

## Синтез безводородных окислителей в ряду 5,5'-динитро-2,2'-бис(полинитрометил)би(1,2,3(4)-триазолов)

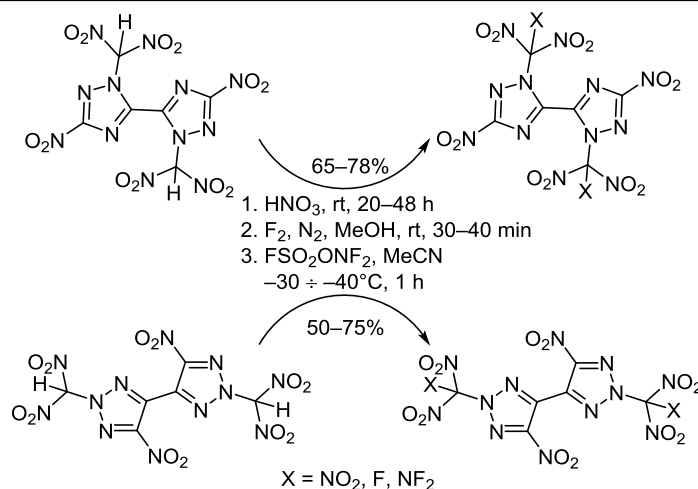
Виктор В. Семенов<sup>1\*</sup>, Святослав А. Шевелев<sup>1</sup>, Александр Б. Брускин<sup>1</sup>,  
Александр Х. Шахнес<sup>1</sup>, Владимир С. Кузьмин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: vs@zelinsky.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва 119071, Россия; e-mail: vsk46@yandex.ru

Поступило 5.12.2016

Принято 23.02.2017



Нитрованием, фторированием и дифтораминарованием *N,N'*-динитрометильных производных 5,5'-динитроби(1,2,4-триазола) и 5,5'-динитроби(1,2,3-триазола) получены соответствующие 2,2'-бис(тринитрометил)-, 2,2'-бис(динитро(фтор)метил)- и 2,2'-бис-[(*N,N'*-дифторамино)динитрометильные] производные. Структуры всех шести продуктов изучены методом РСА; их кристаллические упаковки характеризуются высокой плотностью (от 1.831 до 1.959 г/см<sup>3</sup> при 295 К). По данным ДТА температура начала разложения для этих соединений находится в диапазоне от 107 до 198 °С. 2,2'-Бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитро-2*H*,2'*H*-3,3'-би(1,2,4-триазол) интересен для дальнейших исследований в смесевых высокоэнергетических составах, благодаря высокой плотности (1.959 г/см<sup>3</sup>), хорошей термостабильности (начало разложения 195 °С) и доступности сырьевой базы.

