

С. Г. Толщина^{1*}, Р. И. Ишметова¹, Н. К. Игнатенко¹,
А. В. Коротина¹, П. А. Слепухин¹, Г. Л. Русинов¹,
В. Н. Чарушин¹

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИАНОМЕТИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ

Нуклеофильным замещением гетероциклических групп в 3,6-диазолил-1,2,4,5-тетразинах синтезированы новые производные *s*-тетразина, содержащие фрагменты малонитрила, цианоуксусного эфира, а также 1,3-индандиона. Получены и структурно охарактеризованы координационные соединения анионов цианометилтетразина с катионами Cu^+ , Mn^{2+} и катион-радикалом тетрагидрофульвалена. Обнаружена катализируемая катионами металлов трансформация цианометилтетразинов в пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразины.

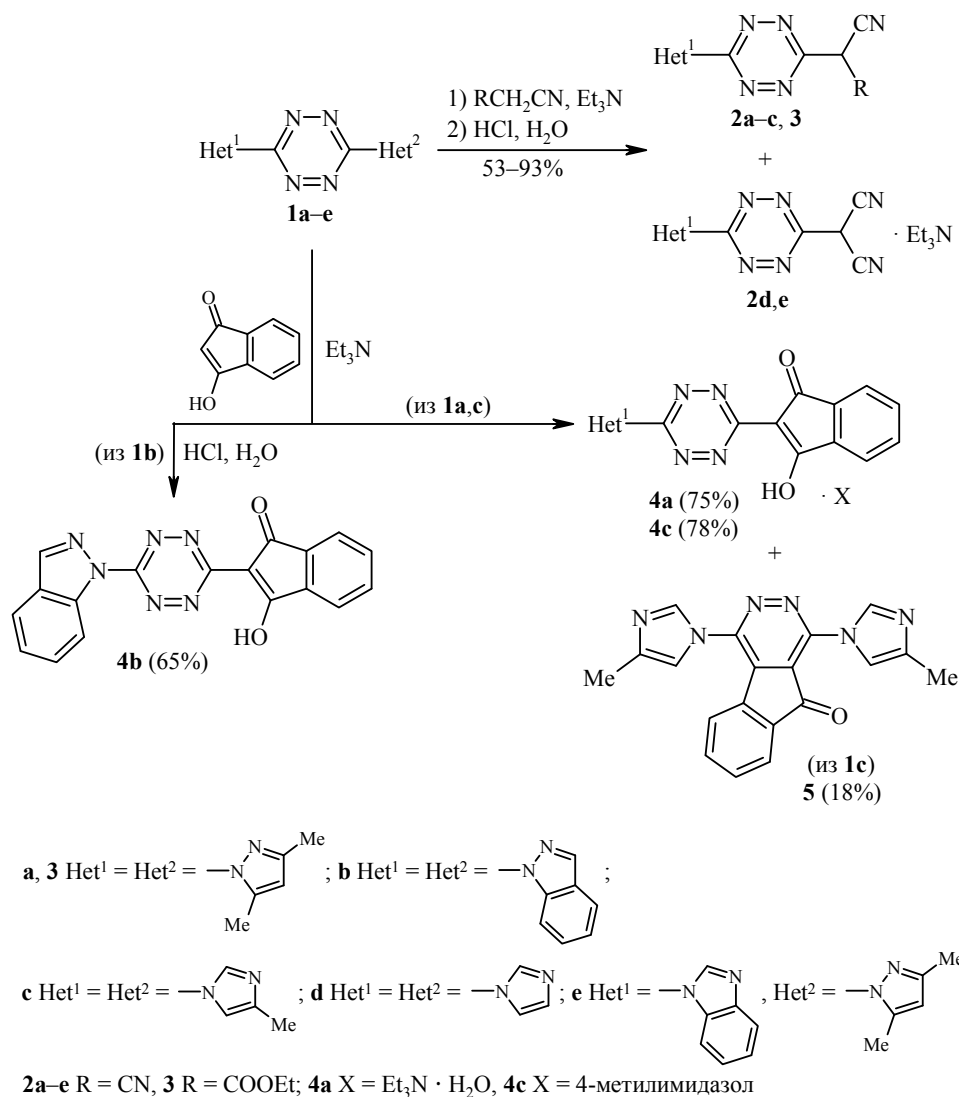
Ключевые слова: анионы цианометилтетразинов, 3,6-дигетарилзамещённые 1,2,4,5-тетразины, 1,3-индандион, СН-кислоты, координационные соединения тетразина, малонитрил, пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразины, этилцианоацетат, нуклеофильное замещение.

Известно, что 1,2,4,5-тетразины, содержащие в положениях 3 и 6 гетероциклические азольные фрагменты, способны к их замещению под действием аминов и спиртов [1–3]. Взаимодействие 1,2,4,5-тетразинов с С-нуклеофилами мало изучено, а построение С–С-связей в тетразиновом цикле с помощью реакций нуклеофильного замещения ограничивается лишь несколькими примерами. Так, известны реакции замещения 3,5-диметилпиразолильной группы ангидрооснованиями хинальдиния [4] и гетероциклическими карбенами [5], а также реакции кросс-сочетания 3-*R*-6-хлор- и 3-*R*-6-метилтио-1,2,4,5-тетразинов с ацетиленами [6] и арилборными кислотами [7]. Результаты взаимодействия 1,2,4,5-тетразинов с С-нуклеофилами не всегда очевидны. Так, известны примеры, когда вместо нуклеофильного замещения реализуются процессы азафильного присоединения [8–10] или (4+2)-циклоприсоединения [10, 11].

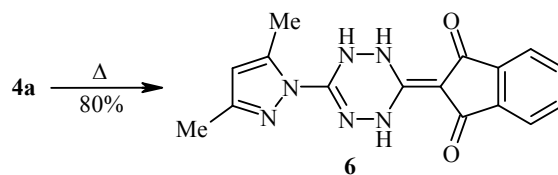
Целью данной работы является модификация 3,6-дигетарил-1,2,4,5-тетразинов **1a–e** под действием С-нуклеофилов, таких как динитрил малоновой кислоты, этиловый эфир цианоуксусной кислоты и 1,3-индандион, а также исследование химических свойств полученных соединений. Выбранные С-нуклеофилы представляют интерес вследствие возможности их дальнейших химических превращений, а также наличия в них координационных центров, способных к связыванию с катионами металлов. Использование тетразинов **1a–e**, содержащих разные азольные заместители, обусловлено задачей синтеза продуктов монозамещения с различными координационными возможностями.

Установлено, что реакции тетразинов **1a–e** с анионами указанных выше СН-кислот, генерируемыми действием Et_3N (1 экв.), гладко протекают в бензоле или ацетонитриле при комнатной температуре и ведут к образованию соединений **2a–e**, **3** и **4a–c**. Существенного изменения реакционной способности при варьировании азольных заместителей в соединениях **1a–e** не

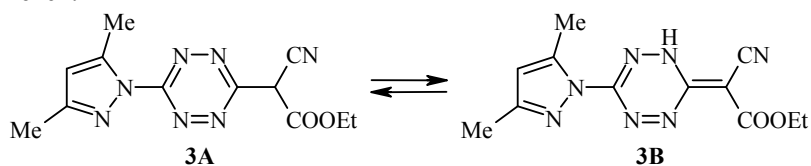
наблюдалось. Особенностью реакции 3,6-бис(4-метилимидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (**1c**) с индандионом является то, что Et₃N можно использовать как в эквимолярном, так и в каталитическом количестве. В обоих случаях взаимодействие ведёт к двум продуктам: молекулярному комплексу тетразина **4c** с метилимидазолом и образованному вследствие (4+2)-циклоприсоединения пиридазину **5** с выходами 78 и 18% соответственно.



