

Синтез и изучение изомерных моно- и динитропроизводных 3-метил-4-(пиразол-3-ил)фуразана

Игорь Л. Далингер¹, Ирина А. Вацадзе¹, Татьяна К. Шкинева¹,
Александр В. Корманов¹, Андрей М. Козеев¹, Борис Б. Аверкиев^{2,3},
Александр И. Далингер⁴, Михаил К. Беклемишев⁴, Алексей Б. Шереметев^{1*}

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

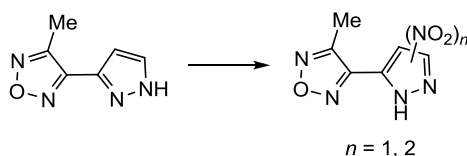
² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия; e-mail: averkiev75@gmail.com

³ Университет Стоктон,
Вера Кинг Фаррис Драйв, 101, Гелловэй, Нью-Джерси 08205, США

⁴ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, дом 1, стр. 3, Москва 11999, Россия; e-mail: mkb@analyt.chem.msu.ru

Поступило 18.05.2015

Принято 10.06.2015



Изучено региоселективное введение нитрогрупп в пиразол, содержащий в положении 3(5) фуразанильный заместитель. Получены все синтетически возможные изомерные моно- и динитропиразольные производные. Проведено рентгеноструктурное исследование всех мононитроизомеров и одного динитропроизводного.

Ключевые слова: нитропиразол, фуразан, мультиядерный ЯМР, нитрование, рентгеноструктурное исследование.

Интерес к нитропиразолам, возникший более полувека назад, был обусловлен использованием их в качестве строительных блоков для синтеза биологически активных соединений. За последние десятилетия количество публикаций, посвященных различным аспектам химии и использованию пиразолов, удвоилось и продолжает нарастать, в частности опубликован ряд представительных обзоров.^{1–9} Особый интерес представляют полинитропиразолы, которые рассматриваются как перспективные энергоемкие соединения.^{10–20} Синтезу и свойствам нитропиразолов посвящен ряд обстоятельных обзоров.^{21–25}

Анализ литературы показывает, что среди имеющегося разнообразия структур есть очень узкий круг мононитропиразолов, содержащих в положении 3(5) в качестве заместителя азольный фрагмент, связанный связью С–С,^{21–25} а С–С-связанные 3(5)-азолил-4,5(3)-динитропиразолы представлены всего несколькими примерами (рис. 1).^{26–30}

Идея создания гибридных молекул,³¹ являющихся комбинацией нескольких гетероциклов с различными заместителями, широко эксплуатируется химиками для

придания целевым молекулам, в частности энергоемким соединениям,^{27–29,32–46} определенного комплекса свойств. При этом удается не только оптимизировать желаемое свойство, но и получить соединения с новыми свойствами, расширяющими их области применения. Конструирование новых комбинаций гетероциклов и выявление влияния типа, положения и числа заместителей на их свойства является важной и интересной задачей.

Настоящее исследование направлено на разработку методов синтеза нитропиразолов, содержащих в положении 3(5) фуразанильный фрагмент. 3(5)-Фуразанилпиразолы ранее известны не были, тогда как несколько

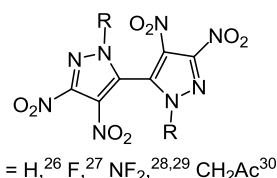
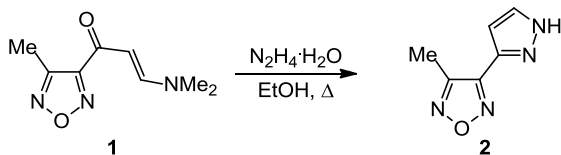


Рисунок 1. Структуры известных в литературе би(динитропиразолов).

примеров производных 1-^{47,48} и 4-(фуразанил)пиразолов⁴⁹ описаны в литературе. В качестве исходного соединения нами был использован фуразан 1.⁵⁰ Построение пиразольного цикла из диметиламинопропенонов является удобной широко используемой реакцией.^{51,52} Действительно, соединение 1 при обработке гидразингидратом дает желаемый пиразол 2 с выходом 91% (схема 1).

Схема 1



Располагая соединением 2, мы приступили к изучению его нитрования. Как известно,^{53,54} фуразанильный фрагмент как заместитель близок по свойствам трифторметильной группе. Обладая электроноакцепторным эффектом, он не склонен к существенному сопряжению с заместителями. Согласно литературным данным, при нитровании 3-фенил-4-*R*-фуразанов образуется смесь трех возможных региоизомерных мононитрофенильных производных, причем с преимущественным содержанием *para*-изомера.^{55,56} По-видимому, слабый мезомерный эффект фуразанового цикла как заместителя оказывает более существенное ориентирующее влияние при электрофильной атаке на связанный с ним бензольный цикл, чем его электроноакцепторный эффект. Однако введение второй нитрогруппы в бензольный цикл затруднено, а третьей – невозможно, что определяется именно электроноакцепторным эффектом фуразанового цикла.⁵⁵ Наличие фуразанового цикла при атоме азота пиррольного цикла не изменяет существенным образом направленности атаки нитрующих реагентов, однако препятствует введению более чем двух нитрогрупп в пиррольный фрагмент молекулы.⁵⁷ В то же время ранее было показано, что в 4-фуразанилпиразоле одна или две нитрогруппы могут быть введены в пиразольный цикл с использованием смеси 100% HNO₃ и олеума.⁴⁹ Таким образом, введение фуразанового цикла в качестве заместителя к (гет)арильному циклу хотя и оказывает влияние на нитрование таких молекул, однако не препятствует полинитрованию связанного с ним пиразольного цикла.