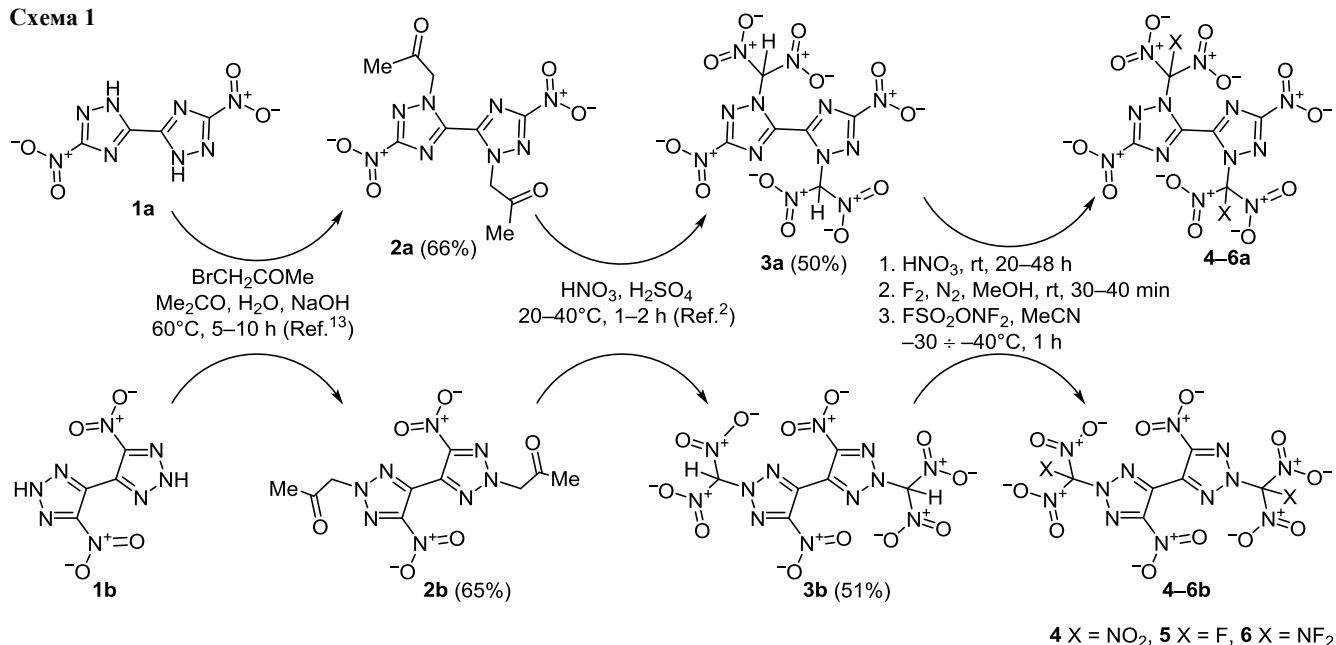
**Ключевые слова:** нитротриазолы, (дифторамино)динитрометильная группа, динитро(фтор)метильная группа, тринитрометильная группа, дифтораминарование, нитрование, фторирование.

Высокоплотные полиазотистые соединения с положительным кислородным балансом (окислители) вызывают интерес исследователей в качестве компонентов смесевых высокоэнергетических материалов. Одним из перспективных направлений органической химии является построение молекул без балластных фрагментов на основе сочетания полинитрометильных групп, связанных с атомами азота<sup>1–5</sup> и углерода<sup>6–10</sup> азотистых гетероциклов. Так, в ряду триазолов и тетразолов получены бициклические производные с *C*-полинитрометильными группами, характеризующиеся высокой плотностью.<sup>6–10</sup>

Очевидный интерес представляет модификация *N*-полинитрометильными группами битриазолов, таких как 5,5'-динитро-2*H*,2'*H*-3,3'-би(1,2,4-триазола) (**1a**)<sup>11</sup> и 5,5'-динитро-2*H*,2'*H*-4,4'-би(1,2,3-триазола) (**1b**)<sup>12</sup> (схема 1). Замещение группы NH в этих битриазолах *N*-полинитрометильными группами устраняет их главный недостаток – высокую NH-кислотность, и обеспечивает повышение энергии за счет улучшения кислородного баланса.

Необходимые для синтеза динитробис(*N*-полинитрометил)триазолов **4a,b** соответствующие бис(*N*-ацетонилтриазолы) **2a,b**<sup>13</sup> получены ранее алкилированием 5,5'-динитроби(1,2,3(4)-триазолов) **1a,b** бромацетоном

Схема 1



(схема 1). Дальнейшее деструктивное нитрование 2,2'-бис(ацетонил)-5,5'-динитро-би(1,2,3(4)-триазолов) **2a,b** разбавленными серно-азотными смесями приводит к бис(динитрометил)би(триазолов) **3a,b**, которые, благодаря высокой кислотности *N*-динитрометильных групп, легко образуют стабильные динатриевые и дикалиевые соли.<sup>2</sup> Следует отметить доступность исходных бис(динитро)би(триазолов): соединение **1a** легко синтезируется из щавелевой кислоты и амингуанидина,<sup>11</sup> а соединение **1b** – из ацетоуксусного эфира, глиоксаля и азида натрия.<sup>12</sup> С помощью реакций нитрования,<sup>2</sup> фторирования элементарным фтором<sup>14</sup> и дифтораминарования<sup>15</sup> по динитрометильным группам синтезированы целевые безводородные окислители **4–6 a,b** (табл. 1).

