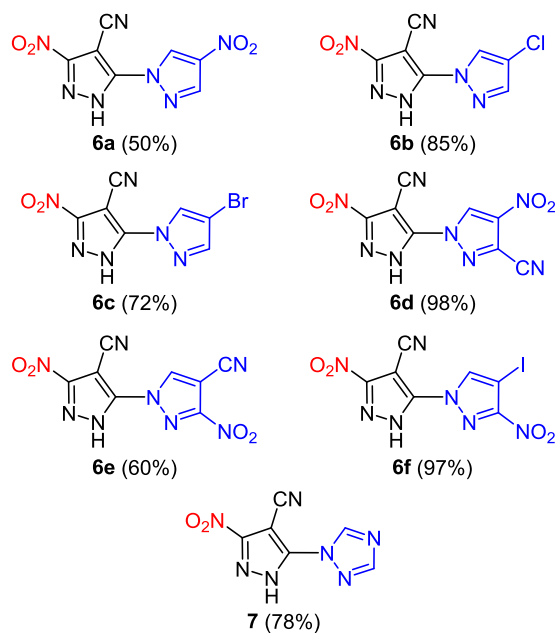
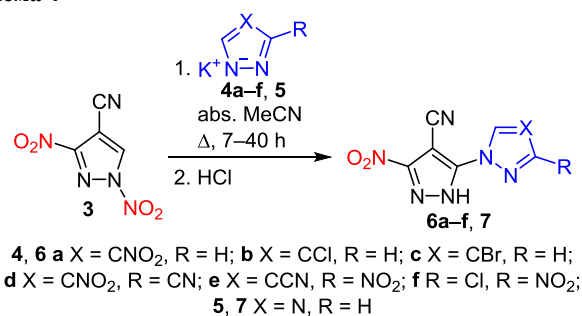
Схема 3



ную закономерность, согласно которой в ряду нитропиразолов *N*-нитрование идет по атому азота, наиболее удаленному от нитрогруппы.<sup>14b,26,30</sup>

Для изучения взаимодействия динитроцианопиразола **3** с *N*-нуклеофилами были выбраны пиразолы **4a–f** и триазол **5**, которые использовали в виде калиевых солей (схема 4). В результате нами показано, что соединение **3** вступает в реакцию кинезамещения, которая протекает с хорошими выходами с образованием C–N-связанных бициклических продуктов **6a–f** и **7**.

Схема 4

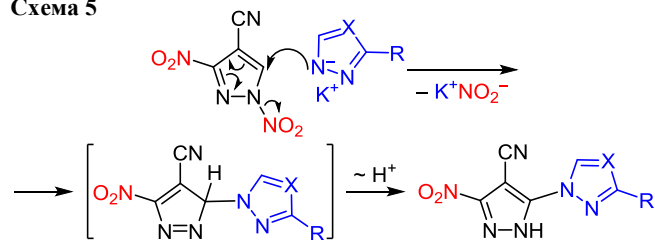


Для получения калиевых солей наиболее подходящими основаниями оказались KOH в случае пиразолов **4a–f** и *t*-BuOK для триазола **5**. Найдено, что наиболее эффективно реакции кинезамещения протекают в среде абсолютного MeCN при кипячении *N*-нитропиразола **3** с небольшим избытком нуклеофила (1.3 экв.) в течение 7–40 ч. При использовании в качестве нуклеофилов несимметрично замещенных пиразолов **4d–f** теоретически возможно образование смеси изомерных продук-

тов, однако во всех случаях нуклеофил присоединяется по атому азота цикла, наиболее удаленному от акцепторных заместителей, с образованием продуктов **6d–f**.

Ранее при изучении взаимодействия 1,4-динитропиразолов с N-нуклеофилами, в том числе и анионными, был предложен синхронный механизм этой реакции без промежуточного образования анионного  $\sigma$ -комплекса.<sup>26</sup> Образующийся при этом 3H-пиразол претерпевает быструю ароматизацию в NH-продукт. Этот механизм не подразумевает непосредственного вовлечения в реакцию нитрогруппы в положении 4 пиразольного цикла. Мы предполагаем, что в нашем случае кинезамещение проходит по такому же механизму (схема 5), что и позволило заместить 4-нитрогруппу на цианогруппу.