Известно, что, в зависимости от типа нитрующего реагента, возможно региоселективное нитрование пиразольного цикла.^{21–25} Наиболее активным к электрофильному нитрованию является положение 4 пиразоль-

ного цикла, в которое входит нитрогруппа даже при наличии в *орто*-положении электроноакцепторной группы. Действительно, при обработке соединения 2 смесью 100% HNO₃ и 93% H₂SO₄ при 80–85 °С в течение 4 ч 4-нитропроизводное 3 было получено с выходом 81% (схема 2). При увеличении продолжительности нитрования до 10 ч выход практически не изменился (82%). Использование смесей на основе менее концентрированной азотной кислоты приводит к снижению выхода и неполной конверсии исходного соединения 2. Так, при нитровании смесью 70% HNO₃ и 93% H₂SO₄ в течение 4 ч выход продукта 3 составил лишь 60%.

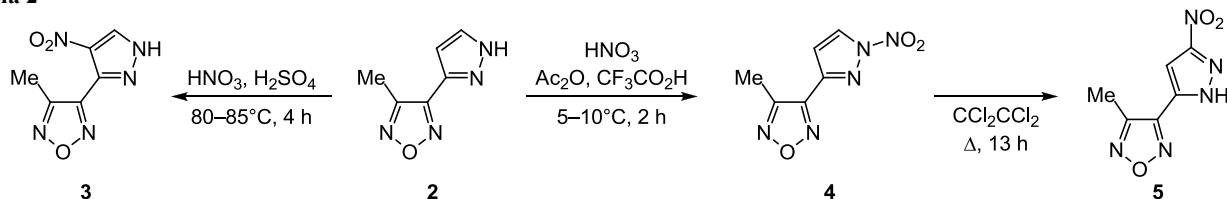
Одной из характерных особенностей 1*H*-пиразолов, кардинально отличающих их от других NH-азолов, является способность образовывать стабильные *N*-нитропроизводные. *N*-Нитропиразолы играют важную роль в направленной функционализации пиразольного цикла за счет реакции *кине*-замещения и миграции N→C нитрогруппы.^{21–25}

Обычным приемом введения *N*-нитрогруппы в пиразольный цикл является использование в качестве нитрующего реагента ацетил- или трифторацетилнитратов.^{21–25} Не стал исключением и наш объект исследования. Обработка соединения 2 смесью HNO₃/Ac₂O/CF₃COOH⁵⁸ при 5–10 °С через 2 ч дает желаемый *N*-нитропиразол 4 с выходом 92% (схема 2). Замена в указанной смеси уксусного ангидрида на трифторуксусный ангидрид приводит к понижению выхода до 85%.

Введение нитрогруппы в соседнее с атомом азота цикла положение 3(5) при свободном положении 4 наиболее сложно осуществить. Тем не менее данную реакцию удается провести селективно. Это достигается путем термической перегруппировки соответствующих *N*-нитропиразолов, протекающей в среде кипящих растворителей при температуре от 100 до 200 °С.^{21–25} Фактором, определяющим эффективность конкретной реакции, является удачный подбор растворителя. При термоллизе *N*-нитропиразола 4 в декалине (т. кип. 186 °С) в течение 13 ч (до полного расходования исходного соединения 4, контроль методом ТСХ) желаемый продукт 5 был получен с выходом 40%. При использовании анизола (т. кип. 154 °С) для завершения реакции также потребовалось 13 ч, а выход составил 51%. И в том и в другом случае наблюдается значительное осмоление. Мы нашли, что наиболее подходящим растворителем для получения соединения 5 является тетрахлорэтилен (т. кип. 121 °С). В этом растворителе реакция завершается за 32 ч кипячения, приводя к образованию продукта 5 с выходом 81%.

Таким образом, получены все синтетически возможные изомеры 3(5)-фуразанилзамещенных мононитро-

Схема 2



пиразолов. Положение нитрогруппы значительно влияет на свойства этих соединений (табл. 1). Так, 4-нитропиразол **3** имеет наибольшую температуру плавления. По мере удаления нитрогруппы от фуразанового цикла температура плавления снижается. Минимальное значение характерно для *N*-нитропиразола **4**, что, по-видимому, вызвано отсутствием сильных водородных связей.

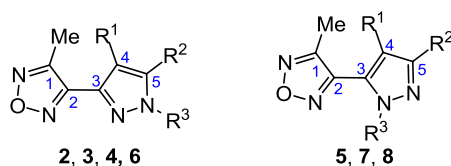
Отчетливое влияние нитрогруппы прослеживается по данным спектроскопии ЯМР (табл. 1). В зависимости от положения нитрогруппы меняется распределение электронной плотности в пиразольном цикле и в целом его влияние на связанный с ним фуразанильный фрагмент. Известно, что в спектрах ЯМР ^1H 4-*R*-3-метилфуразанов по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителя *R* сигнал протонов метильной группы смещается в слабое поле.⁵⁹ Из полученных данных следует, что в ряду моонитропроизводных акцепторные свойства максимальны у *N*-нитропиразольного фрагмента, поскольку в спектре соединения **4** сигнал протонов метильной группы расположен в наиболее слабом поле.

Согласно известной закономерности,²² в спектре ЯМР ^1H химические сдвиги атомов водорода пиразольного цикла обычно располагаются в последовательности: $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) > \delta(\text{H-4})$, что использовано нами для отнесения.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2–8** положения сигналов, соответствующих фуразанильному фрагменту молекул, практически не различаются (табл. 1). Отнесение сигналов атомов углерода в фуразанильном фрагменте выполнено измерением КССВ протонов метильной группы с атомами цикла.⁵⁹ Распределение сигналов пиразольного цикла по спектру ЯМР ^{13}C находится в полном соответствии с установленными для нитропиразолов^{22,24,25} закономерностями, когда $\delta(\underline{\text{C}}(3)-\text{N}(\text{sp}^3)) > \delta(\underline{\text{C}}(5)=\text{N}(\text{sp}^2)) > \delta(\text{C-4})$. Сигнал атома углерода, связанного с нитрогруппой, сильно уширен за счет квадрупольного взаимодействия $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$, что дополнительно облегчает его идентификацию.

