

Е. Б. Горбунов^{1*}, Р. К. Новикова¹, П. В. Плеханов¹,
 П. А. Слепухин¹, Г. Л. Русинов¹, В. Л. Русинов¹,
 В. Н. Чарушин¹, О. Н. Чупахин¹

**2-АЗИДО-5-НИТРОПИРИМИДИН:
 СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
 И РЕАКЦИИ С N-, O- И S-НУКЛЕОФИЛАМИ**

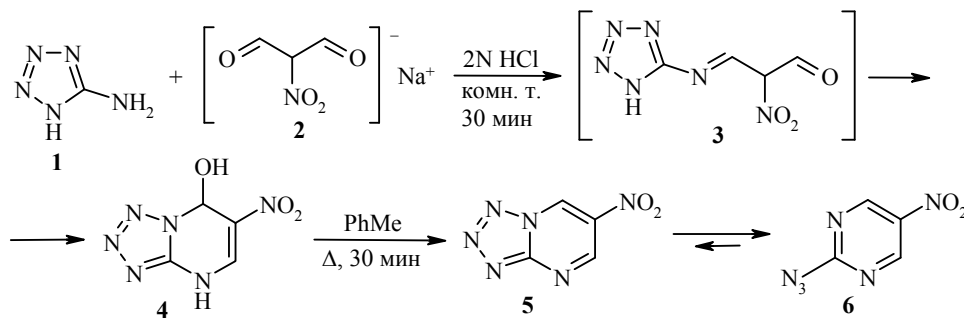
Синтезирован 2-азидо-5-нитропиримидин, исследована его азидо-тетразольная таутомерия в различных растворителях и в кристаллическом состоянии. Установлено, что при взаимодействии с N-нуклеофилами происходит атака по С-2 углеродному атому, O- и S-нуклеофилы атакуют положение С-4 пиримидинового цикла, причём в аддуктах происходит замыкание тетразольного цикла.

Ключевые слова: 2-азидо-5-нитропиримидин, 6-нитротетразоло[1,5-*a*]пиримидин, азидо-тетразольная таутомерия, ковалентные сольваты, нуклеофильное присоединение.

Прямая функционализация C–H-связей в ароматических и азаароматических соединениях при взаимодействии с нуклеофильными агентами (реакции A_N и S_N^H) является перспективным методом модификации структур этих соединений. Известно, что нитроазины в качестве объектов нуклеофильного присоединения обладают высокой реакционной способностью, также исследованы реакции 6-нитропиперазоло- и 6-нитро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов с широким рядом нуклеофильных агентов. Показано, что с увеличением числа атомов азота в азольном фрагменте молекулы возрастает активность нитроазинных субстратов в реакциях A_N , а также стабильность образующихся аддуктов, что позволяет использовать их для получения различных труднодоступных производных этого ряда [1, 2].

Нами использован описанный метод [3] для получения нового представителя ряда азолопиримидинов – 6-нитротетразоло[1,5-*a*]пиримидина (5), который интересен в качестве объекта для изучения азидо-тетразольного равновесия [4, 5] и его влияния на реакционную способность нитропиримидинового цикла по отношению к O-, S- и N-нуклеофилам.

Установлено, что взаимодействие аминотетразола (1) с натриевой солью нитромалонового диальдегида (2) в водном растворе HCl приводит к образованию нестабильного азометина 3, который претерпевает гетероциклизацию в 7-гидрокси-6-нитро-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин (4).



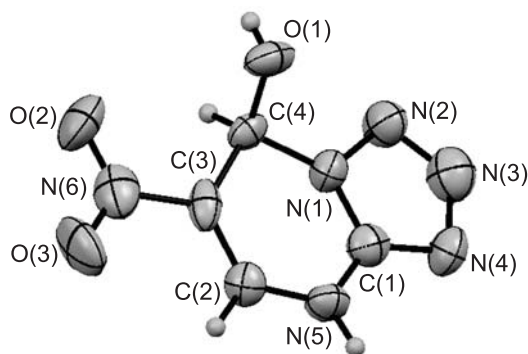


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

В ИК спектре полученного соединения присутствуют полосы поглощения в области 3400, 1575 и 1320 см^{-1} , отвечающие колебаниям групп NH и NO_2 , что соответствует структуре **4**. Строение соединения **4** однозначно подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Кристаллы соединения **4** являются хиральными и относятся к пространственной группе симметрии $P2_12_12_1$ орторомбической сингонии. Несмотря на то, что атом C(4) является тетраэдральным, что обычно вызывает сильные искажения в гетероциклической системе, дигидропиримидиновый цикл уплощён (Δ_{max} 0.133 Å для атома C(4) по отношению к плоскости пиримидинового фрагмента). Кристаллическая упаковка соединения определяется наличием системы водородных связей и укороченных полярных контактов, формирующих сложную пространственную структуру.