Ранее было показано, что *N*-динитрометил-1,2,4-триазолы,<sup>16</sup> как и все известные *N*-динитрометиллазолы на основе других гетероциклов,<sup>2</sup> в серно-азотных смесях нитруются до *N*-тринитрометильных производных. *C*- и *N*-дифтораминодинитрометильные производные были описаны в ряду пиразола<sup>15</sup> и тетразола.<sup>17</sup> Однако нитрование бис(динитрометил)би(триазолов) **3a,b** смесью серно-азотных кислот оказалось неэффективным, поскольку серно-азотные смеси обладают плохой растворяющей способностью. Поэтому был разработан метод нитрования в безводной азотной кислоте, которая не только растворяет все исходные бис(*N*-динитрометил)би(триазолы), но и служит растворителем для очистки и кристаллизации *N*-тринитрометильных соединений **4a,b**.

В органических растворителях реакции фторирования и дифтораминарования карбаниона динитрометильной группы часто сопровождаются побочными процессами подкисления среды, в результате чего эти карбанионы частично протонируются и далее не реагируют. Однако *N*-динитрометильные группы бис(динитрометил)би(триазолов) **3a,b** обладают СН-кислотностью на уровне сильных минеральных кислот (для

соединения **3a** константа диссоциации  $pK_a^1 -1.75$  и  $pK_a^2 0.25$ ).<sup>2</sup> Это позволяет избежать протонирования при проведении реакций в сильно ионизирующих средах (вода, спирты, уксусная кислота, а также смеси полярных растворителей с водой). Этот эффект использован для разработки методов синтеза целевых продуктов **5** и **6**.

Соли бис(динитрометил)би(триазолов) **3a,b** в воде не удается гладко профторировать элементарным фтором по методу<sup>13</sup> из-за выпадения в реакционных смесях промежуточных малорастворимых монофторированных продуктов. Удобнее и быстрее фторировать *H*-формы би(триазолов) **3a,b** в метаноле или уксусной кислоте, где как промежуточные монофторированные, так и конечные продукты практически полностью остаются в растворе. Дифториды **5a,b** легко выделяются при разбавлении реакционных смесей водой (выход в метаноле 65%, в уксусной кислоте 80–90%).

Дифтораминарование динатриевых солей бис(динитрометил)би(триазолов) **3a,b** осуществляли при действии *O*-фторсульфоната *N,N*-дифторгидроксиламина при –30 ÷ –40 °С в метаноле или ацетонитриле.<sup>15,17</sup>

Таблица 1. Выходы и свойства синтезированных соединений **4–6 a,b**

Соединение	Выход, %	ДТА*, °С	Плотность**, г/см <sup>3</sup>	Кислородный баланс, %
<b>4a</b>	78	138/177	1.831	+33.3
<b>4b</b>	57	195/216	1.921	+33.3
<b>5a</b>	65	141/155	1.959	+9.1
<b>5b</b>	75	198/227	1.895	+9.1
<b>6a</b>	70	107/135	1.896	+20
<b>6b</b>	50	130/159	1.936	+20

\* Дифференциальный термический анализ: начало разложения / интенсивное разложение.

\*\* Плотность, полученная по данным рентгеноструктурных исследований.

Все полученные соединения **4–6 a,b** выделяют иод при взаимодействии с растворами KI, причем фрагменты  $C(NO_2)_3$  в структурах **4a,b** количественно превращаются в соответствующие *N*-динитрометильные производные, как и в случае 3-нитро-1-тринитрометил-1,2,4-триазола.<sup>18</sup> Окислители **4–6 a,b** легко очищаются от исходных бис(динитрометил)би(триазолов) **3a,b** переосаждением из подкисленного метанола и затем хорошо кристаллизуются из 70–100% азотной кислоты. Важно, что для получения окислителей **4–6 a,b** можно использовать неочищенные бис(динитрометил)би(триазолы) **3a,b**, выделяемые после стадии нитрования соединений **2a,b** при разбавлении водой.<sup>2</sup>