Схема 5



Следует отметить, что полученные C–N-связанные бициклы могут представлять интерес в качестве биологически активных соединений,<sup>31</sup> использоваться как полидентатные лиганды в катализируемых палладием реакциях аминирования<sup>32</sup> и как энергетические соединения.<sup>18</sup>

Строение всех полученных соединений установлено с применением ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N и подтверждено данными масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа.

Направление N-нитрования пиразола **1**, а также кинезамещения в соединении **3** с образованием 3,4-замещенных бипиразолов **6d–f** однозначно установлено из анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. При отнесении сигналов пиразольного цикла использовались хорошо известные в ряду пиразолов закономерности. Согласно этим правилам,<sup>16</sup> в N-незамещенных или содержащих N-электроноакцепторные заместители пиразолах в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H химические сдвиги атомов водорода обычно располагаются в последовательности:  $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) \geq \delta(\text{H-4})$ , а химические сдвиги атомов углерода C-5, как правило, лежат в более сильном поле, чем химические сдвиги атома C-3. Причем сигналы атомов углерода, связанных с нитрогруппой, уширены из-за квадрупольной релаксации <sup>13</sup>C–<sup>14</sup>N, а наибольшая интенсивность среди сигналов ароматических атомов углерода у незамещенного атома C.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H N-нитропиразола **3** наблюдается единственный слабополюсный сигнал атома водорода при 10.07 м. д., соответствующий атому H-5. Аналогично в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H бипиразолов **6d–f** тоже наблюдается этот сигнал при 8.81–9.64 м. д. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C этих соединений сигнал атома углерода, связанного с водородом, наблюдается при 130.0–138.8 м. д.,

что соответствует атому C-5. Это подтверждается наличием аналогичного сигнала при 136.1 м. д. в спектре ЯМР <sup>13</sup>C N-нитропроизводного **3**. Следует отметить, что наличие N-азольного заместителя в положении 5 пиразольного цикла приводит к слабополюсному сдвигу сигнала пиразольного атома углерода, несущего этот заместитель, на 5–10 м. д. Одновременно происходит сдвиг в более сильное поле сигнала соседнего атома C-4 на ~10 м. д. при практически неизменном сигнале атома C-3.

Таким образом, нами разработаны препаративные методы синтеза 3-нитро-4-циано-1H-пиразола и его N-нитропроизводного. Впервые показано, что в ряду 1,3-динитропиразолов возможно кинезамещение N-нитрогруппы действием калиевых солей азолов с образованием соответствующих бициклических соединений. Выявлены спектральные закономерности полученных C–N-связанных продуктов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker Alpha в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N (300, 76 и 22 МГц соответственно) записаны на спектрометре Bruker AM-300 в ДМСO-d<sub>6</sub> при 299К. Внутренний стандарт для спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C – TMS, для спектра ЯМР <sup>14</sup>N – MeNO<sub>2</sub>. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (прямой ввод, ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer Series II 2400. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP20 (скорость нагрева 4°C/мин) и не корректированы. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Merck Silicagel 60 F<sub>254</sub>.

Исходный 3-амино-1H-пиразол-4-карбонитрил (**2**) получен по литературной методике.<sup>33</sup>

**3-Нитро-1H-пиразол-4-карбонитрил (1).** К 190 мл (1.46 моль) 24% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ρ 1.088 г/мл) в течение 1 ч при 0–5°C и перемешивании прикапывают 87 мл (1.6 моль) 98% раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ 1.84 г/мл). Далее присыпают 4.04 г (0.04 моль) аминопиразола **2** и 24.45 г (0.07 моль) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Суспензию нагревают до 50°C, перемешивают при данной температуре в течение 3.5 ч. Полученный раствор охлаждают, разбавляют 300 мл H<sub>2</sub>O. Полученную смесь экстрагируют EtOAc (3 × 30 мл), органический слой дополнительно промывают H<sub>2</sub>O, отделяют и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Выход 4.54 г (88%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 154–155°C (H<sub>2</sub>O) (т. пл. 154–155°C<sup>28</sup>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3266, 2256, 1568, 1535, 1404, 1343, 1298, 1114, 1092, 944, 834, 794, 735, 631. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 14.75 (1H, уш. с, NH); 8.90 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 155.1 (C-3); 139.5 (C-5); 111.3 (CN); 87.9 (C-4). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N, δ, м. д.: –24.51 (CNO<sub>2</sub>).