При нагревании соединения **4** в кипящем толуоле происходит элиминирование молекулы воды и образование 2-азидо-5-нитропиримидина (**6**), структура которого была подтверждена данными РСА (рис. 2). В ИК спектре полученного продукта присутствует полоса поглощения нитрогруппы при 1330 см^{-1} и интенсивная полоса поглощения при 2136 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям азидной группы [6].

Кристаллы соединения **6** соответствуют centrosymmetric пространственной группе симметрии $P2_1/n$ моноклинной сингонии. Длины связей и валентные углы соединения **6** близки к стандартным, однако наблюдается существенное искажение валентного угла между атомами азота азидогруппы ($171.7(1)^\circ$ против 180° в HN_3). Данное искажение, по-видимому, обусловлено межмолекулярными взаимодействиями азидогруппы с другими атомами кристаллической упаковки.

Молекулярная упаковка соединения не слоевая, а образует развитую трёхмерную структуру. Укороченные π - π -контакты ароматических систем отсутствуют. Особенностью упаковки является наличие сильно укороченного контакта между атомом H(2) связи C(2)-H(2) и атомами кислорода нитрогруппы: $\text{H}(2)\cdots\text{O}(1)$ ($-0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$) d_1 2.499 Å, $\text{H}(2)\cdots\text{O}(1)$ ($0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 + z$) d_2 2.518 Å (соответственно на 0.221 и 0.202 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса). Помимо этого, атомы кислорода нитрогруппы образуют укороченный полярный контакт с концевым атомом азота азидогруппы $\text{N}(6)\cdots\text{O}(1)$ ($-x, 1 - y, -z$) d_3 3.061 Å, $\text{N}(6)\cdots\text{O}(1)$ ($1 + x, y, z$) d_4 3.014 Å (соответственно на 0.009 и 0.056 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса).

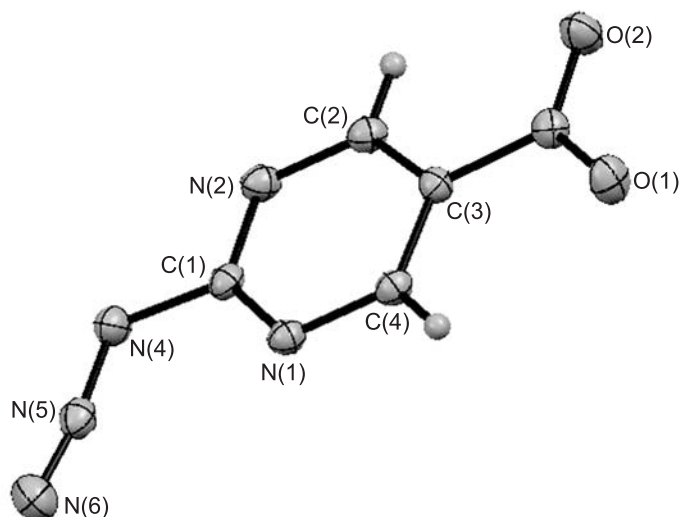
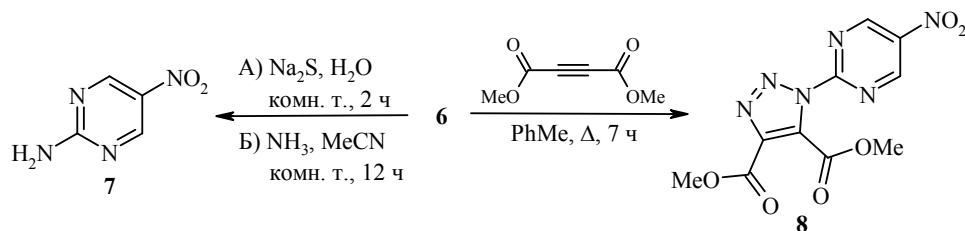


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Соединение **6** – типичный азид, что подтверждается химическими реакциями, характерными для азидной группы [7]. Так, восстановление азидогруппы под действием сульфида натрия легко протекает в водной среде с образованием 2-амино-5-нитропиримидина (**7**). Также гладко проходит циклоприсоединение диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты по азидной группе, давая 2-(4,5-дикарбометокси-1,2,3-триазол-1-ил)-5-нитропиримидин (**8**). Кроме того, ранее были описаны реакции азида **6** с [60]фуллереном, приводящие к образованию различных типов моноаддуктов, различающихся строением фуллеренового каркаса и внесферических циклов [8, 9].



Изучение спектров ЯМР ^1H показало, что соединение **6** в трифторуксусной кислоте существует в азидной форме, присутствие циклической формы – тетразолопиримидина **5** – зафиксировано не было. В апротонных растворителях (CDCl_3 и CD_3CN) также обнаружена лишь открытоцепная азидная форма **6**. При записи спектров соединения **6** в ДМСО- d_6 , содержащем 0.6% воды, было зарегистрировано образование продукта присоединения воды – соединения **4**. Различные алифатические спирты также присоединяются к азиду **6**, образуя соответствующие аддукты тетразолопиримидина **9**, что было обнаружено нами при записи спектров ЯМР в смесях ДМСО- d_6 с соответствующими спиртами (табл. 1, 2). Процесс присоединения спиртов к азиду **6** является равновесным, положение равновесия зависит от природы спирта. Попытки препаративного выделения ковалентных сольватов **9** не имели успеха. Так, при кипячении азида **6** в метаноле быстро образуется аддукт **9** ($\text{R} = \text{Me}$), но после отгонки растворителя регенерируется исходное соединение **6**.