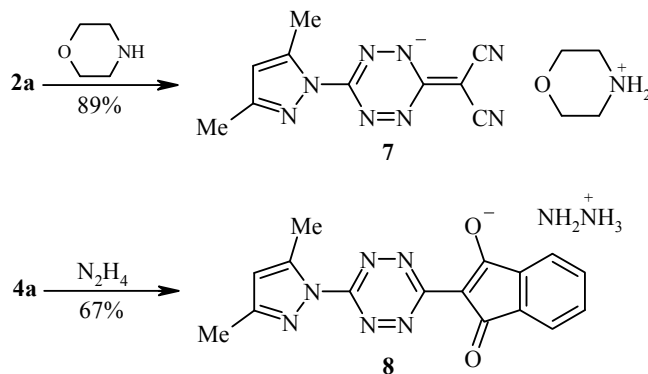
Триэтиламмониевые соли соединений **2a-c**, **3** и **4b**, первоначально образующиеся в ходе реакции, при действии разбавленной соляной кислоты легко переходят в соответствующие СН-кислоты. Соли **2d,e** перевести в СН-кислоты данным способом не удаётся, что, вероятно, объясняется их низкой растворимостью. Замещённый индандионом тетразин **4a** разрушается при попытках перевести его в несольевую форму, а при нагревании в вакууме над P₂O₅ даёт продукт частичного восстановления тетразинового цикла **6**, строение которого подтверждено данными РСА (рис. 1). Восстановление, вероятно, происходит под действием Et₃N, который в присутствии *s*-тетразинов может окисляться до *N,N*-диэтилвиниламина [9, 12].



Спектр ЯМР ^1H соединения **3** содержит сигналы протонов двух таутомерных форм (**3A** и **3B**) в соотношении 3:7. Сигнал подвижного протона проявляется в данном спектре в виде синглета при 5.59 м. д. (CH) и уширенного синглета в области 12.80 м. д. (NH). В спектрах ЯМР ^1H соединений **2a–c** и **4b** присутствует один набор сигналов, при этом сигнал кислого протона не проявляется.



Соединения **2a–e**, **3** и **4a–c** не способны к дальнейшему взаимодействию с С-нуклеофилами, поскольку в присутствии оснований они легко депротонируются и дают сравнительно устойчивые анионы, дезактивирующие тетразиновый цикл в отношении нуклеофильной атаки. Так, при обработке тетразинов **2a** и **4a** морфолином и гидразином соответственно образуются солевые структуры **7** (рис. 2) и **8**. В случае соли **4a** происходит обмен катиона триэтиламмония на гидразиний.



С целью изучения координационных свойств 3-азолил-6-дицианометил-1,2,4,5-тетразинов **2** получены комплексы соединений **2a,c** с медью(I), марганцем(II) и тетраафульваленом.

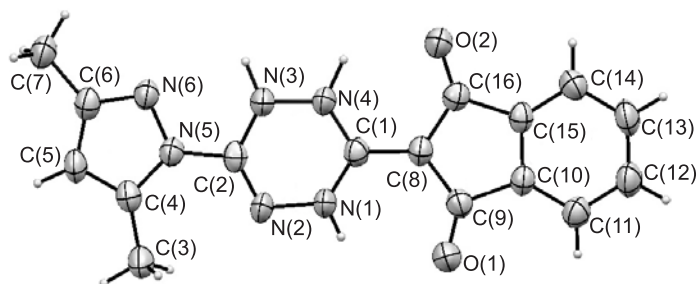


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

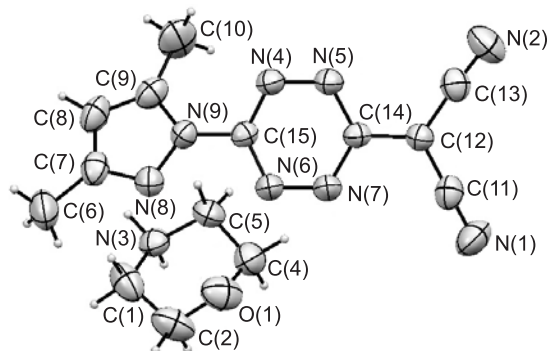
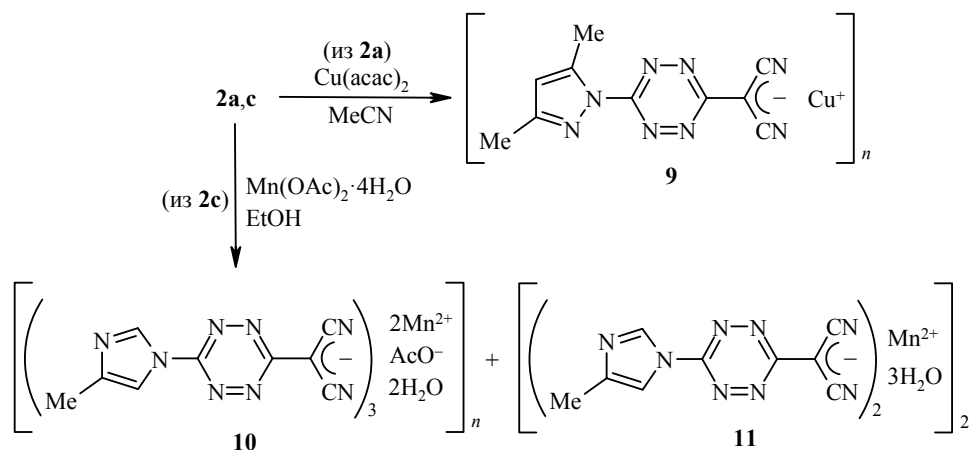


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **7** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Показано, что в комплексах с катионами Cu^+ и Mn^{2+} соединения **2a,c** выступают в качестве анионных лигандов. По данным РСА, координация катиона металла осуществляется с участием цианогрупп и атомов азота азолильного заместителя. Тетразины **2a,c** с катионами Cu^+ и Mn^{2+} образуют трёхмерные координационные полимеры **9** и **10** соответственно (рис. 3, 4). Кроме того, реакцией соединения **2c** с катионами Mn^{2+} был получен биядерный комплекс **11** состава металл–лиганд, 2:4 (рис. 5).



В координационном полимере **9** ион меди находится в искажённо-тетраэдрическом окружении четырёх атомов азота, два из которых принадлежат хелатному узлу гетероциклической системы, а два оставшихся относятся к нитрильным группам соседних молекул ($x + 1, y, z; x + 0.5, y - 0.5, z + 0.5$). В результате образуется трёхмерная структура, в которой каждый гетероциклический лиганд связан с тремя ионами меди, а образующиеся пустоты заполнены молекулами растворителя (MeCN, 1:1).