**1,3-Динитро-1H-пиразол-4-карбонитрил (3).** К 15 мл абсолютного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 5–10°C порциями добавляют

4.28 г (0.031 моль) нитроцианопиразола **1** и 4.65 г (0.046 моль)  $\text{KNO}_3$ . Далее к реакционной смеси при 5–10°C прикапывают 11 мл (0.078 моль) трифторуксусного ангидрида в 10 мл абсолютного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Полученную смесь перемешивают при данной температуре в течение 9 ч. Реакционную смесь выливают в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  со льдом, органический слой отделяют. Водный слой экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 30 мл). Органический слой собирают, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют при пониженном давлении. Выход 4.88 г (86%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 69–70°C ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3327, 3137, 2959, 2255, 1672, 1572, 1537, 1412, 1342, 1292, 1249, 1073, 839, 813, 630. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 10.07 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 139.4 (С-3); 136.1 (С-5); 109.2 (СN); 91.1 (С-4). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: –27.46 ( $\text{CNO}_2$ ); –66.11 ( $\text{NNO}_2$ ). Найдено, %: С 26.11; Н 0.52; N 38.10.  $\text{C}_4\text{HN}_5\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 26.24; Н 0.55; N 38.25.

**Получение С–N-связанных бисгетероциклов 6a–f, 7** (общий метод). В смеси  $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ , 20:1 растворяют 170 мг (0.003 моль)  $\text{KOH}$  и 0.003 моль пиразола **4a–f** или к раствору 340 мг (0.003 моль) *t*-BuOK в 10 мл  $\text{MeOH}$  добавляют 210 мг (0.003 моль) триазола **5**. Перемешивают при 25°C в течение 30 мин, после чего удаляют растворитель при пониженном давлении. Получившуюся соль (0.003 моль) при 25°C добавляют к раствору 370 мг (0.002 моль) динитроцианопиразола **3** в 4 мл абсолютного  $\text{MeCN}$ . Реакционную смесь кипятят в течение 7–40 ч, после чего охлаждают и выливают в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученную смесь подкисляют концентрированной  $\text{HCl}$  до pH 1. В случае соединений **6a–c, f** выпадает осадок, его фильтруют, фильтрат экстрагируют  $\text{EtOAc}$  (3 × 40 мл), органический слой собирают и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают при пониженном давлении, осадки объединяют. В случае соединений **6d, e, 7** осадок не выпадает. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют  $\text{EtOAc}$  (3 × 40 мл), органический слой собирают, объединяют и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют при пониженном давлении.

**4,5'-Динитро-2'H-[1,3'-бипиразол]-4'-карбонитрил (6a)**. Время реакции 25 ч. Выход 249 мг (50%), оранжевые кристаллы, т. пл. 87–88°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3109, 2247, 1891, 1609, 1532, 1411, 1350, 1281, 1078, 919. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.36 (1H, с, Н-5); 8.72 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 154.2 (С-3'); 146.8 (С-5'); 138.2 (3-СН); 137.2 (С-4); 129.0 (5-СН); 111.1 (СN); 79.3 (С-4'). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 249 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (100), 163 (40), 46 (40). Найдено,  $m/z$ : 248.0182 [ $\text{M-H}$ ]<sup>–</sup>.  $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 248.0174.