Строение соединений **4–6 a,b** подтверждено данными элементного анализа, ИК спектроскопией, спектроскопией ЯМР  $^{13}C$  и  $^{19}F$  и рентгеноструктурным анализом. Сигналы атомов углерода изомерных триазольных циклов в соединениях **4–6 a,b** находятся в той же области, что и в исходных *N*-ацетильных производных **2a,b**.<sup>13</sup> В спектрах ЯМР  $^{19}F$  соединений **5a,b** и **6a,b** соответствующие сигналы групп  $N-C(NO_2)_2F$  (–82.6 и –86.5 м. д.) и  $N-C(NO_2)_2NF_2$  (43.5 и 44.4 м. д.) аналогичны таковым в производных *N*-полинитрометил-3,5-динитропиразола (–82.0 и 43.5 м. д.).<sup>15</sup>

Исследование кристаллической и молекулярной структуры методом РСА позволяет изучить упаковку молекул, выяснить внутри- и межмолекулярные взаимодействия и их связь с плотностью. Плотность является важнейшим параметром для расчета энергетических свойств взрывчатых веществ и ракетных топлив.

Методом рентгеноструктурного анализа изучены все шесть бис(*N*-полинитрометильных) производных в ряду би(1,2,4-триазолов) **4–6 a** и би(1,2,3-триазолов) **4–6 b**. Ниже в качестве примеров сопоставлены молекулярные структуры трех изомерных полинитрометильных производных **4a**, **5a**, **5b** (рис. 1–3).

В ряду би(1,2,4-триазолилов) молекула **4a** в кристалле занимает centrosymmetric положение, что определяет плоское строение бициклического остова молекулы. Нитрогруппа при атоме C(3) триазольного цикла развернута по связи C(3)–N(5) относительно плоскости цикла на 15.4°. Длины связей в 1,2,4-триазольном цикле соответствуют промежуточным значениям между одинарными и двойными связями C–N и N–N. В целом параметры длин связей и углов в би(триазольном) остове молекулы **4a** аналогичны таковым в би(1,2,4-триазолах)<sup>19</sup> и незамещенном 1,2,4-триазоле.<sup>20</sup> Введение тринитрометильного фрагмента к атому N(1) приводит к значительным стерическим напряжениям в молекуле. По этой причине молекулы в кристалле плохо упаковываются, что и приводит к невысокому значению плотности (1.831 г/см<sup>3</sup>).

Би(1,2,4-триазолильный) остов молекул **4–6 a** плоский с сопряженной системой связей N–N, C–N и C–C и трансoidalным расположением *N*-заместителей. Значительное увеличение плотности соединения **5a** (1.959 г/см<sup>3</sup>), по сравнению с соединением **4a**, обусловлено, вероятно, уменьшением стерических напряжений при замене объемной группы NO<sub>2</sub> на более компактный атом

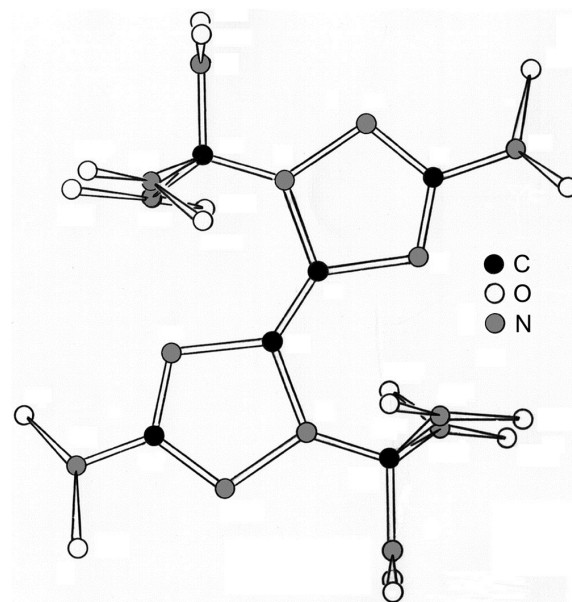


Рисунок 1. Молекулярное строение 5,5'-динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-3,3'-би(1,2,4-триазола) (**4a**).