В спектре ЯМР ^{14}N нитрогруппа при атоме углерода цикла проявляется в области от -19.8 до -29.5 м. д.,

Таблица 1. Условия реакций, температуры плавления и спектральные характеристики фуразанилпиразолов **2–8***



Соединение	R ¹	R ²	R ³	Т. пл., °С	ИК спектр (КВr), ν, см ⁻¹	Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (J, Гц)	Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д. (J, Гц)					Спектр ЯМР ^{14}N , δ, м. д.	
							CH ₃	C-1	C-2	C-3	C-4		C-5
2	H	H	H	134.5–135.5	3160, 2948, 2912, 1592, 1520, 1472, 1448, 1408, 1396, 1380, 1332, 1284, 1220, 1128, 1064, 1036, 956, 928, 888	2.59 (3H, с, CH ₃); 6.80 (1H, д, J = 2.4, H-4); 7.93 (1H, д, J = 2.4, H-5)	9.6	150.4	148.8	138.0	104.9	130.7	
3	NO ₂	H	H	161–162	3236, 3132, 1519, 1436, 1389, 1354, 1223, 1080, 1051, 1014, 980, 931, 892, 826, 757, 598	2.39 (3H, с, CH ₃); 9.17 (1H, с, H-5); 14.64 (1H, с, NH)	8.1	151.8	147.1	133.8	131.9 уш. с	132.0	-19.8
4	H	H	NO ₂	87–88	3149, 3129, 1634, 1394, 1314, 1286, 1263, 1161, 1092, 1048, 1034, 963, 941, 896, 817, 778	2.75 (3H, с, CH ₃); 7.11 (1H, д, J = 2.8, H-4); 8.48 (1H, д, J = 2.8, H-5)	9.6	150.2	146.8	140.9	109.0	126.4	-60.7
5	H	NO ₂	H	138–139	3194, 3154, 1552, 1535, 1489, 1467, 1393, 1371, 1333, 1293, 1218, 1172, 988, 953, 907, 833, 823	2.50 (3H, с, CH ₃); 7.69 (1H, с, H-4); 15.18 (1H, с, NH)	8.6	150.7	145.3	130.6	103.1	156.6 уш. с	-22.8
6	NO ₂	H	NO ₂	57–58	3093, 1670, 1649, 1554, 1530, 1510, 1362, 1283, 1251, 1192, 1066, 1020, 898, 825, 813	2.51 (3H, с, CH ₃); 9.21 (1H, с, H-5)	8.9	151.2	144.7	134.8	133.3 уш. с	125.0 ¹ J _{C,H} = 210	-28.0 -68.5
7	H	NO ₂	NO ₂	47–49	3142, 1668, 1554, 1537, 1485, 1384, 1372, 1330, 1284, 1213, 1183, 1104, 977, 985, 828, 811, 757	2.45 (3H, с, CH ₃); 7.38 (3H, с, H-4)	8.5	150.9	143.9	128.3	108.9 ¹ J _{C,H} = 190	151.2 уш. с	-29.5 -66.9
8	NO ₂	NO ₂	H	101–103	3529, 2606, 1567, 1534, 1494, 1432, 1413, 1365, 1338, 967, 849, 815	2.48 (3H, с, CH ₃)	8.4	152.1	144.7	129.7	126.0 уш. с	148.7 уш. с	-26.6

* Принята единообразная нумерация атомов в молекулах (не соответствующая номенклатуре производных пиразола), необходимая для наглядности изменения спектральных характеристик. Спектры ЯМР соединений **2, 3, 5, 8** записаны в ДМСО-*d*₆, соединений **4, 6, 7** – в CDCl₃.

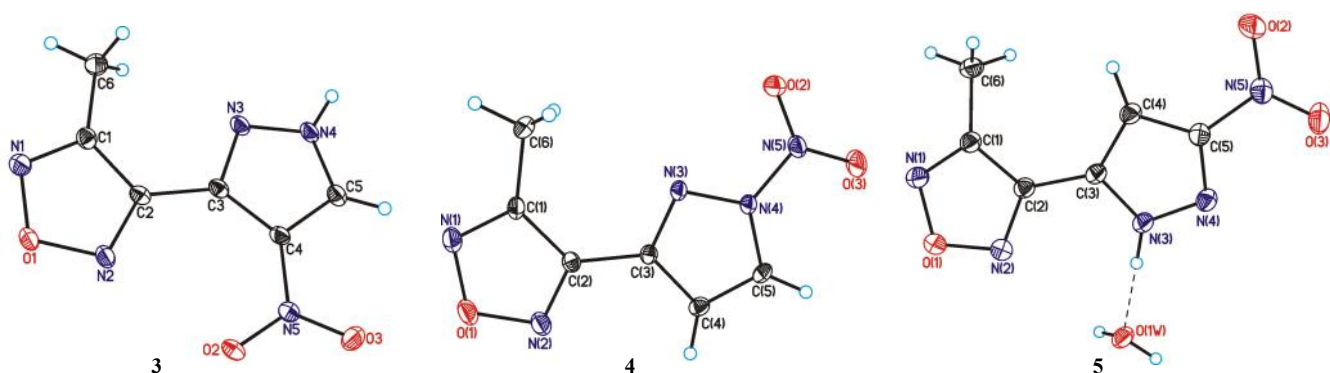


Рисунок 2. Молекулярная структура соединений **3**, **4** и **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

тогда как сигнал *N*-нитрогруппы фиксируется в более сильном поле (от -60 до -70 м. д.).