В координационном полимере **10** два типа ионов Mn^{2+} находятся в искажённо-октаэдрическом окружении лигандов. Первый тип ионов, обозначенных в структурном эксперименте как Mn(1), координирует вокруг себя четыре атома азота и два атома кислорода, принадлежащих молекулам воды и уксусной кислоты, обеспечивающей мостиковую связь с соседним координационным узлом Mn(2). Координация вокруг ионов второго типа осуществляется с участием трёх атомов азота и трёх атомов кислорода, причём

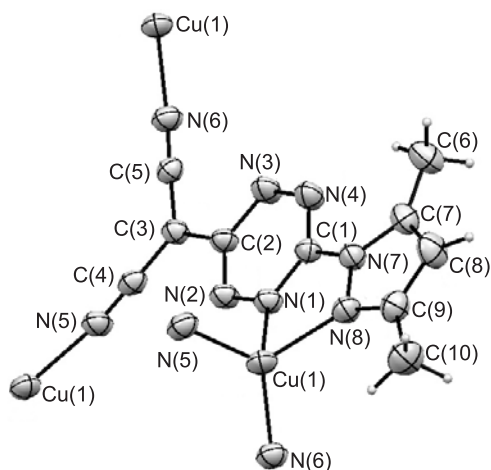


Рис. 3. Молекулярная структура мономерного фрагмента полимера **9** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

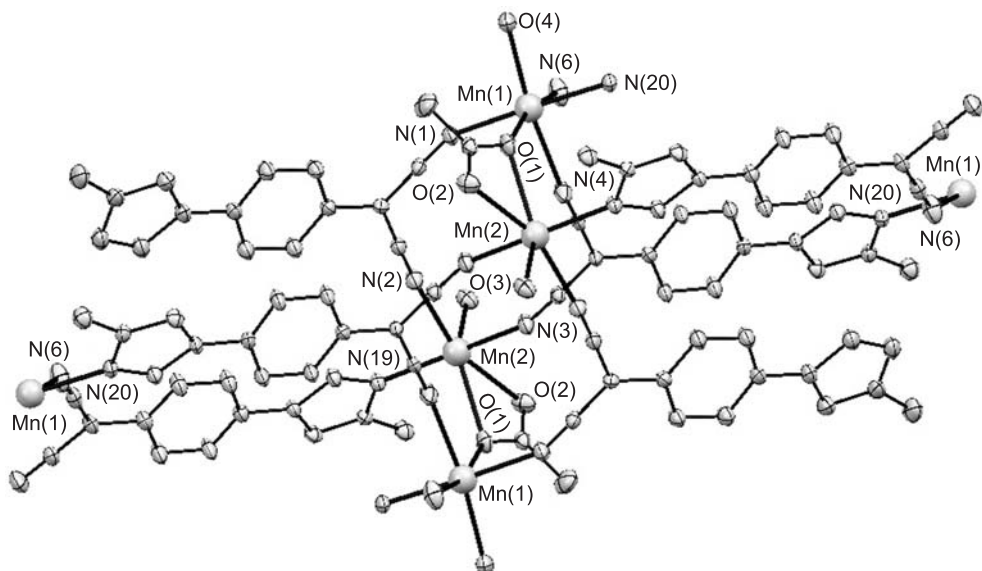


Рис. 4. Молекулярная структура мономерного фрагмента полимера **10** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Атомы водорода не показаны

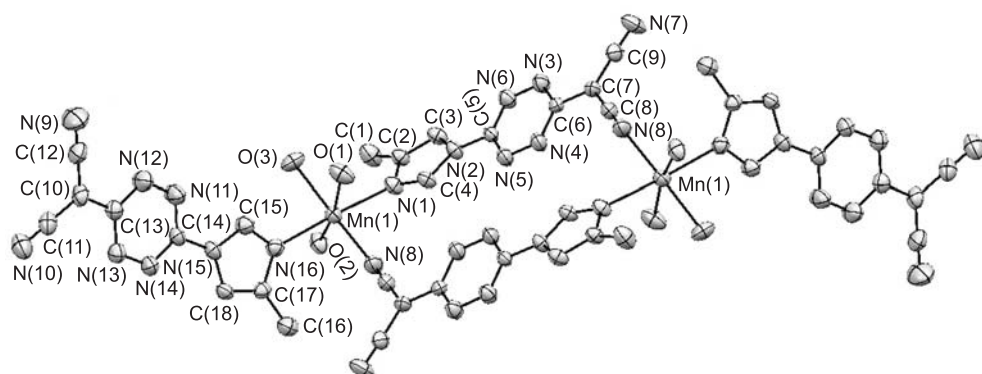
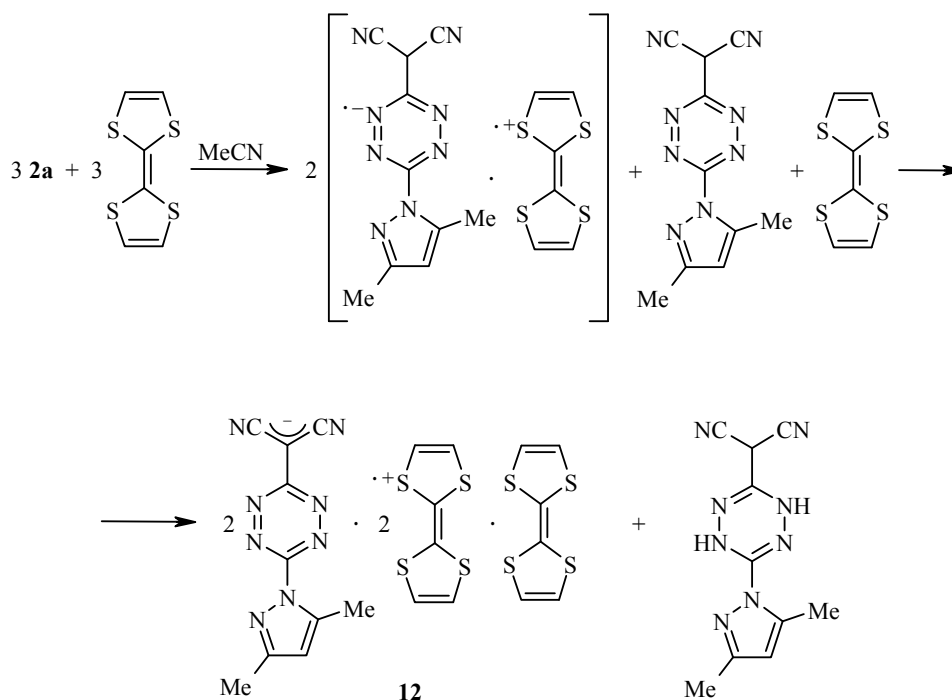


Рис. 5. Молекулярная структура соединения **11** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Атомы водорода не показаны

ацетатный фрагмент η -координирован. Координация нитрильных групп осуществляется с отклонением от валентного угла Mn–N–C в 180° , достигая значений 142° , расстояние Mn–N колеблется в пределах 2.22 – 2.27 Å.

В димерном комплексе **11** реализующиеся типы координации аналогичны таковым комплекса **10**. Икажённо-октаэдрическое окружение иона Mn^{2+} образовано тремя атомами азота лиганда и тремя атомами кислорода молекул воды. В отличие от полимера **10** в координации участвует лишь одна из нитрильных групп лигандов, оставшиеся принимают участие в образовании системы межмолекулярных водородных связей (ММВС) с молекулами воды.

Известно, что электронодефицитный тетразиновый цикл легко подвергается одноэлектронному восстановлению с образованием анион-радикалов [13]. Подобный процесс можно было ожидать и при взаимодействии [6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малононитрила (**2a**) с электронодонорным тетрагетрафульваленом (ТТФ) с образованием соли из анион-радикала тетразина и катион-радикала ТТФ. Однако, по данным РСА, тетразин в полученном молекулярном комплексе **12** состава тетразин–ТТФ–ТТФ⁺ (2:1:2) существует исключительно в виде аниона, а молекулы ТТФ – в виде ансамбля, состоящего из двух молекул катион-радикала и расположенной между ними нейтральной молекулы. Полученный результат можно объяснить диспропорционированием с участием трех молекул исходного тетразина. Ансамбли двух форм ТТФ в кристалле упаковываются в виде скошенных стопок (рис. 6) с расстоянием между плоскостями молекул порядка 3.5 Å, что позволяет говорить о возможности внутрислопочных π – π -взаимодействий и, возможно, о наличии электронной проводимости вдоль оси стопок. При этом кристалл характеризуется наличием структурной разупорядоченности как аниона, так и катионной части в 2 положения с коэффициентами заселённости $0.85:0.15$, что можно объяснить двойникованием кристалла (сращиванием по плоскости $[0\ 1\ 0]$).