**5'-Нитро-4-хлор-2'H-[1,3'-бипиразол]-4'-карбонитрил (6b)**. Время реакции 30 ч. Выход 405 мг (85%), желтый порошок, т. пл. >320°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3457, 3131, 2422, 1621, 1527, 1348, 1082, 922. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.53 (1H, с, Н-5); 7.90 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 153.4 (С-3'); 145.9 (С-5'); 141.8 (3-СН); 127.6 (5-СН); 112.9 (С-4); 110.5 (СN); 78.2 (С-4'). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 238 [ $\text{M}^{(35)\text{Cl}}$ ]<sup>+</sup> (75), 240 [ $^{(37)\text{Cl}}\text{M}$ ]<sup>+</sup> (25), 46 (100). Найдено, %: С 32.74; Н 1.74;

N 32.46.  $\text{C}_7\text{H}_3\text{ClN}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 32.76; Н 1.96; N 32.75.

**4-Бром-5'-нитро-2'H-[1,3'-бипиразол]-4'-карбонитрил (6c)**. Время реакции 9 ч. Выход 407 мг (72%), желтые кристаллы, т. пл. >320°C ( $\text{H}_2\text{O}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3171, 2251, 1605, 1525, 1357, 1083, 929, 813, 767. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.58 (1H, с, Н-5); 8.11 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 156.8 (С-3'); 150.7 (С-5'); 141.4 (3-СН); 128.4 (5-СН); 113.6 (СN), 94.6 (С-4), 75.3 (С-4'). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 282 [ $\text{M}^{(79)\text{Br}}$ ]<sup>+</sup> (100), 284 [ $\text{M}^{(81)\text{Br}}$ ]<sup>+</sup> (100), 46 (100). Найдено, %: С 28.04; Н 1.14; N 27.66.  $\text{C}_7\text{H}_3\text{BrN}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 27.93; Н 1.67; N 27.91.

**4,5'-Динитро-2'H-[1,3'-бипиразол]-3,4'-дикарбонитрил (6d)**. Время реакции 15 ч. Выход 537 мг (98%), оранжевые кристаллы, т. пл. 122–123°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3619, 3546, 3134, 2251, 1629, 1553, 1514, 1367, 941, 830. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.64 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 155.8 (С-3'); 147.6 (С-5'); 137.7 (С-3); 130.0 (5-СН); 121.8 (С-4), 111.7 (СN), 110.8 (СN), 78.2 (С-4'). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: –27.22 ( $\text{CNO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 273.0117 [ $\text{M-H}$ ]<sup>–</sup>.  $\text{C}_8\text{HN}_8\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 273.0126.

**3,5'-Динитро-2'H-[1,3'-бипиразол]-4,4'-дикарбонитрил (6e)**. Время реакции 40 ч. Выход 329 мг (60%), бурые кристаллы, т. пл. 133–134°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3471, 3149, 2258, 1554, 1337, 1100, 943. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.49 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 155.5 (С-3,3'); 147.5 (С-5'); 138.8 (5-СН); 111.5 (СN); 110.5 (СN); 90.9 (С-4); 78.2 (С-4'). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 274 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (80), 138 (60), 46 (100). Найдено,  $m/z$ : 273.0127 [ $\text{M-H}$ ]<sup>–</sup>.  $\text{C}_8\text{HN}_8\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 273.0126.

**4-Иод-3,5'-динитро-2'H-[1,3'-бипиразол]-4'-карбонитрил (6f)**. Время реакции 16 ч. Выход 727 мг (97%), коричневые кристаллы, т. пл. 187–188°C ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3130, 2257, 1548, 1492, 1380, 1360, 1329, 1310, 1043, 936, 826. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.81 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 156.6 (С-3'); 154.7 (С-3); 147.2 (С-5'); 138.4 (5-СН); 111.2 (СN); 78.3 (С-4'); 59.4 (С-4). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: –22.81 ( $\text{CNO}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 375 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (40), 127 (40), 46 (100). Найдено,  $m/z$ : 373.9141 [ $\text{M-H}$ ]<sup>–</sup>.  $\text{C}_7\text{HIN}_7\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 373.9141.