Строение всех изомерных мононитропроизводных установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Соединения **3** и **4** содержат по одной молекуле в независимой части элементарной ячейки, тогда как в элементарную ячейку соединения **5** включена и молекула воды.

Во всех трех молекулах нитрогруппа, будь то группа $C-NO_2$ или $N-NO_2$, копланарна пиразольному циклу. Фуразановый и пиразольный циклы в мононитропроизводных **3** и **4** находятся в одной плоскости. В то же время для соединения **5** торсионный угол между гетероциклами (угол $C(1)-C(2)-C(3)-C(4)$) равен $19.5(2)^\circ$. Для более подробного анализа мы провели квантово-химический расчет соединения **5** по программе GAUSSIAN⁶⁰ в рамках приближения M052X/aug-cc-pvdz, успешно использованного ранее для описания π -сопряженных гетероциклических систем.^{61–67} Как видно по табл. 2, расчетное распределение длин связей хорошо согласуется с экспериментом, за исключением связей $N-O$ фуразанового цикла. Аналогичное явление отмечалось нами и ранее,⁶⁸ однако разница в длинах связей $N-O$ (что более важно) воспроизводится правильно. Согласно расчетам, для молекулы **5** оптимальным должно быть плоское строение, так как отсутствуют внутримолекулярные стерические напряжения. Фиксируемое в эксперименте отклонение от плоскости, вероятно, обусловлено имеющимися в кристалле межмолекулярными взаимодействиями и в особенности системой водородных связей, где важную роль играет молекула воды, участвующая в H -связывании сразу с тремя молекулами соединения **5** (рис. 7S в файле сопроводительной информации).

Характер взаимодействия и сопряжения между циклами отражается на длине связи $C(2)-C(3)$, связывающей гетероциклы (табл. 2). Сравнение трех изученных нитропиразолов показывает, что эта связь наиболее короткая в соединении **5**, несмотря на то, что его молекула в кристалле не плоская. Судя по распределению длин связей в пиразольном цикле, в молекуле **3** в делокализации в большей степени участвуют атомы $N(4)$, $C(5)$ и нитрогруппа, в то время как в молекуле **5** –

все атомы пиразольного цикла и, как следствие, связь $C(2)-C(3)$ вовлечена в π -сопряжение.

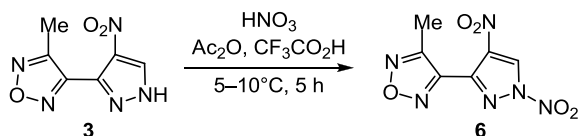
Ранее нами отмечалось, что разница длин связей $N-O$ фуразанового цикла весьма чувствительна к донорно-акцепторным свойствам заместителей.^{68–73} Максимальная разница $l(O(1)-N(1)) - l(O(1)-N(2)) = 0.0156 \text{ \AA}$, наблюдается для соединения **4**, а минимальная – для соединения **3** ($l(O(1)-N(1)) - l(O(1)-N(2)) = 0.002 \text{ \AA}$). В соответствии с этим, относительные электроноакцепторные свойства изомерных нитропиразольных фрагментов снижаются в ряду: 1-нитро- > 3(5)-нитро- > 4-нитро-замещенные. Это согласуется с заключением, сделанным выше на основе спектроскопии ЯМР.

Наличие незамещенного эндоциклического атома азота в 3(5)-нитропиразолах позволяет проводить его дополнительную функционализацию, например *N*-нитрование.²⁴ Такое нитрование осуществляется ацилнитратами и всегда проходит селективно по атому азота цикла, более удаленному от уже имеющейся нитрогруппы. При *N*-нитровании 4-нитроизомера **3** происходит образование *N*-нитропиразола **6**, в котором нитрогруппа занимает положение, наиболее удаленное от обоих заместителей (схема 3). Проведение нитрования при $5-10^\circ\text{C}$ азотной кислотой в смеси Ac_2O/CF_3COOH дает продукт **6** с выходом 71%. Использование нитрующих смесей, содержащих трифторацетилнитрат (например, $HNO_3/(CF_3CO)_2O/AcOH$, $HNO_3/(CF_3CO)_2O/CF_3CO_2H$), приводит к снижению выхода до 64–68%. Вероятно, именно ацетилнитрат, а не трифторацетилнитрат наиболее эффективен в нашем случае.

Таблица 2. Основные длины связей (\AA) моно- и динитропроизводных пиразолов **3–5** и **8**

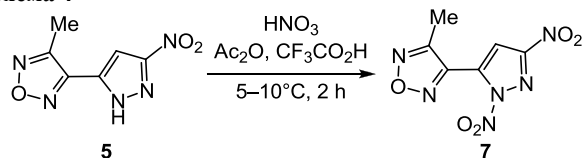
Связь	Соединение 3	Соединение 4	Соединение 5		Соединение 8
			Эксперимент	Расчет	
$O(1)-N(1)$	1.385(2)	1.3927(11)	1.3897(10)	1.353	1.3945(2)
$O(1)-N(2)$	1.383(2)	1.3771(11)	1.3746(10)	1.344	1.3747(2)
$C(2)-C(3)$	1.463(2)	1.4579(11)	1.4558(12)	1.454	1.4700(2)
$C(3)-C(4)$	1.420(2)	1.4269(11)	1.3856(12)	1.383	1.3846(2)
$C(4)-C(5)$	1.384(2)	1.3657(12)	1.3949(12)	1.407	1.4003(2)
$N(4)-C(5)$	1.333(2)	1.3773(11)	1.3314(11)	1.320	1.3180(2)
$N(3)-N(4)$	1.350(2)	1.3487(9)	1.3387(11)	1.321	1.3411(2)
$N(3)-C(3)$	1.338(2)	1.3302(11)	1.3625(11)	1.361	1.3453(2)