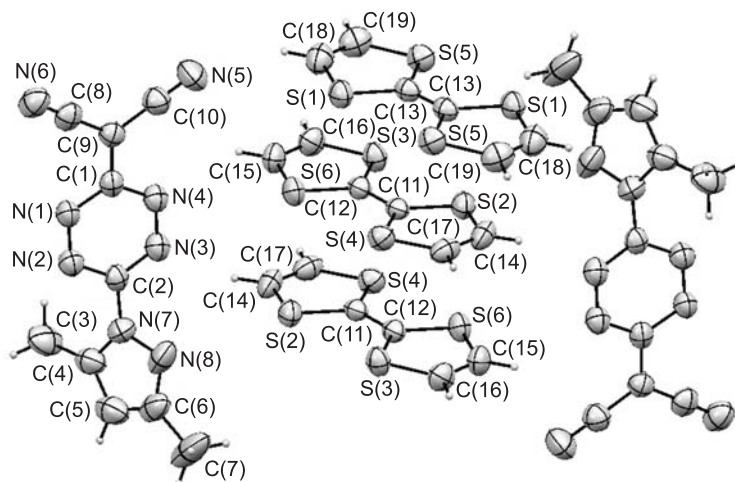
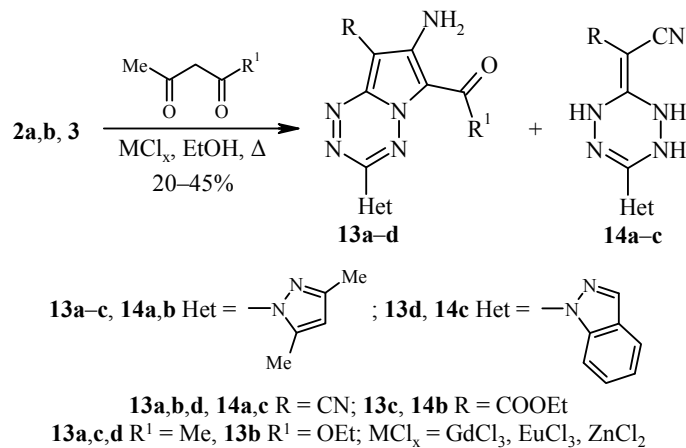


Рис. 6. Структура молекулярного комплекса **12** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Как уже отмечалось выше, взаимодействие соединений **2a–e**, **3** и **4a–c** с нуклеофилами в присутствии оснований не может быть реализовано из-за дезактивирующего влияния образующихся карбанионов. В то же время известно, что реакции нуклеофильного присоединения к органическим нитрилам могут быть активированы за счёт их координации с ионами металлов [14]. Действительно, в настоящей работе показано, что в присутствии эквимолярного количества $GdCl_3$ соединение **2a** реагирует с ацетилацетоном с образованием 7-амино-6-ацетил-3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пирроло-[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразин-8-карбонитрила (**13a**) с выходом 45%.

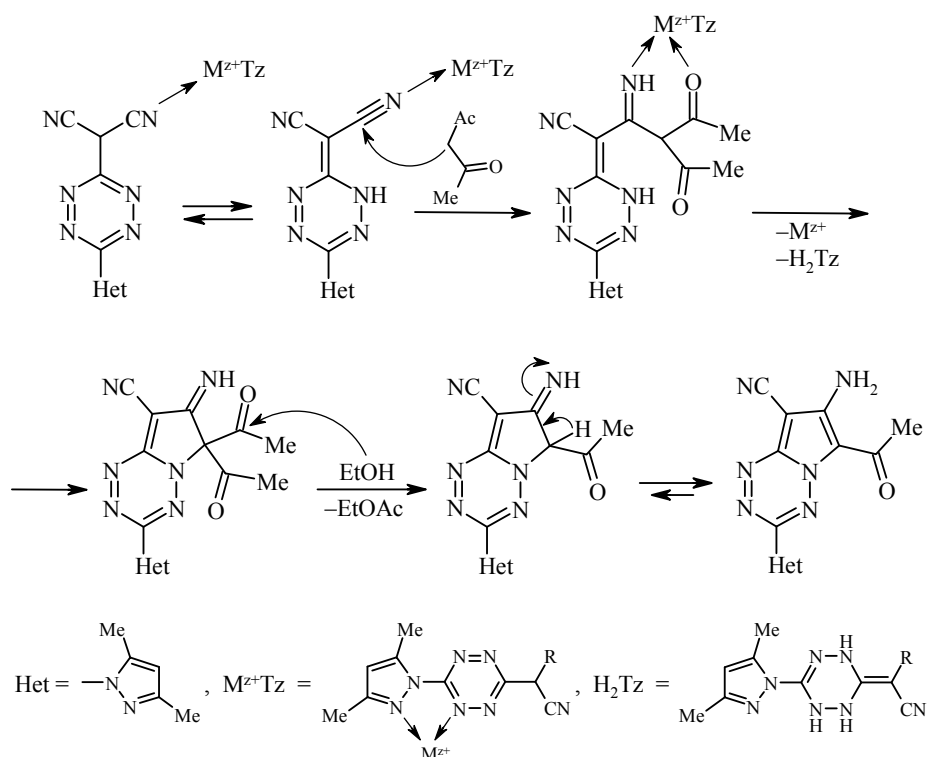


Ацетоуксусный эфир взаимодействует с цианометилтетразином **2a** аналогично ацетилацетону, давая пирролотетразин **13b** и дигидротетразин **14a**. При использовании в качестве исходного соединения тетразина **3**, содержащего фрагмент цианоуксусного эфира, был получен продукт **13c** с этокси-карбонильной группой в пиррольном цикле и дигидротетразин **14b**. Подобным образом из индазолзамещённого тетразина **2b** получен пирролотетразин **13d** и дигидротетразин **14c**.

Продукты **14a–c** в чистом виде выделить не удалось, однако в спектрах ЯМР ¹H реакционных смесей присутствовали характерные сигналы NH-групп

в виде трёх уширенных синглетов в области 8.9–11.4 м. д., а также сигналы протонов гетарильных заместителей, смещённые относительно сигналов соединений **13a–d** в сильную область на 0.03–1.50 м. д. Кроме того, образование соединений **14a–c** подтверждается наличием в масс-спектрах реакционных смесей соответствующих ионов $[M-H]^-$.

Реакция протекает при кипячении в этаноле в течение 10 мин. На примере реакции соединения **2a** с ацетилацетоном показано, что замена растворителя на ацетонитрил или бензол приводит к весьма сложной смеси соединений, в которой соединение **13a** не фиксируется. В предполагаемой последовательности превращений, ведущих к образованию пирролотетразина, этанол может содействовать отщеплению ацетильной группы. В качестве вероятного окислителя в процессе циклизации выступает исходный тетразин **2a**, что подтверждается образованием в ходе реакции дигидропроизводного **14a**.



Важно отметить, что без катионов металлов взаимодействие циано-метилтетразинов с ацетилацетоном не реализуется. Кислоты Льюиса AlCl_3 и BF_3 также не катализируют подобные превращения. Катионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} образуют устойчивые труднорастворимые комплексы как с исходным соединением, так и с продуктом реакции, осложняя процесс синтеза и выделения пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразина. Выявлено, что для активации взаимодействия с ацетилацетоном можно использовать соли Gd^{3+} , Eu^{3+} и Zn^{2+} , а также ацетилацетонаты данных металлов. Наибольшая скорость реакции наблюдается при катализе катионами цинка, однако в этом случае выделение продукта осложняется комплексообразованием и выход снижается до 10%.