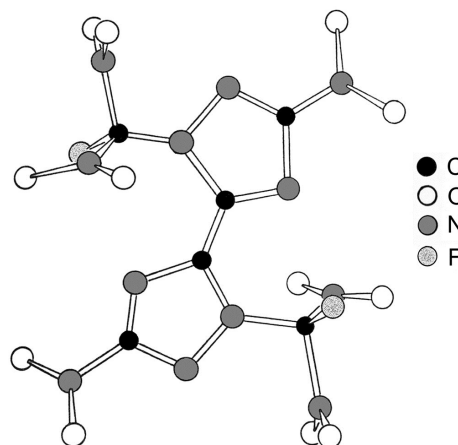


Рисунок 2. Молекулярное строение 2,2'-бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитро-2H,2'H-3,3'-би(1,2,4-триазола) (**5a**).

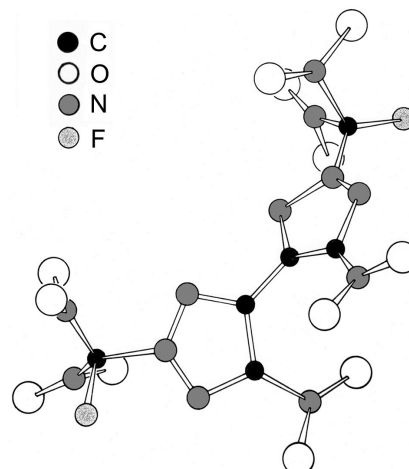


Рисунок 3. Молекулярное строение 2,2'-бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитро-2H,2'H-4,4'-би(1,2,3-триазола) (**5b**).

фтора и, как следствие, более плотной упаковкой в кристалле. Для соединения **6a** замена группы NO<sub>2</sub> на сопоставимую по объему группу NF<sub>2</sub> приводит к меньшему увеличению плотности (1.896 г/см<sup>3</sup>).

В ряду производных би(1,2,3-триазолов) **4–6 b** у би(триазольного) фрагмента неплоское строение (рис. 3). Из-за стерических отталкиваний между нитрогруппами в положении 4 и триазольным циклом другой половины молекулы разворот гетероциклов в молекуле **5b** составляет 54°, причем *N*-заместители находятся в цисоидном положении. Как видно по табл. 1, соединения с тринитрометильными (соединение **4b**) и динитро(дифторамино)метильными (соединение **6b**) группами в этом ряду имеют более высокие плотности, чем их 1,2,4-триазольные аналоги **4, 6 a**. Плотность динитро(фтор)метильного аналога **5b**, наоборот, ниже. Таким образом, плотность кристаллов изученных безводородных полинитрованных гетероциклических соединений связана с внутримолекулярными стерическими напряжениями.

В результате на основе бис(динитрометил)би(1,2,4- и 1,2,3-триазолов) получено семейство термически стабильных безводородных окислителей с *N*-полинитрометильными заместителями, среди которых 2,2'-бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитро-2*H*,2'*H*-3,3'-би(1,2,4-триазол) представляет интерес для дальнейших исследований в смесевых высокоэнергетических составах, благодаря высокой плотности (1.959 г/см<sup>3</sup>), хорошей термостабильности (начало разложения 195 °С) и доступности сырьевой базы.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе UR-20 в таблетках KBr. УФ спектры записаны на спектрометре Specord UV VIS. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно). Спектры ЯМР <sup>19</sup>F записаны на спектрометре Bruker AC-200 (188 МГц). В качестве внутреннего стандарта использован ТМС (спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C) и в качестве внешнего – CCl<sub>3</sub>F (спектр ЯМР <sup>19</sup>F). Начало разложения и интенсивное разложение соединений определено с помощью дифференциального термического анализа на микрокалориметре фирмы Mettler при скорости нагрева образца 5 °С/мин.