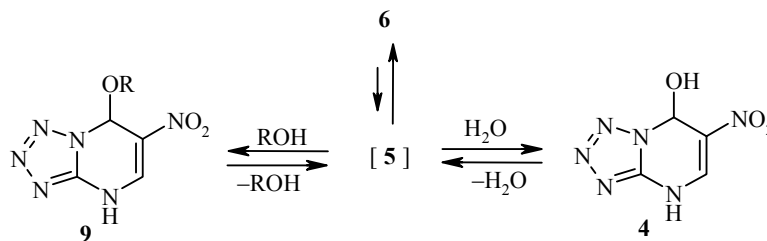
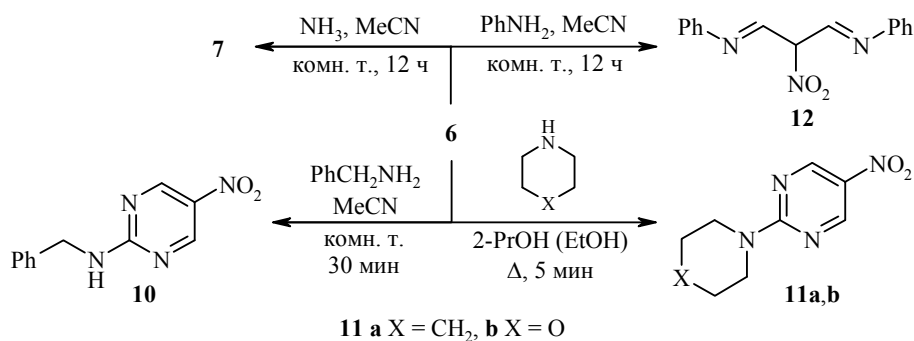


Таблица 1

Спектры ЯМР ^1H 2-азидо-5-нитропиримидина (6) и аддуктов воды и спиртов 4, 9 в различных растворителях

Растворитель	Сигнал азиды 6, δ , м. д. (с, Н-4,6)	Ковалентные сольваты 4, 9	
		Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)	Содержание, %
CDCl_3	9.34	–	–
CD_3CN	9.32	–	–
CD_3OD	9.35	8.49 (1H, д, $J = 0.5$, Н-5); 7.06 (1H, д, $J = 0.5$, 7-CH)	98.5
$\text{DMCO-d}_6\text{-H}_2\text{O}$	9.47	12.50 (1H, уш. с, NH); 8.60 (1H, д, $J = 0.6$, Н-5); 8.10 (1H, уш. с, OH); 7.22 (1H, д, $J = 0.6$, 7-CH)	56
$\text{DMCO-d}_6\text{-EtOH}$	9.48	8.68 (1H, д, $J = 0.5$, Н-5); 7.25 (1H, д, $J = 0.5$, 7-CH); 3.98–3.84 (2H, м, OCH_2CH_2); 1.13 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3)	98
$\text{DMCO-d}_6\text{-2-PrOH}$	9.49	8.66 (1H, д, $J = 0.6$, Н-5); 7.29 (1H, д, $J = 0.6$, 7-CH); 3.78 (1H, септ, $J = 6.1$, CHMe_2) 1.23 (3H, д, $J = 6.1$, CH_3); 1.10 (3H, д, $J = 6.2$, CH_3)	96
$\text{DMCO-d}_6\text{-}t\text{-BuOH}$	9.48	8.63 (1H, д, $J = 0.5$, Н-5); 7.46 (1H, д, $J = 0.5$, 7-CH); 1.34 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	30
CF_3COOD	9.13	–	–

Иначе протекает взаимодействие 2-азидо-5-нитропиримидина (6) с *N*-нуклеофилами. Аммиак, первичные и вторичные алифатические амины легко замещают азидную группу, давая соответствующие 2-замещённые 5-нитропиримидины 7, 10, 11a,b. В тех же условиях анилин реагирует с азидом 6, вызывая деструкцию пиримидинового цикла, что приводит к основанию Шиффа 12.