Показано также, что пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразины **13a–d** легко образуются только из 3,5-диметилпиразолилтетразинов **2a**, **3** или индазолилтетразина **2b**. При введении в реакцию соединений **2c–e**, замещённых имидазолом,

4-метилимидазолом или бензимидазолом, образование пирролотетразинов не наблюдалось, и в аналогичных условиях с высокими выходами были выделены лишь исходные соединения. Таким образом, хелатирующий атом азота во втором положении азолильного заместителя, вероятно, участвует в координации с металлом и способствует протеканию реакции.

Соединение **13a** легко образует молекулярный комплекс состава 1:1 с дигидротетразином **14a**. По данным РСА (рис. 7), структура кристалла молекулярного комплекса **13a·14a** образована чередующимися слоями соединений **13a** и **14a**, связанными между собой системой межмолекулярных водородных связей с участием карбонильной, нитрильной, аминной групп, NH-групп дигидротетразинового кольца, а также атомов азота пиразолильной группы и тетразина.

Выходы пирролотетразинов **13a–d** не превышают 45%, что объясняется участием исходных соединений **2a,b, 3** в окислительно-восстановительных процессах и образованием дигидротетразинов **14a–c**. Введение в реакцию окислителя (барботирование воздуха или добавление *m*-хлорнадбензойной кислоты) не приводит к желаемым выходам, превышающим 50%. Однако при использовании *m*-хлорнадбензойной кислоты уменьшаются потери, связанные с выделением и очисткой продуктов. Это объясняется окислением дигидротетразинов **14a–c** и разрушением образуемых ими молекулярных комплексов, которые существенно затрудняют выделение пирролотетразинов **13a–d**.

Обнаруженная циклизация цианометильных производных тетразина с СН-активными соединениями, катализируемая катионами металлов, является оригинальным методом синтеза пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразинов.

Таким образом, в данной работе впервые нуклеофильным замещением гетероциклических азольных групп в тетразины введены фрагменты малонитрила, индандиона и цианоуксусного эфира. Исследование координационных свойств полученных цианометилтетразинов позволило создать новые комплексные соединения, а также реализовать новый способ трансформации замещённых *s*-тетразинов в пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразины.

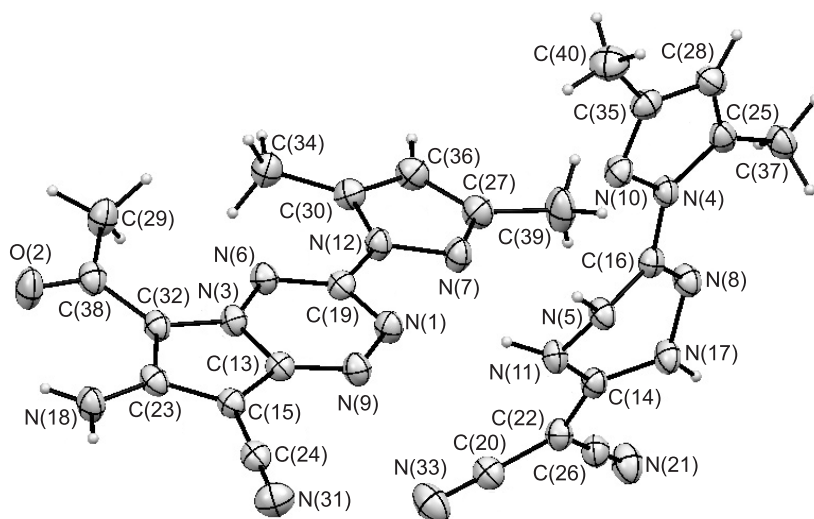


Рис. 7. Структура молекулярного комплекса **13a·14a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 (спектры ЯМР ^1H соединений **1e**, **3**, **4a** и **5**) и в DMSO-d_6 (спектры ЯМР остальных соединений), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010, ионизация электрораспылением, прямой ввод. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin Elmer 2400 II. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Контроль за протеканием реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинах Sorbfil с закреплённым слоем, элюент C_6H_6 –MeCN, 1:1.

3,6-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (**1a**), 3,6-бис(индазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (**1b**), 3,6-бис(4-метилимидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (**1c**) и 3,6-бис(имидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (**1d**) были синтезированы ранее [2, 15, 16].

1-[6-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]-1H-бензимидазол (1e). К суспензии 270 мг (1.0 ммоль) тетразина **1a** в 10 мл MeCN добавляют 130 мг (1.1 ммоль) бензимидазола. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение 4 ч. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывают и промывают на фильтре петролейным эфиром. Выход 140 мг (48%), т. пл. 205–208 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (3H, с, CH_3); 2.77 (3H, с, CH_3); 6.17 (1H, с, Н-4 пиразол); 7.48–7.53 (2H, м, Н-5,6 бензимидазол); 7.92 (1H, д, $J = 8.4$) и 8.54 (1H, д, $J = 8.4$, Н-4,7 бензимидазол); 9.17 (1H, с, Н-2 бензимидазол). Найдено, %: С 57.73; Н 4.00; N 38.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 57.53; Н 4.14; N 38.33.

Получение 3-R-6-дицианометил-1,2,4,5-тетразинов 2a–e (общая методика). К суспензии 1.0 ммоль тетразина **1a–e** в 15 мл бензола добавляют 79 мг (1.2 ммоль) малонитрила и 101 мг (1.0 ммоль) Et_3N . Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток промывают 10% HCl, тёмно-фиолетовый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой.

[6-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малонитрил (2a). Выход 206 мг (86%), т. пл. 250–251 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.22 (3H, с, CH_3); 2.37 (3H, с, CH_3); 6.17 (1H, с, Н-4'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.2; 13.3; 36.8; 108.3; 119.9; 141.3; 149.7; 156.3; 170.0. Найдено, %: С 49.85; Н 3.37; N 46.75. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_8$. Вычислено, %: С 50.00; Н 3.36; N 46.64.

Гидрат [6-(1H-индазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малонитрила (2b). Выход 141 мг (54%), т. пл. >350 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.35–7.37 (1H, м), 7.56–7.58 (1H, м), 7.93–7.95 (1H, м) и 8.23–8.26 (1H, м, Н-4',5',6',7'); 8.53 (1H, с, Н-3'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.9; 113.5; 120.3; 121.4; 122.9; 125.4; 128.2; 138.2; 138.3; 156.9; 169.9. Найдено, %: С 51.49; Н 2.73; N 39.97. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 51.43; Н 2.88; N 39.98.

[6-(4-Метил-1H-имидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малонитрил (2c). Выход 181 мг (80%), т. пл. >350 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.36 (3H, с, CH_3); 8.12 (1H, с, Н-5'); 9.82 (1H, с, Н-2'). Найдено, %: С 47.65; Н 2.67; N 49.28. $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_8$. Вычислено, %: С 47.79; Н 2.67; N 49.54.

Триэтиламмониевая соль [6-(1H-имидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малонитрила (2d). Выход 250 мг (80%), т. пл. >350 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.17 (9H, т, $J = 7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.08 (6H, к, $J = 7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 7.20 (1H, с) и 7.89 (1H, с, Н-4',5'); 8.49 (1H, с, Н-2'); 9.85 (1H, уш. с, Et_3NH^+). Найдено, %: С 53.27; Н 6.13; N 40.54. $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: С 53.66; Н 6.11; N 40.23.

Триэтиламмониевая соль [6-(1H-бензимидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малонитрила (2e). Выход 192 мг (53%), т. пл. 170–171 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.17 (9H, т, $J = 7.0$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.08 (6H, к, $J = 7.0$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$);

7.35–7.45 (2H, м, Н-5',6'); 7.81 (1H, д, $J = 7.9$) и 8.20 (1H, д, $J = 7.9$, Н-4',7'); 8.88 (1H, уш. с, Et_3NH^+); 8.96 (1H, с, Н-2'). Найдено, %: С 59.10; Н 5.64; N 34.96. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: С 59.49; Н 5.82; N 34.69.