Схема 3



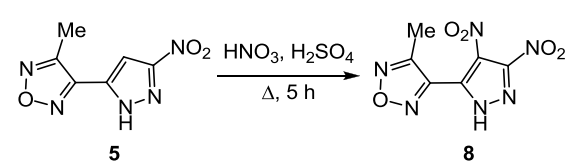
При *N*-нитровании соединения **5** ориентирующее влияние нитрогруппы превалирует над влиянием фуразанильного фрагмента и образуется только соединение **7** (схема 4). Как и в предыдущем случае, наиболее эффективной оказалась смесь $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$, при использовании которой при 5–10 °С через 2 ч выход продукта **7** составил 65%.

Схема 4



В отличие от *N*-нитрования, *C*-нитрование соединения **5** проходит в более жестких условиях. В смеси 70% HNO_3 / 85% H_2SO_4 за 5 ч нитрования при 80–85 °С на образование целевого динитропродукта **8** (схема 5) расходуется лишь 20–25% исходного соединения. Кипячение в смеси 100% HNO_3 / 95% H_2SO_4 в течение 5 ч позволяет значительно увеличить выход (до 89%).

Схема 5



Таким образом, получены все синтетически возможные изомеры 3(5)-фуразанилзамещенных динитропиразолов. Как и в случае мононитропроизводных, положение нитрогрупп определяет свойства этих соединений (табл. 1). Следует отметить, что введение второй нитрогруппы приводит к снижению температуры плавления на 30–60 °С. Наиболее низкоплавким оказался динитроизомер **7**.

Как известно,⁷⁴ накопление электроноакцепторных заместителей в пиразольном цикле приводит к возрастанию кислотных свойств. Для качественной оценки влияния фуразанильного фрагмента на NH-кислотность *N*-незамещенных 3-(фуразанил)нитропиразолов проведено потенциометрическое титрование растворов мононитропиразолов **3** и **5** и динитропиразола **8**. Значения pK_a определялись в одинаковых условиях (0.01 М растворы в 30% водном EtOH , табл. 3), для сравнения в этих же условиях исследовались ранее известные 4-нитро-, 3-нитро- и 3,4-динитропиразолы, не содержащие фуразанильного заместителя (см. файл сопроводительной информации).

Полученные данные указывают, что присутствие электроноакцепторного метилфуразанильного фраг-

Таблица 3. Значения pK_a нитропиразолов

Соединение	pK_a
3-Метил-4-(4-нитро-1 <i>H</i> -пиразол-3-ил)фуразан (3)	9.5
4-Нитро-1 <i>H</i> -пиразол	10.0
3-Метил-4-(3-нитро-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)фуразан (5)	9.2
3-Нитро-1 <i>H</i> -пиразол	10.0
3-(3,4-Динитро-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)-4-метил-фуразан (8)	7.3
3,4-Динитро-1 <i>H</i> -пиразол	8.5

мента заметно увеличивает NH-кислотность нитропиразолов. Введение фуразанильного фрагмента в молекулы мононитропиразолов понижает значение pK_a на 0.5–0.8 единицы, а в случае динитропиразола даже на 1.2 единицы, что, по-видимому, обусловлено отсутствием сопряжения из-за неплоского строения молекулы соединения **8**, в которой не проявляется +*M*-эффект фуразанового фрагмента.

В зависимости от взаимного расположения нитрогрупп в пиразольном фрагменте, положение соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6–8** значительно различается, что, впрочем, находится в полном соответствии с литературными данными.^{24,25} Отнесение сигналов к конкретным атомам углерода С-3 или С-5 пиразольного цикла в спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** осуществлялось по наличию прямой КССВ ($^1J_{\text{CH}} = 210$ Гц) у наиболее сильнополюсного сигнала при 125.0 м. д. В спектре соединения **7** наиболее слабополюсный из "пиразольных" сигналов (151.2 м. д.) является уширенным, следовательно, относится к атому углерода, связанному с нитрогруппой. Эти данные в совокупности с упомянутыми выше закономерностями в спектрах ЯМР ^{13}C нитропиразолов позволяют приписать соединениям **6** и **7** строение 3- и 5-фуразанилпиразолов соответственно. В то время как в спектрах ЯМР ^{14}N *C,N*-динитроизомеров **6** и **7** наблюдается по два характеристических сигнала, в спектре 3,4-динитроизомера **8** имеется один уширенный сигнал, обусловленный *C*-нитрогруппами (табл. 1).

Попытки вырастить кристаллы *C,N*-динитроизомеров **6** и **7** оказались безуспешными. Кристаллы *C,C'*-динитропроизводного **8**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены при его перекристаллизации из воды. Соединение кристаллизуется как гидрат (рис. 3). В отличие от мононитропроизводных, гетероциклические фрагменты молекулы **8** существенно развернуты относительно друг друга (торсионный угол С(1)–С(2)–С(3)–С(4) равен –68.3(2)°) и обе нитрогруппы несколько выходят из плоскости пиразольного цикла (торсионные углы С(4)–С(5)–N(5)–O(2) и С(5)–С(4)–N(6)–O(4) равны 10.8° и 29.1° соответственно). При этом, несмотря на отсутствие π -сопряжения между циклами (связь С(2)–С(3) в молекуле **8** наиболее длинная среди исследованных нами соединений, табл. 2), разница в длинах связей N–O фуразанового цикла в соединении **8** наибольшая, что, вероятно, вызвано индуктивным эффектом динитропиразольного фрагмента.