Спектры ЯМР ^{13}C О-аддуктов 6-нитротетразолопиримидинов 4, 9

О-Нуклеофил (растворитель)	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)				
	C-3a	C-5	C-6	C-7	R
ОН (DMCO- d_6)	148.2 (д. д, $^3J_{\text{C3a,H5}} = 9.0$, $^3J_{\text{C3a,H7}} = 2.3$)	136.2 (д. д, $^1J_{\text{C5,H5}} = 186.0$, $^3J_{\text{C5,H7}} = 1.9$)	125.5 (д. д, $^2J_{\text{C6,H7}} = 6.0$, $^2J_{\text{C6,H5}} = 1.4$)	74.2 (д. д, $^1J_{\text{C7,H7}} = 174.5$, $^3J_{\text{C7,H5}} = 4.9$)	–
OCD ₃ (CD ₃ OD)	149.7 (д. д, $^3J_{\text{C3a,H5}} = 8.9$, $^3J_{\text{C3a,H7}} = 2.5$)	137.0 (д. д, $^1J_{\text{C5,H5}} = 185.1$, $^3J_{\text{C5,H7}} = 2.0$)	125.3 (д, $^2J_{\text{C6,H7}} = 6.3$)	83.3 (д. д, $^1J_{\text{C7,H7}} = 174.6$, $^3J_{\text{C7,H5}} = 4.9$)	58.4 (септ. д, $^1J_{\text{C7,D7}} = 21.9$, $^3J_{\text{C7,H7}} = 4.8$, OCD ₃)
OEt (DMCO- d_6)	148.2 (д. д, $^3J_{\text{C3a,H5}} = 9.0$, $^3J_{\text{C3a,H7}} = 2.4$)	137.1 (д. д, $^1J_{\text{C5,H5}} = 186.6$, $^3J_{\text{C5,H7}} = 1.8$)	123.5 (д. д, $^2J_{\text{C6,H7}} = 6.3$, $^2J_{\text{C6,H5}} = 1.0$)	80.3 (д. д. т, $^1J_{\text{C7,H7}} = 174.8$, $^3J_{\text{C7,H5}} = 4.6$, $^3J_{\text{C7,OCH2}} = 3.6$)	66.5 (т. д. к, $^1J_{\text{T}} = 144.0$, $^3J_{\text{д}} = ^2J_{\text{к}} = 4.6$, OCH ₂); 14.7 (к. т, $^1J_{\text{к}} = 126.6$, $^2J_{\text{T}} = 2.8$, CH ₃)
O- <i>i</i> -Pr (DMCO- d_6)	148.2 (д. д, $^3J_{\text{C3a,H5}} = 9.0$, $^3J_{\text{C3a,H7}} = 2.6$)	136.9 (д. д, $^1J_{\text{C5,H5}} = 186.4$, $^3J_{\text{C5,H7}} = 2.0$)	124.0 (д, $^2J_{\text{C6,H7}} = 6.7$)	79.1 (д. д. д, $^1J_{\text{C7,H7}} = 174.6$, $^3J_{\text{C7,H5}} =$ $= ^3J_{\text{C7,OCH}} = 4.8$)	73.5 (д. д. к, $^1J_{\text{д}} = 143.5$, $^3J_{\text{д}} = ^3J_{\text{к}} = 4.4$, OCH); 22.6 (к. к. д, $^1J_{\text{к}} = 126.0$, $^3J_{\text{к}} = 4.8$, $^2J_{\text{д}} = 1.7$, CH ₃); 21.5 (к. к. д, $^1J_{\text{к}} = 125.7$, $^3J_{\text{к}} = 4.6$, $^2J_{\text{д}} = 1.1$, CH ₃)
O- <i>t</i> -Bu (DMCO- d_6)	148.5	136.4	124.9	78.0	75.4 (OC); 26.4 (CH ₃)

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы соединений **10** и **11b** принадлежат centrosymmetric пространственным группам $P1$ триклинной сингонии и $C2/c$ моноклинной сингонии соответственно (рис. 3).

Молекулярная упаковка соединения **10** формируется за счёт слоёв, образованных парами молекул, связанными укороченными контактами: N(2)⋯N(3A) d 2.607 Å ($-x, 1-y, -z$) (на 0.143 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса). Пары формируются за счёт межмолекулярных водородных связей N(3)–H(3)⋯N(1) d 2.217 Å (N(3)–H(3) d 0.84(2) Å, N(3)⋯N(1) ($1-x, -y, -z$) d 3.047 Å, угол N(3)–H(3)–N(1) 175.6°). Также следует отметить небольшое перекрытие π -гетеросистем C(2)⋯C(3) d 3.372 Å ($1-x, 1-y, -z$) (на 0.028 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса).

Молекулярная упаковка соединения **11b** также слоистая, слои ориентированы вдоль плоскости (1 0 0). Данная упаковка определяется наличием укороченного контакта между атомами N и H соседних пиримидиновых фрагментов H(2A)⋯N(1) ($x, y-1, z$) d 2.689 Å (на 0.061 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса). Связь между слоями реализуется за счёт укороченного контакта между атомом кислорода O(1) нитрогруппы и атомом водорода H(8A) морфолинового фрагмента H(8A)⋯O(1) ($1.5-x, 0.5-y, 1-z$) d 2.670 Å (на 0.050 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса).