Этиловый эфир циано[6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]-уксусной кислоты (3). К 270 мг (1.0 ммоль) тетразина **1a** в 8 мл MeCN добавляют 136 мг (1.2 ммоль) цианоуксусного эфира и 101 мг (1.0 ммоль) Et_3N . Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток промывают 10% HCl, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой. Выход 267 мг (93%), чёрный порошок, т. пл. 156–158 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): **3A**: 1.36 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.40 (3H, с, CH_3); 2.76 (3H, с, CH_3); 4.39 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 5.59 (1H, с, CH); 6.25 (1H, с, Н-4'); **3B**: 1.40 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.34 (3H, с, CH_3); 2.59 (3H, с, CH_3); 4.36 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.17 (1H, с, Н-4'); 12.80 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 50.38; Н 4.33; N 34.18. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 50.17; Н 4.56; N 34.13.

Гидрат триэтиламмониевой соли 2-[6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]индан-1,3-диона (4a). Синтезируют аналогично соединению **3**, используя вместо цианоуксусного эфира индандион. Остаток после удаления растворителя промывают гексаном. Выход 329 мг (75%), тёмно-коричневый порошок, т. пл. 178–180 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.35 (9H, т, $J = 7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 2.35 (3H, с, CH_3); 2.62 (3H, с, CH_3); 3.37 (6H, к, $J = 7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 6.10 (1H, с, Н-4 Нет); 7.45–7.47 (2H, м, Н Ar); 7.59–7.61 (2H, м, Н Ar); 10.95 (1H, уш. с, Et_3NH^+). Найдено, %: С 60.49; Н 6.60; N 22.71. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 60.12; Н 6.65; N 22.31.

2-[6-(1H-Индазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]индан-1,3-дион (4b). К взвеси 471 мг (1.5 ммоль) тетразина **1b** в 15 мл MeCN добавляют 303 мг (3 ммоль) Et_3N и 234 мг (1.6 ммоль) индандиона. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение 30 мин, растворитель отгоняют при пониженном давлении. Остаток растворяют в 10 мл H_2O и добавляют 3 мл 10% HCl. Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из MeCN. Выход 332 мг (65%), тёмно-коричневый порошок, т. пл. 277–279 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.41–7.45 (1H, м), 7.65–7.69 (1H, м), 7.98–8.00 (1H, м) и 8.50–8.52 (1H, м, Н-4,5,6,7 Нет); 7.52–7.60 (4H, м, Н Ar); 8.66 (1H, с, Н-3 Нет). Найдено, %: С 63.13; Н 2.78; N 24.52. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 63.16; Н 2.94; N 24.55.

4-Метил-1H-имидазолиевая соль 2-[6-(4-метил-1H-имидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]индан-1,3-диона (4c). Синтезируют аналогично соединению **3** из соединения **1c** и индандиона. Образовавшийся осадок соединения **4c** отфильтровывают, промывают горячим MeCN, снова отфильтровывают. Из фильтрата при охлаждении кристаллизуется соединение **5**, которое выделяют фильтрованием.

Соединение 4c. Выход 303 мг (78%), тёмно-коричневый порошок, т. пл. >350 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.24 (3H, с, CH_3); 2.27 (3H, с, CH_3); 7.36 (1H, с, Н Нет); 7.41–7.47 (4H, м, Н Ar); 7.74 (1H, с, Н Нет); 8.54 (1H, с, Н Нет); 8.89 (1H, с, Н Нет); 14.00 (2H, уш. с, NH, NH^+). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 9.0; 12.9; 111.3; 115.3; 118.3; 128.5; 130.3; 133.0; 133.3; 138.6; 139.4; 152.5; 164.0; 187.3. Найдено, %: С 58.62; Н 3.77; N 28.99. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$. Вычислено, %: С 58.76; Н 4.15; N 28.85.

1,4-Бис(4-метил-1H-имидазол-1-ил)-9H-индено[1,2-d]пиридазин-9-он (5). Выход 62 мг (18%), жёлтые игольчатые кристаллы, т. пл. 238–239 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.39 (3H, с, CH_3); 2.44 (3H, с, CH_3); 7.11–7.13 (1H, м, Н Ar); 7.18 (1H, с, Н Нет); 7.57–7.64 (2H, м, Н Ar); 7.87–7.90 (1H, м, Н Ar); 7.94 (1H, с, Н Нет); 7.97 (1H, с, Н Нет); 8.87 (1H, с, Н Нет). Найдено, %: С 66.50; Н 3.86; N 24.46. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 66.66; Н 4.12; N 24.55.

2-[6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-3(2*H*)-илиден]-индан-1,3-дион (6). 439 мг (1 ммоль) гидрата **4a** нагревают над P₂O₅ при пониженном давлении в течение 1 ч. Образовавшиеся жёлтые кристаллы промывают MeCN. Выход 257 мг (80%), жёлтые кристаллы, т. пл. 295–296 °С (MeCN). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.20 (3H, с, CH₃); 2.44 (3H, с, CH₃); 6.23 (1H, с, H-4 Het); 7.56–7.64 (4H, м, H Ar); 8.88 (1H, уш. с, NH); 10.00 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 59.49; Н 4.60; N 26.17. C₁₆H₁₄N₆O₂. Вычислено, %: С 59.62; Н 4.38; N 26.07.

Морфолиниевая соль [6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]-малононитрила (7). Смесь 120 мг (0.5 ммоль) тетразина **2a** и 44 мг (0.5 ммоль) морфолина кипятят в MeOH в течение 1 ч. Кристаллы, образовавшиеся после испарения растворителя, промывают Et₂O. Выход 146 мг (89%), тёмно-фиолетовые ромбоэдрические кристаллы, т. пл. 203–205 °С (MeOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.21 (3H, с, CH₃); 2.36 (3H, с, CH₃); 3.09–3.12 (4H, м, CH₂NCH₂); 3.74–3.77 (4H, м, CH₂OCH₂); 6.15 (1H, с, H-4'); 8.65 (2H, уш. с, NH₂⁺). Найдено, %: С 51.43; Н 5.37; N 38.35. C₁₀H₈N₈·C₄H₉NO. Вычислено, %: С 51.37; Н 5.23; N 38.51.

Гидразиниевая соль 2-[6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]индан-1,3-диона (8). К 440 мг (1.00 ммоль) гидрата **4a** в 10 мл EtOH добавляют по каплям 58 мг (1.15 ммоль) гидразингидрата. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают EtOH и Et₂O. Выход 236 мг (67%), тёмно-фиолетовый порошок, т. пл. 264–265 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.25 (3H, с, CH₃); 2.50 (3H, с, CH₃); 3.36 (2H, уш. с, NH₂); 6.22 (1H, с, H-4 Het); 7.42–7.50 (4H, м, H Ar); 7.05 (3H, уш. с, NH₃⁺). Найдено, %: С 54.36; Н 4.48; N 31.74. C₁₆H₁₆N₈O₂. Вычислено, %: С 54.54; Н 4.58; N 31.80.

Комплекс [6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малононитрила с медью(I) (9). К нагретому до 60 °С раствору 12 мг (0.05 ммоль) тетразина **2a** в 10 мл MeCN добавляют нагретый до 60 °С раствор 13 мг (0.05 ммоль) ацетил-ацетоната меди(II) в 10 мл MeCN. Реакционную смесь выдерживают при температуре 60 °С и перемешивании в течение 1 ч, затем 14 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся мелкие чёрные кристаллы отфильтровывают. Выход 5 мг (33%), т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.07 (3H, с, CH₃CN); 2.46 (3H, с, CH₃); 2.57 (3H, с, CH₃); 7.68 (1H, с, H-4'). Найдено, %: С 41.70; Н 3.08; N 36.33. C₁₀H₇CuN₈·C₂H₃N. Вычислено, %: С 41.92; Н 2.93; N 36.67.