**3-Нитро-5-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (7)**. Время реакции 7 ч. Выход 320 мг (78%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 170–171°C ( $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3492, 3128, 2252, 1607, 1533, 1511, 1341, 1102, 940, 835. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.21 (1H, с, Н-5 триазол); 8.44 (1H, с, Н-3 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 153.9 (С-3); 153.3 (3-СН триазол); 144.8 (С-5); 143.8 (5-СН триазол); 110.7 (СN); 79.3 (С-4). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: –30.94 ( $\text{CNO}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 205 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (80), 178 (100), 106 (20), 91 (20), 77 (60). Найдено, %: С 33.58; Н 1.78; N 45.00.  $3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 33.19; Н 2.01; N 45.15.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$  синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

## Список литературы

- Brown, A. W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2018**, *126*, 55.
- (a) Giornal, F.; Pazenok, S.; Rodefeld, L.; Lui, N.; Vors, J. P.; Leroux, F. R. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *152*, 2. (b) Di, S.; Wang, Z.; Cang, T.; Xie, Y.; Zhao, H.; Qi, P.; Wang, X.; Xu, H.; Wang, X. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *222*, 112534.
- (a) Faria, J. V.; Vegi, P. F.; Miguita, A. G. C.; dos Santos, M. S.; Boechat, N.; Bernardino, A. M. R. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 5891. (b) Taylor, R. D.; MacCoss, M.; Lawson, A. D. G. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5845. (c) Burmistrov, V. V.; Morisseau, C.; Shkineva, T. K.; Danilov, D. V.; Gladkikh, B. P.; Butov, G. M.; Fayzullin, R. F.; Dutova, T. Ya.; Hammock, B. D.; Dalinger, I. L. *J. Fluorine Chem.* **2023**, *266*, 110087.
- Abdel-Aziz, H. A.; Mekawey, A. A. I.; Dawood, K. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 36373.
- Dawood, K. M.; Eldebss, T. M. A.; El-Zahabi, H. S. A.; Yousef, M. H. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *102*, 266.
- (a) Stecoza, C. E.; Nitulescu, G. M.; Draghici, C.; Caproiu, M. T.; Olaru, O. T.; Bostan, M.; Mihaila, M. *Pharmaceu* **2021**, *14*, 438. (b) Dawood, K. M.; Eldebss, T. M. A.; El-Zahabi, H. S. A.; Yousef, M. H.; Metz, P. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *70*, 7403.
- Rizk, H. F.; Ibrahim, S. A.; El-Borai, M. A. *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 863.
- Utochnikova, V. V.; Vatsadze, I. A.; Tsymbarenko, D. M.; Goloveshkin, A. S.; Vatsadze, S. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 25480.
- Kotian, S. Y.; Mohan, C. D.; Merlo, A. A.; Rangappa S.; Nayak, C. S.; Rai, K. M. L.; Rangappa, K. S. *J. Mol. Liq.* **2020**, *297*, 111686.
- Zlotin, S. G.; Dalinger, I. L.; Makhova, N. N.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 1.
- (a) Zhou, J.; Zhang, J.; Wang, B.; Qiu, L.; Sheremetev, A. B. *FirePhysChem* **2022**, *2*, 83. (b) Zhang, S.; Gao, Z.; Lan, D.; Jia, Q.; Liu, N.; Zhang, J.; Kou, K. *Molecules* **2020**, *25*, 3475. (c) Gao, H.; Zhang, Q.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4193. (d) Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Shkineva, T. K.; Lempert, D. B.; Sheremetev A. B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14780. (e) Khoranyan, T. E.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Shakhnes, A. Kh.; Muravyev, N. V.; Sheremetev, A. B.; Dalinger, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58*, 37. (f) Reinhardt, E.; Lenz, T.; Bauer, L.; Stierstorfer, J.; Klapötke, T. M. *Molecules* **2023**, *28*, 6489. (h) Smirnov, G. A.; Vatsadze, I. A.; Gerasimov, A. M.; Shkineva, T. K.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Dalinger, I. L. *Russ. Chem. Bull.* **2024**, *73*, 5.
- Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Kormanov, A. V.; Kozeev, A. M.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *FirePhysChem* **2021**, *1*, 83.