Исходные бис(динитрометил)би(триазолы) **3a,b** получены по известным методикам<sup>2</sup> из соответствующих бис(*N*-ацетонилтриазолов) **2a,b**.<sup>13</sup> Чистота исходных би(триазолов) **3a,b**, их калиевых и натриевых солей, а также начальная и конечная концентрация их анионов в реакционных смесях определена с помощью УФ спектроскопии: у соединений **3a,b** одинаковые УФ спектры (H<sub>2</sub>O), λ, нм (ε): 339 (34000).<sup>2</sup>

**Синтез 2,2'-бис(тринитрометил)-5,5'-динитроби(1,2,3(4)-триазолов) 4a,b** (общая методика). Растворяют 2.17 г (5 ммоль) бис(динитрометил)би(триазола) **3a,b** в минимальном количестве HNO<sub>3</sub> (15–20 мл, ρ 1.50 г/см<sup>3</sup>), выдерживают в течение 20 ч (соединение **4a**) или 48 ч (соединение **4b**) при комнатной температуре и выливают на 50 г льда. Выпавший осадок

отфильтровывают, перекристаллизовывают из 70% HNO<sub>3</sub>, промывают водой и высушивают над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**5,5'-Динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2*H*,2'*H*-3,3'-би(1,2,4-триазол) (4a)**. Выход 2.04 г (78%), т. пл. 138 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1635 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1610, 1579 (NO<sub>2</sub> аром.), 1339, 1305, 1280. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 118.7 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 145.2 (C-5); 162.7 (C-3). Найдено, %: C 14.16; N 36.90. C<sub>6</sub>N<sub>14</sub>O<sub>16</sub>. Вычислено, %: C 13.75; N 37.41.

**5,5'-Динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2*H*,2'*H*-4,4'-би(1,2,3-триазол) (4b)**. Выход 1.49 г (57%), т. пл. 141 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1630 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1610, 1570 (NO<sub>2</sub> аром.), 1370, 1275. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д.: 117.5 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 134.8 (C-5); 151.4 (C-4). Найдено, %: C 13.67; N 37.02. C<sub>6</sub>N<sub>14</sub>O<sub>16</sub>. Вычислено, %: C 13.75; N 37.41.

**Синтез 2,2'-бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитроби(1,2,3(4)-триазолов) 5a,b** (общая методика). Через раствор 3.00 г (6.9 ммоль) бис(динитрометил)би(триазола) **3a,b** в 60 мл метанола при перемешивании пропускают при комнатной температуре 10% фтор-азотную смесь до исчезновения желтой окраски (30–40 мин). Реакционную смесь выливают в 50 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из 70% HNO<sub>3</sub>, высушивают над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**2,2'-Бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитро-2*H*,2'*H*-3,3'-би(1,2,4-триазол) (5a)**. Выход 2.10 г (65%), белые кристаллы, т. пл. 195 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1629 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F), 1595 (NO<sub>2</sub> аром.), 1332, 1310, 1296. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 114.3 (*J*<sub>CF</sub> = 316.3, C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F); 144.5 (C-5); 162.4 (C-3). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CD<sub>3</sub>OD), δ, м. д.: –82.6. Найдено, %: C 15.80; F 8.22; N 35.24. C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: C 15.33; F 8.08; N 35.75.

**2,2'-Бис[динитро(фтор)метил]-5,5'-динитро-2*H*,2'*H*-4,4'-би(1,2,3-триазол) (5b)**. Выход 2.40 г (75%), белые кристаллы, т. пл. 198 °С (с разл.) (HNO<sub>3</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1627 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F), 1610, 1567 (NO<sub>2</sub> аром.), 1333, 1294. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д. (*J*, Гц): 113.1 (*J*<sub>CF</sub> = 307.0, C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F); 134.3 (C-5); 153.8 (C-4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ, м. д.: –86.5. Найдено, %: C 15.05; F 8.03; N 35.21. C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: C 15.33; F 8.08; N 35.75.