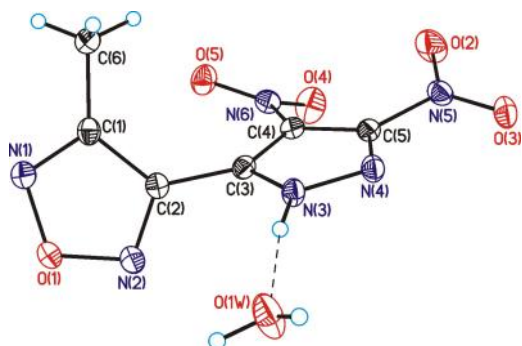


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **8** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таким образом, разработаны методы синтеза всех синтетически возможных моно- и динитропроизводных 3(5)-(метилфуразанил)пиразола. Выявлены некоторые закономерности изменения свойств этих нитро-соединений в зависимости от числа и положения нитрогрупп. Полученные *N*-нитропиразолы, а также *N*-незамещенные *S*-нитропиразолы представляют несомненный интерес для последующих трансформаций. Исследование их реакционной способности будет предметом отдельной статьи.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker ALPHA. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц, соединение **3**) и Bruker AM-300 (300 МГц, остальные соединения). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (75 и 21 МГц соответственно) при 299 К. Химические сдвиги для ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно ТМС, для ^{14}N – относительно MeNO_2 . Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroOTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer Series II 2400. Температуры плавления определены на столике Voetius и не корректированы. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах MerckSilicagel 60 F_{254} . Исходный 3-(диметиламино)-1-(4-метилфуразан-3-ил)проп-2-ен-1-он (**1**) получен по литературной методике.⁵⁰

3-Метил-4-(1H-пиразол-3-ил)фуразан (2). К раствору 42.3 г (0.233 моль) соединения **1** в 400 мл этанола при комнатной температуре добавляют раствор 23.3 мл (23.3 г, 0.466 моль) гидразингидрата в 120 мл этанола. Полученный раствор нагревают до кипения, затем дают охладиться до комнатной температуры. Растворитель удаляют в вакууме, добавляют 300 мл бензола и выпаривают досуха. Выход 31.9 г (91%), т. пл. 133–134 °С. После перекристаллизации из воды т. пл. 134.5–135.5 °С (H_2O). Найдено, %: С 48.09; Н 4.11; N 37.25. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 48.00; Н 4.03; N 37.32.

3-Метил-4-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)фуразан (3). К раствору 1.0 г (6.66 ммоль) соединения **2** в 6.7 мл H_2SO_4 (ρ 1.827 г/см³) по каплям добавляют 4.5 мл

HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и перемешивают при нагревании до 80–85 °С в течение 4 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 30 мл ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, кристаллизуют из смеси CHCl_3 – MeOH , 4:1. Выход 1.05 г (81%), белые игольчатые кристаллы, т. пл. 161–162 °С. Найдено, m/z : 196.0456 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 196.0465. Найдено, %: С 36.96; Н 2.59; N 35.81. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 36.93; Н 2.58; N 35.89.

3-Метил-4-(1-нитро-1H-пиразол-3-ил)фуразан (4). К раствору 2.5 г (16.7 ммоль) пиразолилфуразана **2** в 25 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ добавляют по каплям смесь 1.7 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и 8.3 мл As_2O при 5–10 °С. Перемешивают при этой температуре в течение 2 ч, реакционную смесь выливают в 150 м ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе и кристаллизуют из CCl_4 . Выход 2.98 г (92%), белые кристаллы, т. пл. 87–88 °С. Найдено, m/z : 218.0283 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaN}_5\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 218.0285. Найдено, %: С 36.82; Н 2.61; N 35.93. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 36.93; Н 2.58; N 35.89.

3-Метил-4-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)фуразан (5). Раствор 3.39 г (17 ммоль) фуразана **4** в 50 мл тетрахлорэтилена кипятят до завершения реакции (контроль методом ТСХ, ~13 ч). Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок фильтруют, промывают 10 мл гексана, сушат на воздухе и кристаллизуют из воды. Выход 2.76 г (81%), белые кристаллы, т. пл. 138–139 °С. Найдено, m/z : 218.0286 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaN}_5\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 218.0285. Найдено, %: С 36.96; Н 2.59; N 35.81. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 36.93; Н 2.58; N 35.89.

3-(1,4-Динитро-1H-пиразол-3-ил)-4-метилфуразан (6). При 5–10 °С к раствору 1.0 г (5.12 ммоль) соединения **3** в 5 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ добавляют по каплям 1 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и 2.5 мл As_2O . Через 5 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь выливают в 45 мл ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Фильтрат экстрагируют хлористым метиленом (3 × 15 мл), органический слой сушат безв. CaCl_2 . Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из смеси CCl_4 – Et_2O , 1:1. Выход 0.87 г (71%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 57–58 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹ (тонкий слой): 3152, 1662, 1556, 1532, 1360, 1339, 1283, 1248, 1192, 1052, 1019, 981, 898, 825, 812, 753. Найдено, m/z : 263.0136 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NaN}_6\text{O}_5$. Вычислено, m/z : 263.0135. Найдено, %: С 29.77; Н 1.50; N 34.58. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_5$. Вычислено, %: С 30.01; Н 1.68; N 35.00.