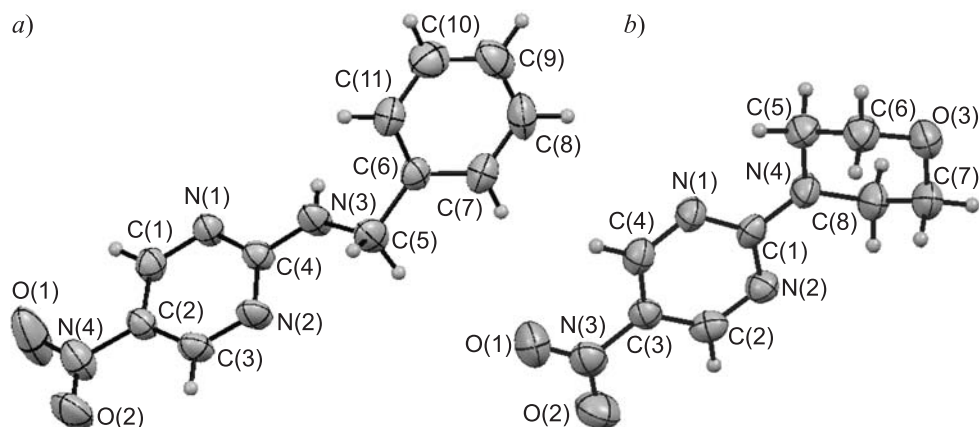
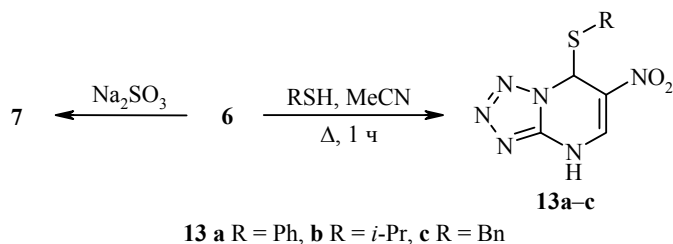


Рис. 3. Молекулярные структуры соединений **10** (a) и **11b** (b) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Взаимодействие 2-азидо-5-нитропиримидина (**6**) с S-нуклеофилами (ароматические и алифатические тиолы) протекает гладко и приводит к образованию с хорошими выходами устойчивых продуктов присоединения по положению 7 гетероциклической системы **13a–c**, существующих исключительно в форме тетразолопиримидинов. При попытке получения аддукта с сульфитом натрия, как и в случае с сульфидом, был выделен продукт восстановления азидной группы **7**.



Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 4), кристаллические структуры соединений **13a,c** принадлежат центросимметричным пространственным группам *P1* триклинной сингонии и *P2₁/n* моноклинной сингонии соответственно. Геометрические параметры молекул соединений **13a,c** близки к стандартным.

Молекулярная упаковка соединений **13a,c** слоистая. Слои в кристалле соединения **13a** сформированы парами молекул, связанными межмолекулярными водородными связями димерного типа между атомами азота N(4) и азина N(5), и ориентированы вдоль кристаллографической плоскости (0 1 0). Для кристаллической упаковки соединения **13c** также характерно наличие формирующих слои пар молекул, объединённых межмолекулярной водородной связью N(5)–H(5C)··N(4) и укороченными контактами.

Таким образом, для 2-азидо-5-нитропиримидина установлено, что, благодаря наличию в цикле сильного электроотрицательного заместителя – нитрогруппы, равновесие между тетразольным и азидным таутомерами практически полностью смещено в сторону азида. Тем не менее потенциальное наличие тетразолопиримидинового таутомера существенно сказывается на реакционной способности: наряду с типичными свойствами азидов (циклоприсое-

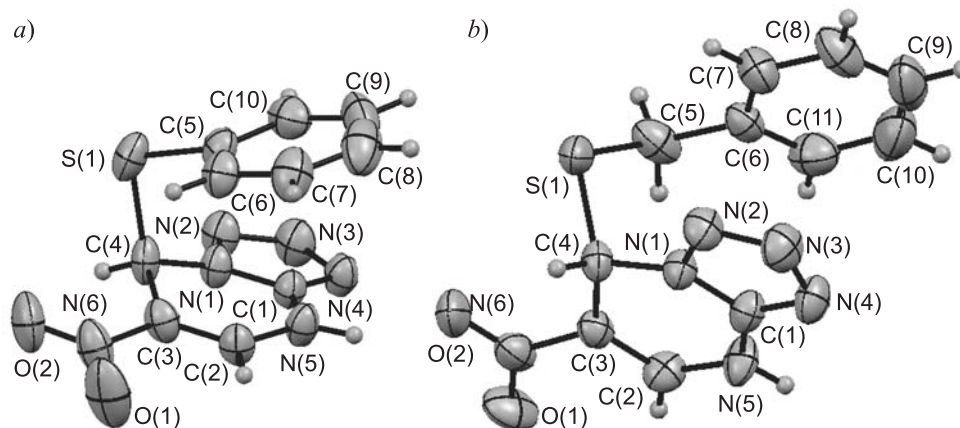


Рис 4. Молекулярные структуры соединений **13a** (a) и **13c** (b) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

динение, восстановление и замещение азидогруппы), 2-азидо-5-нитропиримидин вступает в реакции, характерные для 6-нитроазоло[1,5-*a*]пиримидинов, – легко образует σ^H -аддукты с O- и S-нуклеофилами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum One в виде эмульсий в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на анализаторе Perkin-Elmer PE 2400 II CHNS/O. Температуры плавления определены в открытых капиллярах на аппарате для определения точки плавления Stuart SMP3. В работе использовали моногидрат 5-аминотетразола (**1**) фирмы Merck, моногидрат натриевой соли нитромалонового диальдегида (**2**) синтезирован по описанному методу [10].