- (a) Budnikov, A. S.; Lopat'eva, E. R.; Krylov, I. B.; Segida, O. O.; Lastovko, A. V.; Ilovaisky, A. I.; Nikishin, G. I.; Glinushkin, A. P.; Terent'ev, A. O. *J. Agric. Food Chem.* **2022**, *70*, 15, 4572. (b) Bastrakov, M.; Starosotnikov, A. *Pharmaceuticals* **2022**, *15*, 705.
- (a) D'yachenko, V. S.; Danilov, D. V.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Burmistrov, V. V.; Butov, G. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 129. (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.
- (a) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A.; Nelyubina, Y. V. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, *59*, 911. (b) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Synthesis* **2012**, *44*, 2058. (c) Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Dalinger, I. L. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 429.
- (a) Janssen, J. W. A. M.; Koeners, H. J.; Kruse, C. G.; Habrakern, C. L. *J. Org. Chem.* **1973**, 1777. (b) Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Boldinova, V. N.; Vatsadze, I. A.; Dalinger, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 703.
- Lebraken, C. L.; Poels, E. K. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2893.
- Tang, Y.; He, C.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3879.
- Yang, T.; Li, X.; Deng, S.; Qi, X.; Cong, H.; Cheng, H.-G.; Shi, L.; Zhou, Q.; Zhuang, L. *JACS Au* **2022**, *2*, 2152.
- (a) Grigor'ev, N. B.; Kalinkina, M. A.; Chechekin, G. V.; Nikitin, V. B.; Engalycheva, G. N.; Belyshkina, N. N.; Levina, V. I.; Dalinger, I. L.; Mashkovskiy, M. D.; Shevelev, S. A.; Litosh, V. A.; Verner, M. V.; Severina, I. S.; Kalinka, M. E.; Arzamazsev, A. P.; Granik, B. G. *Pharm. Chem. J.* **1998**, *32*, 127. (b) Grigor'ev, N. B.; Levina, V. I.; Dalinger, I. L.; Granik, B. G.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **1996**, 11. (c) Xuan, B.; Wang, T.; Chiou, G. C. Y.; Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Shevelev, S. A. *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* **2001**, *17*, 505.
- Chen, Z.; Zhang, Y.; Nie, J.; Ma, J.-A. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2120.
- (a) Swetha, K. S.; Parameshwar, R.; Reddy, B. M.; Babu, V. H. *Med. Chem. Res.* **2013**, *22*, 4886. (b) Tageldin, G. N.; Fahmy, S. M.; Ashour, H. M.; Khalil, M. A.; Nassra, R. A.; Labouta, I. M. *Bioorg. Chem.* **2018**, *78*, 358. (c) El-Qaliei, M. I. H.; Mousa, S. A. S.; Mahross, M. H.; Hassane, A. M. A.; Gad-Elkareem, M. A. M.; Anouar, E. H.; Snoussi, M.; Aouadi, K.; Kadri, A. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1264*, 133299.
- Zhang, Y.; Chen, Z.; Nie, J.; Zhang, F.-G.; Ma, J.-A. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7148.
- (a) Benz, M.; Stierstorfer, J.; Klapötke, T. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1. (b) Cao, Y.; Cai, Z.; Shi, J.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Zhang, W. *Energ. Mat. Front.* **2022**, *3*, 26.
- Makosza, M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 1.
- Zaitsev, A. A.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 589.
- Dalinger, I. L.; Cherkasova, T. I.; Popova, G. P.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Shevelev S. A.; Kanishchev, M. I. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 410.
- Vinogradov, V. M.; Cherkasova, T. I.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1552.
- (a) Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 350. (b) Khoranyan, T. E.; Serushkina, O. V.; Vatsadze, I. A.; Suponitsky, K. Yu.; Monogarov, K. A.; Shkineva, T. K.; Dalinger, I. L. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 1750.
- Vatsadze, I. A.; Serushkina, O. V.; Dutov, M. D.; Shkineva, T. K.; Suponitsky, K. Yu.; Ugrak, B. I.; Dalinger, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 695.
- (a) Dawood, K. M.; Abbas, A. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 279. (b) Rostom, S. A. F. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 2767.
- (a) Singer, R. A.; Dore, M.; Sieser, J. E.; Berliner, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3727. (b) Withbroe, G. J.; Singer, R. A.; Sieser, J. E. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 480.
- Robins, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 784.