**Синтез 5,5'-динитроби(1,2,3(4)-триазол)-2,2'-диилбис(1,1-динитро-*N,N*-дифторметанаминов) 6a,b** (общая методика). Через раствор 2.17 г (5.0 ммоль) ди-Na<sup>+</sup>-соли бис(динитрометил)би(триазола) **3a,b** в 200 мл абсолютного MeCN при перемешивании пропускают 50 ммоль *O*-фторсульфоната *N,N*-дифторгидроксиламина при –30 ÷ –40 °С в течение 10 мин, перемешивают в течение 1 ч и затем плавно в течение еще 1 ч поднимают температуру до комнатной. Реакционный раствор продувают током азота и выливают в 1.2 л воды. Выпавший осадок экстрагируют хлороформом (2 × 100 мл), экстракт промывают водой (2 × 100 мл) и растворитель удаляют при пониженном давлении. Остаток растворяют в 15 мл метанола, подкисленного 3 каплями HNO<sub>3</sub>, высаживают 15 мл воды, отфильтровывают, растворяют в 10 мл (ρ 1.50 г/см<sup>3</sup>) HNO<sub>3</sub>,

высаживают 20 мл 50% HNO<sub>3</sub>, промывают дистиллированной водой, высушивают над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**5,5'-Динитро-2H,2'H-3,3'-би(1,2,4-триазол)-2,2'-диилбис(1,1-динитро-N,N-диформетанамин) (6a).** Выход 1.88 г (70%), т. пл. 107 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1640 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>), 1630, 1580 (NO<sub>2</sub> аром.), 1331, 1309, 1279. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д.: 114.5 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>); 144.3 (C-5); 161.5 (C-3). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д.: 43.5. Найдено, %: С 13.81; F 14.03; N 35.95. C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>N<sub>14</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: С 13.44; F 14.17; N 36.57.

**5,5'-Динитро-2H,2'H-4,4'-би(1,2,3-триазол)-2,2'-диилбис(1,1-динитро-N,N-диформетанамин) (6b).** Выход 1.34 г (50%), т. пл. 130 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1632 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>), 1612, 1575 (NO<sub>2</sub> аром.), 1340, 1285. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>), δ, м. д.: 115.3 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>); 135.4 (C-5); 151.8 (C-4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (ClCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>Cl), δ, м. д.: 44.4. Найдено, %: С 13.25; F 14.19; N 36.14. C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>N<sub>14</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: С 13.44; F 14.17; N 36.57.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 4–6 а,б.** Кристаллы соединений **4–6 а,б** выращены из перенасыщенных растворов 70% азотной кислоты. Наборы экспериментальных данных для кристаллов всех шести соединений получены на дифрактометре Синтекс-P2<sub>1</sub> при 20 °С, излучение λ Мо, графитовый монохроматор. Структуры расшифрованы по программе MILTAN. Значения плотностей кристаллов (ρ, г/см<sup>3</sup>) рассчитаны, исходя из данных элементарной ячейки кристалла, т. е. являются плотностями "идеального кристалла".

Соединение **4а** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллографические данные: *a* 10.485(3), *b* 6.794(2), *c* 13.462(4) Å; β 97.49(3)°; *V*<sub>ячейки</sub> 950.8(5) Å<sup>3</sup>; *Z* 2; ρ 1.831 г/см<sup>3</sup>; пространственная группа *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*.

Соединение **4б** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллографические данные: *a* 13.298(2), *b* 6.164(1), *c* 23.026(4) Å; β 106.29(1)°; *V*<sub>ячейки</sub> 1811.6(6) Å<sup>3</sup>; *Z* 4; ρ 1.921 г/см<sup>3</sup>; пространственная группа *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*.

Соединение **5а** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллографические данные: *a* 8.854(2), *b* 6.753(2), *c* 13.578(4) Å; β 100.99(2)°; *V*<sub>ячейки</sub> 796.9(3) Å<sup>3</sup>; *Z* 2; ρ 1.959 г/см<sup>3</sup>; пространственная группа *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*.