7-Гидрокси-6-нитро-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин (4). К раствору 10.9 г (0.1 моль) моногидрата 5-аминотетразола (**1**) в 70 мл 2 н. HCl добавляют раствор 13.0 г (0.1 моль) моногидрата натриевой соли нитромалонового диальдегида (**2**) в 100 мл H₂O. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин. Выпавший осадок фильтруют, затем промывают H₂O и сушат на воздухе. Выход 11.7 г (63%), жёлтый порошок, т. пл. 125–130 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400 (O–H), 3170 (C–H), 3140 (C–H), 1650 (C=C), 1575 (C–NO₂), 1320 (C–NO₂). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆ + 0.6% H₂O), δ , м. д.: 12.50 (1H, уш. с, NH); 8.60 (1H, уш. с, H-5); 8.10 (1H, уш. с, OH); 7.22 (1H, с, 7-CH). Найдено, %: C 26.15; H 2.33; N 45.45. C₄H₄N₆O₃. Вычислено, %: C 26.09; H 2.19; N 45.65.

2-Азидо-5-нитропиримидин (6). Раствор 7.70 г (42 ммоль) соединения **4** в 50 мл PhMe кипятят с насадкой Дина–Старка в течение 30 мин. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, полученный маслообразный продукт кристаллизуется при охлаждении и может использоваться в дальнейших синтезах без очистки. Выход 6.25 г (90%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 56–58 °С. Аналитически чистый азид **6** получен возгонкой технического продукта при 130–150 °С (5 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3030 (C–H), 2136 (–N=N=N), 1586 (C=C), 1572 (C–NO₂), 1330 (C–NO₂). Спектр ЯМР ^1H (CD₃CN), δ , м. д.: 9.32 (2H, с, H-4,6). Найдено, %: C 28.84; H 1.25; N 50.82. C₄H₂N₆O₂. Вычислено, %: C 28.93; H 1.21; N 50.60.

2-Амино-5-нитропиримидин (7). А. 1.000 г (6.0 ммоль) азиды **6** добавляют одной порцией к раствору 6.000 г (77.0 ммоль) Na₂S в 50 мл воды. Реакционную смесь пере-

мешивают в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, затем перекристаллизовывают из H₂O. Выход 0.352 г (42%), бесцветные кристаллы, т. пл. 234–235 °С (т. пл. 236 °С [11]).

Б. 0.083 г (0.5 ммоль) азида **6** растворяют в 3 мл MeCN, через раствор пропускают ток аммиака в течение 5 мин. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, затем перекристаллизовывают из H₂O. Выход 0.043 г (61%), бесцветные кристаллы, т. пл. 233–235 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 9.02 (2H, с, NH₂); 8.21 (2H, с, H-4,6). Найдено, %: С 34.22; Н 3.01; N 40.14. C₄H₄N₄O₂. Вычислено, %: С 34.29; Н 2.88; N 39.99.

Диметиловый эфир 1-(5-нитропиримидин-2-ил)-1H-[1,2,3]триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (8). Раствор 1.66 г (10 ммоль) азида **6** и 1.23 мл (10 ммоль) диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в 10 мл PhMe кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 7 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из PhMe. Выход 2.10 г (68%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 178–180 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 9.82 (2H, с, H-4,6); 4.02 (3H, с, COOCH₃); 3.97 (3H, с, COOCH₃). Найдено, %: С 38.96; Н 2.68; N 27.01. C₁₀H₈N₆O₆. Вычислено, %: С 38.97; Н 2.62; N 27.27.

2-Бензиламино-5-нитропиримидин (10). К раствору 83 мг (0.5 ммоль) азида **6** в 3 мл MeCN добавляют 120 мкл (1.1 ммоль) бензиламина. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из EtOH. Выход 76 мг (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 164–166 °С (т. пл. 165–167 °С [3]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 11.21 (1H, уш. с, NH); 9.09 (2H, с, H-4,6); 7.46–7.23 (5H, м, H Ph); 4.90 (2H, с, CH₂Ph). Найдено, %: С 57.42; Н 4.36; N 24.30. C₁₁H₁₀N₄O₂. Вычислено, %: С 57.39; Н 4.38; N 24.34.