3-(1,3-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (7). При 5–10 °С к раствору 0.7 г (3.6 ммоль) соединения **5** в 15 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ при перемешивании добавляют по каплям 0.4 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и 2.0 мл As_2O . Перемешивают при этой температуре в течение 2 ч. Реакционную смесь выливают в 80 м ледяной воды и экстрагируют хлористым метиленом (2 × 25 мл). Экстракт пропускают через небольшой слой SiO_2 и сушат над MgSO_4 . Растворитель удаляют в вакууме, к маслообразному остатку добавляют 30 мл гексана.

Через 0.5 ч перемешивания образовавшийся осадок фильтруют, сушат над P_2O_5 . Выход 0.56 г (65%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 47–49 °С. Найдено, m/z : 239.0179 $[M-H]^-$ $C_6H_3N_6O_5$. Вычислено, m/z : 239.0170. Найдено, %: С 29.94; Н 1.74; N 34.78. $C_6H_4N_6O_5$. Вычислено, %: С 30.01; Н 1.68; N 35.00.

3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (8). При 40–60 °С к раствору 1.0 г (5 ммоль) соединения **5** в 10 мл H_2SO_4 (ρ 1.82 г/см³) добавляют по каплям 2 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³). Полученную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч, охлаждают, выливают в 40 мл ледяной воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе, кристаллизуют из воды. Выход 1.10 г (89%), белые кристаллы, т. пл. 101–103 °С (H_2O). Найдено, m/z : 239.0182 $[M-H]^-$. $C_6H_3N_6O_5$. Вычислено, m/z : 239.0170. Найдено, %: С 28.19; Н 2.12; N 32.90. $C_6H_4N_6O_5 \cdot 0.8H_2O$. Вычислено, %: С 28.31; Н 2.22; N 33.02.

Рентгеноструктурный анализ соединений 3–5 и 8 проведен на дифрактометре APEX II CCD (MoK α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К. Обработка исходных массивов измеренных интенсивностей проведена по программам SAINT и SADABS, включенных в программный пакет APEX2 фирмы Bruker AXS Inc. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2_{hkl} . Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXTL.⁷⁵ Основные кристаллоструктурные параметры приведены в таблице 1S (см. файл сопроводительной информации). Координаты атомов и температурные факторы соединений **3** (CCDC 1062725), **4** (CCDC 1062722), **5** (CCDC 1062723) и **8** (CCDC 1062724) депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Файл сопроводительной информации, содержащий методику, кривые потенциометрического титрования и кристаллографические данные доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 14-13-01153).

Список литературы

- Fustero, S.; Simón-Fuentes, A.; Sanz-Cervera, J. F. *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, *41*, 253.
- Schmidt, A.; Dreger, A. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1423.
- Schmidt, A.; Dreger, A. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2897.
- Fustero, S.; Sánchez-Roselló, M.; Barrio, P.; Simón-Fuentes, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6984.
- Janin, Y. L. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3924.
- Pizzuti, L.; Barschak, A. G.; Stefanello, F. M.; Farias, M. D.; Lencina, C.; Roesch-Ely, M.; Cunico, W.; Moura, S.; Pereira, C. M. P. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 115.
- Pérez-Fernández, R.; Goya, P.; Elguero, J. *ARKIVOC* **2014**, (ii), 233.

- Chauhan, S.; Paliwal, S.; Chauhan, R. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1333.
- Kumari, S.; Paliwal, S.; Chauhan, R. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1521.
- Hervé, G.; Roussel, C.; Graindorge, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3177.
- Dalinger, I.; Shevelev, S.; Korolev, V.; Khakimov, D.; Pivina, T.; Pivkina, A.; Ordzhonikidze, O.; Frolov, Y. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 509.
- Nelyubina, Y. V.; Dalinger, I. L.; Lyssenko, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2892.
- Zhang, Y.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.*, **2012**, *18*, 987.
- Wang, Y.-L.; Zhao, F.-Q.; Ji, Y.-P.; Pan, Q.; Yi, J.-H.; An, T.; Wang, W.; Yu, T.; Lu, X.-M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *98*, 231.
- Zhang, J.; He, C.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 8929.
- Zhang, W.; Huang, J.; Xu, K.; An, T.; Yang, S.; Song, J.; Zhao, F. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 703.
- He, C.; Zhang, J.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2863.
- Yin, P.; Zhang, J.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16529.
- Yin, P.; Zhang, J.; He, C.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3200.
- Li, C.; Liang, L.; Wang, K.; Bian, C.; Zhang, J.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18097.
- Boyer, J. H. *Nitroazoles: The C-Nitro Derivatives of Five-Membered N- and N,O-Heterocycles (Organic Nitro Chemistry Series)*; VCH: Weinheim, 1986.
- Kanischev, M. I.; Korneeva, N. V.; Shevelev, S. A.; Fainzilberg, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, *24*, 353. [*Химия гетероцикл. соединений* **1988**, 435.]
- Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34*, 1071. [*Журн. орган. химии* **1998**, *34*, 1127.]
- Zaitsev A. A.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 589. [*Успехи химии* **2009**, *78*, 643.]
- Larina, L.; Lopyrev, V. *Nitroazoles. Synthesis, Structure and Applications*; Springer LLC: New York, 2009.
- Dalinger, I. L.; Shkinyova, T. K.; Shevelev, S. A.; Kuz'min, V. S.; Arnautova, E. A.; Pivina, T. S. In *Energetic Materials. Production, Processing and Characterization, 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, June 30 – July 3, 1998*; Fraunhofer ICT: Pfinztal, 1998, p. 57.
- Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2011**, *21*, 48.
- Dalinger, I. L.; Vinogradov, V. M.; Shevelev, S. A.; Kuz'min, V. S. *Mendeleev Commun.* **1996**, *6*, 13.
- Dalinger, I. L.; Vinogradov, V. M.; Shevelev, S. A.; Kuz'min, V. S.; Arnautova, E. A.; Pivina, T. S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1998**, *23*, 212.
- Semenov V. V.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Kanischev, M. I.; Baryshnikov, A. T.; Fainzilberg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1990**, *39*, 1658. [*Изв. АН СССР, Сер. хум.* **1990**, 1827.]
- Ananikov, V. P.; Khokhlova, E. A.; Egorov, M. P.; Sakharov, A. M.; Zlotin, S. G.; Kucherov, A. V.; Kustov, L. M.; Gening, M. L.; Nifantiev, N. E. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 75.
- Stepanov, A. I.; Dashko, D. V.; Astrat'ev, A. A. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2012**, *9*, 329.
- Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *Mendeleev Commun.* **2012**, *22*, 302.