Комплексы [6-(4-метил-1*H*-имидазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малононитрила с марганцем(II) 10, 11. Смесь 23 мг (0.1 ммоль) тетразина **2c** и 25 мг (0.1 ммоль) Mn(OAc)₂·4H₂O в 25 мл EtOH помещают в круглодонную колбу, снабжённую холодильником, выдерживают при температуре 70 °С в течение 4 ч, затем охлаждают до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы тёмно-коричневого цвета (соединение **10**) с примесью светло-коричневых кристаллов (соединение **11**) отфильтровывают. Выход 15 мг, т. пл. >350 °С.

Комплекс [6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]малононитрила с тетрагидрофульваленом (12). К раствору 48 мг (0.2 ммоль) тетразина **2a** в 5 мл MeCN добавляют 40 мг (0.2 ммоль) тетрагидрофульвалена. Реакционную смесь выдерживают в течение 1 ч при 50 °С, затем 1 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся тёмно-коричневые игольчатые кристаллы отфильтровывают. Выход 44 мг (60%), т. пл. 250–251 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.21 (3H, с, CH₃); 2.36 (3H, с, CH₃); 6.15 (1H, с, H-4'). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 203.9 [M]⁺ (82) (ТТФ); 241.1 [M+H]⁺ (35), 282.1 [M+H+MeCN]⁺ (100) (**2a**). Найдено, %: С 41.63; Н 2.56; N 20.31. C₃₈H₂₆N₁₆S₁₂. Вычислено, %: С 41.82; Н 2.40; N 20.53.

Получение пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразинов 13a–d (общая методика). К 1 ммоль тетразина **2a, b** или **3** в 8 мл EtOH добавляют 3 ммоль ацетилацетона или ацетоуксусного эфира и 372 мг (1 ммоль) GdCl₃·6H₂O. Реакционную смесь кипятят в течение 5–10 мин до полного изменения тёмно-фиолетовой окраски на оранжевую, затем добавляют 173 мг (1 ммоль) *m*-хлорнадбензойной кислоты и 2 мл H₂O, выдер-

живают при кипении ещё 10 мин, охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают EtOH.

Для детектирования соединений **14a–c** реакции проводят без добавления *m*-хлорнадбензойной кислоты и воды, растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток промывают диэтиловым эфиром, затем обрабатывают этилацетатом и отфильтровывают бесцветные продукты, содержащие Gd. Фильтрат упаривают, остаток анализируют при помощи спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии.

7-Амино-6-ацетил-3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразин-8-карбонитрил (13a). Выход 133 мг (45%), оранжевые блестящие пластинчатые кристаллы, т. пл. 222–225 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.24 (3H, с, CH₃); 2.51 (3H, с, CH₃); 2.77 (3H, с, COCH₃); 6.25 (1H, с, H-4'); 8.19 (2H, с, NH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.9; 13.4; 31.5; 68.1; 109.4; 112.2; 113.3; 140.3; 142.0; 150.9; 151.4; 152.0; 190.5. Найдено, %: C 52.35; H 4.21; N 37.62. C₁₃H₁₂N₈O. Вычислено, %: C 52.70; H 4.08; N 37.82.

Комплекс 13a·14a. Реакцию проводят без добавления *m*-хлорнадбензойной кислоты и H₂O. Реакционную смесь после кипячения выдерживают в течение 1 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы молекулярного комплекса **13a·14a** отфильтровывают. Выход 16 мг (6%), тёмно-коричневые призматические кристаллы, т. пл. 250–253 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 (3H, с, CH₃); 2.24 (3H, с, CH₃); 2.37 (3H, с, CH₃); 2.51 (3H, с, CH₃); 2.77 (3H, с, COCH₃); 6.16 (1H, с) и 6.25 (1H, с, 2H-4'); 8.19 (2H, с, NH₂); 9.15 (1H, уш. с, NH); 9.77 (1H, уш. с, NH); 11.18 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 51.55; H 4.19; N 41.26. C₁₃H₁₂N₈O·C₁₀H₁₀N₈. Вычислено, %: C 51.30; H 4.12; N 41.61.

Этиловый эфир 7-амино-3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-8-цианопирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-карбоновой кислоты (13b). Выход 124 мг (38%), оранжевый порошок, т. пл. 235–238 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.34 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.24 (3H, с, CH₃); 2.52 (3H, с, CH₃); 4.44 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 6.23 (1H, с, H-4'); 7.83 (2H, уш. с, NH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.9; 13.4; 14.2; 61.4; 68.4; 105.6; 109.3; 112.5; 140.8; 142.1; 150.6; 151.5; 151.8; 159.0. Найдено, %: C 51.52; H 4.02; N 33.92. C₁₄H₁₄N₈O₂. Вычислено, %: C 51.53; H 4.32; N 34.34.

[6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-3(2*H*)-илиден]-малонитрил (14a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 (3H, с, CH₃); 2.37 (3H, с, CH₃); 6.16 (1H, с, H-4'); 9.15 (1H, уш. с, NH); 9.77 (1H, уш. с, NH); 11.18 (1H, уш. с, NH).

Этиловый эфир 7-амино-6-ацетил-3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразин-8-карбоновой кислоты (13c). Выход 69 мг (20%), оранжевый порошок, т. пл. 220–223 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.36 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.24 (3H, с, CH₃); 2.53 (3H, с, CH₃); 2.80 (3H, с, Ac); 4.39 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 6.24 (1H, с, H-4'); 7.61 (1H, уш. с) и 7.86 (1H, уш. с, NH₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.0; 13.4; 14.4; 31.6; 60.0; 86.6; 109.3; 113.1; 138.1; 142.0; 150.7; 150.8; 151.5; 163.2; 190.9. Найдено, %: C 52.33; H 4.71; N 28.62. C₁₅H₁₇N₇O₃. Вычислено, %: C 52.47; H 4.99; N 28.56.

Этиловый эфир циано[6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-3(2*H*)-илиден]уксусной кислоты (14b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.23 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.18 (3H, с, CH₃); 2.40 (3H, с, CH₃); 4.25 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 6.19 (1H, с, H-4'); 8.87 (1H, уш. с, NH); 9.07 (1H, уш. с, NH); 10.41 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 288.0 [M–H][–] (31).

7-Амино-6-ацетил-3-(1*H*-индазол-1-ил)пирроло[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразин-8-карбонитрил (13d). Выход 111 мг (35%), красный порошок, т. пл. >350 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.88 (3H, с, COCH₃); 7.40–7.43 (1H, м, H Ar); 7.65–7.69 (1H, м, H Ar); 7.98 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar); 8.49 (1H, д, *J* = 8.3, H Ar); 8.17 (2H, уш. с, NH₂); 8.65 (1H, с, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.6; 67.9; 112.4; 113.6; 113.8; 121.7; 123.5; 125.8; 128.8; 138.6; 139.7; 140.4; 151.9; 152.2; 190.7. Найдено, %: C 56.28; H 3.05; N 35.16. C₁₅H₁₀N₈O. Вычислено, %: C 56.60; H 3.17; N 35.20.