5-Нитро-2-пиперидинопиримидин (11a). К раствору 83 мг (0.5 ммоль) азида **6** в 3 мл 2-PrOH добавляют 100 мкл (1.0 ммоль) пиперидина, реакционную смесь кипятят в течение 5 мин, затем охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 72 мг (70%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 145–148 °С (т. пл. 147–148 °С [12]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 9.09 (2H, с, H-4,6); 3.92 (4H, т, J = 5.6, 2',6'-CH₂); 1.71–1.55 (6H, м, 3',4',5'-CH₂). Найдено, %: С 51.82; Н 5.87; N 27.05. C₉H₁₂N₄O₂. Вычислено, %: С 51.92; Н 5.81; N 26.91.

2-Морфолино-5-нитропиримидин (11b). К раствору 50 мг (0.3 ммоль) азида **6** в 3 мл EtOH добавляют 50 мкл (0.6 ммоль) морфолина. Реакционную смесь кипятят в течение 5 мин, затем охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 35 мг (55%), бесцветный порошок, т. пл. 141–142 °С (т. пл. 142 °С [3]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 9.13 (2H, с, H-4,6); 3.92 (4H, т, J = 4.4, CH₂OCH₂); 3.69 (4H, т, J = 4.8, CH₂NCH₂). Найдено, %: С 45.83; Н 5.03; N 26.70. C₈H₁₀N₄O₃. Вычислено, %: С 45.71; Н 4.80; N 26.65.

2-Нитро-1,3-бис(фенилимино)пропан (12). К раствору 83 мг (0.5 ммоль) азида **6** в 3 мл MeCN добавляют 100 мкл (1.1 ммоль) анилина. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем раствор упаривают досуха, экстрагируют CH₂Cl₂, экстракт упаривают, остаток перекристаллизовывают из MeOH. Выход 70 мг (53%), жёлтые кристаллы, т. пл. 90–92 °С (т. пл. 90–91 °С [3]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 13.48 (1H, уш. с, 2-CH); 9.17 (2H, с, 1,3-CH); 7.54–7.45 (8H, м, H Ph); 7.31–7.27 (2H, м, H Ph). Найдено, %: С 67.27; Н 4.69; N 16.10. C₁₅H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: С 67.41; Н 4.90; N 15.72.

6-Нитро-7-фенилсульфанил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидин (13a). К раствору 166 мг (1 ммоль) азида **6** в 3 мл MeCN добавляют 103 мкл (1 ммоль) тиофенола, реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем раствор упаривают досуха, добавляют 2–3 мл PhMe, кристаллический остаток отфильтровывают и промывают небольшим количеством CHCl₃. Выход 227 мг (82%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 122–123 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 12.30 (1H, уш. с, NH); 8.36 (1H, с, H-5); 7.57 (1H, с, 7-CH); 7.34–7.31 (1H, м, H Ph); 7.28–7.24

Основные параметры рентгеноструктурного эксперимента и кристаллографические характеристики соединений 4, 6, 10, 11b, 13a, c

Параметр	Соединение					
	4	6	10	11b	13a	13c
Растворитель для кристаллизации	PhMe–гексан, 1:1	H ₂ O	EtOH	EtOH	CHCl ₃	MeCN
Брутто-формула	C ₄ H ₄ N ₆ O ₃	C ₄ H ₂ N ₆ O ₂	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₃	C ₁₀ H ₈ N ₆ O ₂ S	C ₁₁ H ₁₀ N ₆ O ₂ S
Молекулярная масса	184.13	166.12	230.23	210.20	276.28	290.31
<i>T</i> , К	295(2)	112(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
Кристаллическая система	Орторомбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	6.6135(9)	9.8556(14)	5.6633(5)	13.184	6.5258(13)	10.1108(10)
<i>b</i> , Å	8.0429(11)	6.2595(9)	9.4701(11)	6.0940(10)	7.2397(9)	11.2310(8)
<i>c</i> , Å	13.1355(18)	11.5071(18)	10.4272(10)	22.709(4)	13.0414(10)	11.2418(14)
α , град.	90	90	80.040(9)	90	101.344(9)	90
β , град.	90	113.872(14)	87.993(7)	91.14(2)	102.151(13)	92.507(9)
γ , град.	90	90	85.029(8)	90	94.116(13)	90
<i>V</i> , Å ³	698.70(17)	649.16(17)	548.6(1)	1824.2(4)	586.44(14)	1275.3(2)
<i>Z</i>	4	4	2	8	2	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1.750	1.700	1.394	1.531	1.565	1.512
ρ , мм ⁻¹	0.151	0.142	0.101	0.120	0.285	0.266
Интервал сканирования по θ , град.	3.10–26.41	3.52–33.78	3.20–26.32	3.09–26.36	2.89–26.43	2.71–26.38
Полнота массива отражений, %	95.2 (θ 26.0°)	98.7 (θ 26.0°)	95.7	96.4	99.4	98.9
Число измеренных отражений	2435	5457	5114	4501	5093	5014
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	1277 (0.0213)	2350 (0.0147)	2123 (0.0375)	1797 (0.0308)	2403 (0.0169)	2577 (0.0216)
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	785	1683	1061	952	1674	1486
<i>Конечные значения параметров уточнения</i>						
Добротность, <i>S</i>	1.014	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
<i>R</i> ₁ по отражениям с $I > 2\sigma(I)$	0.0426	0.0327	0.0432	0.0333	0.0392	0.0350
<i>wR</i> ₂ по отражениям с $I > 2\sigma(I)$	0.1039	0.0861	0.0732	0.0576	0.1083	0.0726
<i>R</i> ₁ по всем отражениям	0.0812	0.0492	0.1103	0.0875	0.0582	0.0674
<i>wR</i> ₂ по всем отражениям	0.1120	0.0908	0.0818	0.0633	0.1150	0.0756
Остаточная электронная плотность, e·Å ⁻³ , max/min	0.321 / –0.164	0.315 / –0.267	0.227 / –0.163	0.097 / –0.142	0.359 / –0.263	0.209 / –0.247