Соединение **5б** кристаллизуется в триклинной сингонии. Кристаллографические данные: *a* 5.941(1), *b* 10.533(1), *c* 13.359(2) Å; α 91.23(1), β 94.48(1), γ 98.77(1)°; *V*<sub>ячейки</sub> 823.2(2) Å<sup>3</sup>; *Z* 2; ρ 1.895 г/см<sup>3</sup>; пространственная группа *P*<sub>1</sub>.

Соединение **6а** кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллографические данные: *a* 12.576(4), *b* 12.576(4), *c* 17.781(4) Å; *V*<sub>ячейки</sub> 2812(1) Å<sup>3</sup>; *Z* 6; ρ 1.896 г/см<sup>3</sup>; пространственная группа *P* 422.

Соединение **6б** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллографические данные: *a* 13.364(2), *b* 6.3611(9), *c* 22.540(4) Å; β 106.63(2)°; *V*<sub>ячейки</sub> 1836.0(5) Å<sup>3</sup>; *Z* 4; ρ 1.936 г/см<sup>3</sup>; пространственная группа *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*.

Авторы выражают благодарность к. б. н. М. Н. Семенову за помощь в подготовке иллюстративного материала.

### Список литературы

- Kofman, T. P.; Kartseva, G. Y.; Glazkova, E. Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 870. [*Журн. орган. химии* **2008**, *44*, 879.]
- Semenov, V. V.; Shevelev, S. A.; Bruskin, A. B.; Kanishchev, M. I.; Baryshnikov, A. T. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 2077. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 2014.]
- Zhao, X. X.; Li, S. H.; Wang, Y.; Li, Y. C.; Zhao, F. Q.; Pang, S. P. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5495.
- Semenov, V. V.; Shevelev, S. A.; Mel'nikova, L. G. *Mendeleev Commun.* **1993**, *3*, 58.
- Semenov, V. V.; Kanishchev, M. I.; Shevelev, S. A.; Kiselyov, A. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3441.
- Thottempudi, V.; Gao, H.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6464.
- Ostrovskii, V. A.; Pevzner, M. S.; Kofman, T. P.; Shcherbinin, M. B.; Tselinskii, I. V. *Targets Heterocycl. Syst.* **1999**, *3*, 467.
- Thottempudi, V.; Shreeve, J. M. *Synthesis* **2012**, *44*, 1253.
- Dippold, A. A.; Klapötke, T. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1453.
- Kettner, M. A.; Klapötke, T. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2268.
- Bagal, L. I.; Pevzner, M. S.; Frolov, A. N.; Sheludyakova, N. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *6*, 240. [*Химия гетероцикл. соединений* **1970**, 249.]
- Baryshnikov, A. T.; Erashko, V. I.; Zubanova, N. I.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Fainzilberg, A. A.; Semenov, V. V. *Russ. Chem. Bull.* **1992**, *41*, 1657. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1992**, 2123.]
- Semenov, V. V.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Kanishchev, M. I.; Baryshnikov, A. T.; Fainzilberg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1990**, *39*, 1658. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1990**, 1827.]
- Grakauskas, V.; Baum, K. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3080.
- Dalinger, I. L.; Shakhnes, A. Kh.; Monogarov, K. A.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 429.
- Kofman, T. P.; Trubitsyn, A. E.; Dmitrienko, I. V.; Glazkova, E. Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 874. [*Журн. орган. химии*, **2008**, *44*, 883.]
- Fokin, A. V.; Studnev, Yu. N.; Kuzaetsova, L. D. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 1952. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1996**, 2056.]
- Kofman, T. P.; Trubitsyn, A. E.; Dmitrienko, I. V.; Glazkova, E. Yu.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 758. [*Журн. орган. химии* **2007**, *43*, 760.]
- Никитина, Е. В.; Старова, Г. Л.; Франк-Камеицкая, О. В.; Певзнер, М. С. *Кристаллография* **1982**, *27*, 485.
- Goldstein, P.; Ladell, J.; Abowitz, G. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 135.