Основные кристаллографические параметры соединений 4а, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13а·14а

Параметр	Соединение							
	4а	6	7	9	10	11	12	13а·14а
Брутто-формула	C ₂₂ H ₃₁ N ₇ O ₄	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂	C ₁₄ H ₁₇ N ₉ O	C ₁₂ H ₁₀ CuN ₉	C ₂₉ H ₂₂ Mn ₂ N ₂₄ O ₄	C ₂₀ H ₂₂ MnN ₁₆ O ₄	C ₃₈ H ₂₆ N ₁₆ S ₁₂	C ₂₃ H ₂₂ N ₁₆ O
Температура	105(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
Система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки								
<i>a</i> , Å	9.2956(4)	7.020(2)	9.0367(15)	9.1878(9)	10.7604(7)	6.9917(8)	13.6642(7)	7.676(2)
<i>b</i> , Å	10.0641(7)	8.758(2)	18.7474(12)	16.2003(15)	12.3625(7)	9.0538(11)	10.7218(5)	10.497(3)
<i>c</i> , Å	13.8256(10)	12.876(3)	10.2300(15)	9.2329(11)	14.2689(11)	21.341(3)	16.2888(10)	16.061(4)
α , град.	107.397(7)	75.24(2)	90	90	88.347(6)	79.971(11)	90	86.862(6)
β , град.	109.475(5)	76.32(2)	108.366(14)	95.635(9)	71.117(7)	80.775(11)	97.300(5)	78.876(5)
γ , град.	92.499(4)	72.78(3)	90	90	82.687(5)	80.756(10)	90	83.721(6)
<i>V</i> (Å ³), <i>Z</i>	1148.78(13), 2	719.9(3), 2	1644.8(4), 4	1367.6(2), 4	1781.2(2), 2	1300.8(3), 2	2367.0(2), 2	1261.3(6), 2
μ , мм ⁻¹	0.094	0.104	0.093	1.609	0.785	0.570	0.604	0.099
Угол сканирования, θ , град.	2.92 < θ < 26.38	3.09 < θ < 26.31	2.84 < θ < 31.69	2.98 < θ < 26.37	2.77 < θ < 26.37	2.64 < θ < 26.37	2.64 < θ < 28.28	1.95 < θ < 30.03
Собрано отражений	7971	7950	20246	2783	8627	6457	11111	12279
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4541 (0.0149)	2784 (0.0521)	5098 (0.0437)	2783	7120 (0.0314)	5192 (0.0497)	5523 (0.0384)	6953 (0.0349)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3581	1447	1962	2046	4163	2340	2885	3663
Комплектность, % (для θ , град.)	96.6 (26.38)	95.6 (26.31)	99.5 (26.00)	99.1 (26.37)	97.7 (26.37)	97.2 (26.37)	96.0 (26.50)	97.6 (26.00)
<i>S</i>	1.000	1.003	1.000	1.001	0.997	0.965	1.000	1.000
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0382	0.0694	0.0407	0.0388	0.0344	0.0507	0.0493	0.0533
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1075	0.1443	0.0673	0.0991	0.0576	0.0573	0.1188	0.1029
<i>R</i> ₁ (все отражения)	0.0505	0.1455	0.1443	0.0559	0.0763	0.1400	0.0994	0.1082
<i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.1147	0.1661	0.0737	0.1043	0.0615	0.0633	0.1275	0.1166
$\Delta\rho_{\text{в}}$, $\text{e}/\text{\AA}^3$	0.239/–0.235	0.225/–0.201	0.159/–0.165	0.586/–0.549	0.264/–0.235	0.409/–0.387	0.365/–0.353	0.300/–0.236

[6-(1*H*-индазол-1-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-3(2*H*)-илиден]малононитрил (**14c**). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.37–7.41 (1*H*, м, Н Ar); 7.60–7.64 (1*H*, м, Н Ar); 7.92 (1*H*, д, *J* = 7.9, Н Ar); 8.15 (1*H*, д, *J* = 8.4, Н Ar); 8.50 (1*H*, с, Н-3'); 9.32 (1*H*, уш. с, NH); 9.85 (1*H*, уш. с, NH); 11.40 (1*H*, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 262.95 [M–H][–] (29).

Рентгеноструктурное исследование соединений 4a, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13a·14a. Монокристаллы соединений **6, 9, 12** получены кристаллизацией из MeCN, **10, 11, 13a·14a** – из EtOH, **7** – из MeOH, **4a** – из H₂O. PCA проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором (λ(MoKα) 0.71073, графитовый монохроматор, ω-сканирование с шагом 1°). Поправка на поглощение для соединений **4a, 6, 7, 13a·14a** не вводилась из-за её малости, для остальных образцов введена аналитически по модели многогранного кристалла [17]. Структуры расшифрованы и уточнены полноматричным МНК по *F*² с использованием пакета программ SHELXTL [18] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами, атомы водорода NH-групп уточнены независимо в изотропном приближении. Основные кристаллографические параметры и окончательные результаты уточнения структур приведены в таблице.

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 807608 (соединение **7**), 807611 (соединение **4a**), 807612 (соединение **6**), 922894–922898 (соединения **11, 10, 13a·14a, 9, 12**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00545-а), программ РАН (проекты 12-П-3-1030, 12-П-3-1020, 12-Т-3-1025), а также Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-5505.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. И. Латош, Г. Л. Русинов, И. Н. Ганебных, О. Н. Чупахин, *Журн. орган. химии*, **35**, 1392 (1999). [*Russ. J. Org. Chem.*, **35**, 1363 (1999).]
2. Г. Л. Русинов, Н. И. Латош, И. Н. Ганебных, Р. И. Ишметова, Н. К. Игнатенко, О. Н. Чупахин, *Журн. орган. химии*, **42**, 772 (2006). [*Russ. J. Org. Chem.*, **42**, 757.]
3. D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 1329 (1998).
4. G. L. Rusinov, R. I. Ishmetova, I. N. Ganebnykh, O. N. Chupakhin, *Heterocycl. Commun.*, **12**, 99 (2006).
5. B. Bostai, Z. Novak, A. C. Benyei, A. Kotschy, *Org. Lett.*, **9**, 3437 (2007).
6. Z. Novak, A. Kotschy, *Org. Lett.*, **5**, 3495 (2003).
7. N. Leconte, A. Keromnes-Wuillaume, F. Suzenet, G. Guillaumet, *Synlett*, **2**, 204 (2007).
8. J. Farago, Z. Novak, G. Schlosser, A. Csampai, A. Kotschy, *Tetrahedron*, **60**, 1991 (2004).
9. I. N. Ganebnykh, S. G. Tolshchina, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, *Eur. J. Org. Chem.*, 2309 (2011).
10. R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, I. N. Ganebnykh, S. G. Tolshchina, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, *Heterocycles*, **83**, 1363 (2011).
11. Г. Л. Русинов, Р. И. Ишметова, Н. И. Латош, И. Н. Ганебных, О. Н. Чупахин, В. А. Потемкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 354 (2000). [*Russ. Chem. Bull.*, **49**, 355 (2000).]
12. С. В. Шоршнев, С. Е. Есипов, В. В. Кузьменко, А. В. Гулевская, А. Ф. Пожарский, А. И. Чернышев, Г. Г. Александров, В. Н. Доронькин, *XTC*, 1545 (1990). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **26**, 1289 (1990).]

13. P. Audebert, S. Sadki, F. Miomandre, G. Clavier, M. C. Vernieres, M. Saoud, P. Hapiot, *New J. Chem.*, **28**, 387 (2004).
14. V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.*, **102**, 1771 (2002).
15. M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 2049 (1991).
16. С. Г. Толщина, А. Г. Вяхирева, Н. К. Игнатенко, Р. И. Ишметова, И. Н. Ганебных, П. А. Слепухин, Г. Л. Русинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2045 (2009). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **58**, 1281 (2009).]
17. R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A51**, 887 (1995).
18. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

¹ *Институт органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,
Екатеринбург 620041, Россия
e-mail: tolschina@ios.uran.ru*

Поступило 3.10.2012