(2H, м, Н Ph); 6.98–6.96 (2H, м, Н Ph). Найдено, %: С 43.63; Н 2.98; N 30.56. C₁₀H₈N₆O₂S. Вычислено, %: С 43.47; Н 2.92; N 30.42.

7-Изопропилсульфанил-6-нитро-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидин (13b). К раствору 166 мг (1 ммоль) азиды **6** в 3 мл MeCN добавляют 190 мкл (2 ммоль) изопропилмеркаптана, реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем раствор упаривают досуха, остаток перекристаллизовывают из PhMe. Выход 121 мг (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 171–172 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 12.50 (1H, уш. с, NH); 8.55 (1H, с, Н-5); 7.31 (1H, с, 7-CH); 1.29–1.25 (7H, м, CH(CH₃)₂). Найдено, %: С 34.86; Н 3.97; N 34.59. C₇H₁₀N₆O₂S. Вычислено, %: С 34.71; Н 4.16; N 34.69.

7-Бензилсульфанил-6-нитро-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидин (13с). К раствору 166 мг (1 ммоль) азиды **6** в 3 мл MeCN добавляют 118 мкл (1 ммоль) бензилмеркаптана, полученную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 232 мг (80%), жёлтые кристаллы, т. пл. 161–162 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 12.20 (1H, уш. с, NH); 8.51 (1H, с, Н-5); 7.28–7.23 (6H, м, 7-CH, Н Ph); 3.95 (1H, д, *J* = 10.4) и 3.84 (1H, д, *J* = 10.4, CH₂). Найдено, %: С 45.65; Н 3.33; N 28.90. C₁₁H₁₀N₆O₂S. Вычислено, %: С 45.51; Н 3.47; N 28.95.

Рентгеноструктурное исследование соединений 4, 6, 10, 11b и 13a,c проведено на монокристалльном автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Поправка на поглощение не вводилась. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК с помощью пакета программ SHELXTL [13] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Некоторые атомы водорода локализованы по пикам пространственной электронной плотности и уточнены независимо. Позиции остальных атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Основные параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 3. Полная кристаллографическая информация по соединениям **4**, **6**, **11b** и **13a,c** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 924425, CCDC 924426, CCDC 924422, CCDC 924423 и CCDC 924424 соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке программ РАН (проекты 12-П-3-1030, 12-П-3-1014, 12-С-3-1023, 12-Т-3-1031), а также Совета по грантам президента РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-5505.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, *Нитроазины*, Наука, Новосибирск, 1991, с. 281.
2. V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, H. C. van der Plas, *Heterocycles*, **40**, 441 (1995).
3. В. Л. Русинов, И. Я. Постовский, А. Ю. Петров, Е. О. Сидоров, Ю. А. Азев, *ХТС*, 1554 (1981). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **17**, 1139 (1981).]
4. В. П. Криволапов, В. И. Маматюк, В. П. Мамаев, *ХТС*, 1648 (1990). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **26**, 1369 (1990).]
5. I. Alkorta, F. Blanco, J. Elguero, R. M. Claramunt, *Tetrahedron*, **66**, 2863 (2010).
6. Л. Беллами, *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*, Мир, Москва, 1971, с. 70.
7. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1981, т. 3, с. 313.
8. I. P. Romanova, V. V. Kalinin, D. G. Yakhvarov, A. A. Nafikova, V. I. Kovalenko, P. V. Plekhanov, G. L. Rusinov, O. G. Sinyashin, *Mendeleev Commun.*, **12**, 51 (2002).

9. И. П. Романова, В. В. Калинин, А. А. Нафикова, Д. Г. Яхваров, В. В. Зверев, В. И. Коваленко, Г. Л. Русинов, П. В. Плеханов, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин, О. Г. Синяшин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 163 (2003).
10. *Синтезы органических препаратов*, сб. 4, под ред. акад. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., Москва, 1953, с. 345.
11. G. P. Bean, P. J. Brignell, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, B. J. Ridgewell, H. O. Tarhan, A. M. White, *J. Chem. Soc. B*, 1222 (1967).
12. M. P. V. Boarland, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.*, 1218 (1951).
13. 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 620990, Россия
e-mail: nitro@ios.uran.ru*

Поступило 2.11.2012