34. Stepanov, A. I.; Astrat'ev, A. A.; Dashko, D. V.; Spiridonova N. P.; Mel'nikova, S. F.; Tselinskii, I. V. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 1024. [Иzv. AH, Ser. хим. **2012**, 1019.]
35. Dippold, A. A.; Klapötke, T. M. *Chem. – Asian J.* **2013**, 8, 1463.
36. Stepanov, A. I.; Dashko, D. V.; Astrat'ev, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 49, 776. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 830.]
37. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Tartakovskiy, V. A.; Suponitsky, K. Yu. *Chem.–Eur. J.* **2013**, 19, 12446.
38. Chand, D.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 15383.
39. Parakhin, V. V.; Luk'yanov, O. A. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, 62, 2007. [Иzv. AH, Ser. хим. **2013**, 2007.]
40. Zhang, J.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem. – Asian J.* **2014**, 9, 2953.
41. Palysaeva, N. V.; Kumpan, K. P.; Struchkova, M. I.; Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Aleksandrova, N. S.; Chernyshev, V. M.; Pyreu, D. F.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Org. Lett.* **2014**, 16, 406.
42. Kettner, M. A.; Klapötke, T. M. *Chem. Commun.* **2014**, 2268.
43. Voronin, A. A.; Zelenov, V. P.; Churakov, A. M.; Strelenko, Yu. A.; Tartakovskiy, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, 63, 475. [Иzv. AH, Ser. хим. **2012**, 475.]
44. Wei, H.; Gao, H.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, 20, 16943.
45. Kettner, M. A.; Klapötke, T. M. *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 3755.
46. Klapötke, T. M.; Schmid, P. C.; Schnell, S.; Stierstorfer, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 2658.
47. Шереметев, А. Б.; Александрова, Н. С. В кн. *Современные проблемы специальной технической химии, Матер. Междунар. науч.-техн. и методич. конф., 21–22 декабря 2007 г., Казань*; Изд-во Казан. госунар. технологич. ун-та: Казань, 2007, с. 107.
48. Степанов, А. И.; Санников, В. С.; Дашко, Д. В.; Астрат'ев, А. А. *Иzv. СПбГТИ(ТУ)* **2014**, (26), 42.
49. Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, 49, 394.
50. Suponitsky, K. Yu.; Chernyshev, V. M.; Palysaeva, N. V.; Sheremetev, A. B. *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2013**, E69, o1648.
51. Elassar, A.-Z. A.; El-Khair, A. A. *Tetrahedron* **2003**, 59, 8463.
52. Stanovnik, B.; Svete, J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2433.
53. Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, 68, 137. [Успехи химии **1999**, 68, 154.]
54. Sheremetev, A. B.; Makhova, N. N.; Friedrichsen, W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, 78, 65.
55. Zelenov, M. P.; Frolova, G. M.; Melnikova, S. F.; Tselinskii, I. V. *J. Org. Chem. USSR* **1982**, 18. [Журн. орган. химии **1982**, 18, 27.]
56. Calvino, R.; Ferrarotti, B.; Gasco, A.; Serafino, A. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20, 1419.
57. Sheremetev, A. B.; Konkina, S. M.; Dmitriev, D. E. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 1575. [Иzv. AH, Ser. хим. **2007**, 1516.]
58. Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Ugrak, B. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1857. [Иzv. AH СССР, Ser. хим. **1993**, 1941.]
59. Dmitriev, D. E.; Strelenko, Yu. A.; Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, 51, 290. [Иzv. AH, Ser. хим. **2002**, 277.]
60. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Kudin, K. N., Jr.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, 2004.
61. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu.; Tartakovskiy, V. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 249.
62. Suponitsky, K. Yu.; Masunov, A. E.; Antipin, M. Yu. *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 265.
63. Suponitsky, K. Y.; Liao, Y.; Masunov, A. E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10994.
64. Suponitsky, K. Yu.; Masunov, A. E. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 094310.
65. Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Ananyev, I. V.; Kozeev, A. M.; Sheremetev, A. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 4439.
66. Sheremetev, A. B.; Lyalin, B. V.; Kozeev, A. M.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *RSC Adv.* **2015**, 5, 37617.
67. 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**. DOI: 10.1002/asia.201500533.
68. Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Yu.; Aleksandrova, N. S.; Sheremetev, A. B.; Novikova T. S. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 58, 2129. [Иzv. AH, Ser. хим. **2009**, 2065].
69. Averkiev, B. B.; Antipin, M. Yu.; Sheremetev, A. B.; Timofeeva, T. V. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, 59, o383.
70. Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Suponitsky, K. Yu. *Mendeleev Commun.* **2006**, 16, 264.
71. Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2266.
72. Sheremetev, A. B.; Kozeev, A. M.; Aleksandrova, N. S.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 49, 1358. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 1457.]
73. Sheremetev, A. B.; Zabusov, S. G.; Tukhbatshin, T. R.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 1154. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1250.]
74. Catalan, J.; Abboud, J. L. M.; Elguero, J. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 41, 187.
75. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.