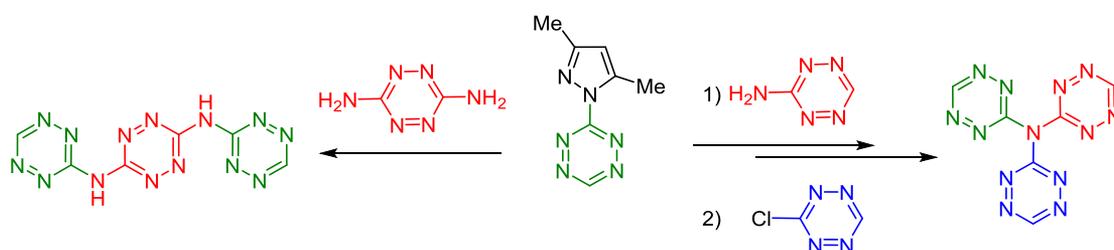


Синтез монозамещенных 1,2,4,5-тетразинов: 3-амино-1,2,4,5-тетразины

Геннадий Ф. Рудаков^{1*}, Юрий А. Моисеенко¹, Наталья А. Спесивцева¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия; e-mail: rudakov@rctu.ru

Поступило 27.01.2017
Принято после доработки 22.05.2017



Замещением пиразолильного фрагмента в 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразине *N*-нуклеофилами получен ряд полиазотистых производных тетразина, включая 2-нитро-1-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)гуанидин, *N*-(1*H*-тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин, *N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин, *N,N*-ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин, *N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-амин и трис(тетразинил)амин. Проведена оценка термической стабильности новых соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии и рассчитаны их энергетические характеристики.

Ключевые слова: ди(тетразинил)амины, *N,N*-ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин, нитрогуанидин, 1*H*-тетразол-5-амин, 1,2,4,5-тетразин, 1*H*-1,2,4-триазол-5-амин, нуклеофильное замещение.

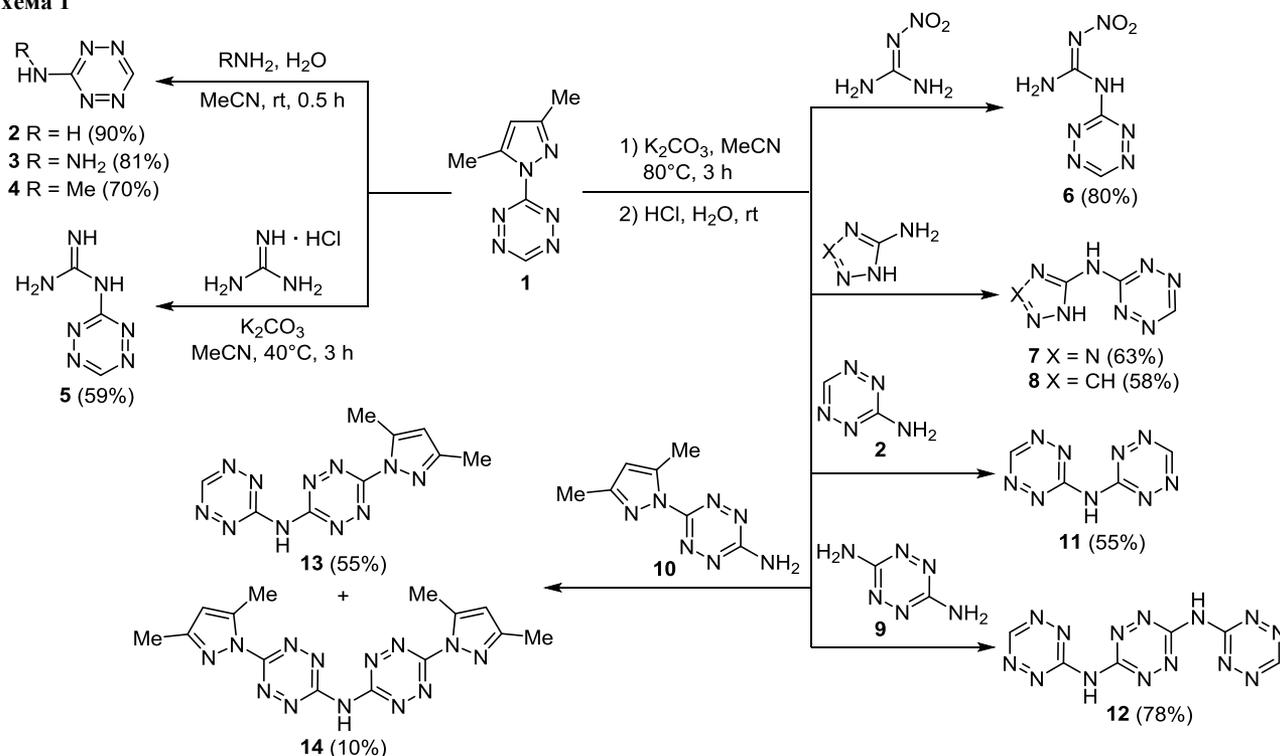
История симметричных тетразинов насчитывает более ста лет, но до настоящего времени продолжают исследования в области их синтеза и реакционной способности. Постоянный рост количества научных публикаций указывает на потенциальные возможности соединений этого класса и практический интерес исследователей к производным 1,2,4,5-тетразина.¹ Благодаря высокой энтальпии образования,² хорошей плотности и термостабильности, тетразины являются перспективными компонентами твердых ракетных топлив, взрывчатых и пиротехнических составов. К настоящему времени получено большое количество симметрично и несимметрично замещенных 1,2,4,5-тетразинов, содержащих в положениях 3 и 6 различные заместители, в том числе эксплозифорные.³ С другой стороны, информация о синтезе и практическом использовании монозамещенных 1,2,4,5-тетразинов крайне скудна, что не позволяет прогнозировать свойства новых соединений в этом ряду.

Монозамещенные 1,2,4,5-тетразины представляют интерес как исходные вещества в синтезе гетероциклических соединений⁴ и используются в качестве биологически активных препаратов,⁵ энергоемких

материалов^{3v,6} и реагентов в биоортогональной химии.⁷ Синтез монозамещенных тетразинов проводят путем конденсации нитрилов и их производных с ацетатом формамида в присутствии гидразина,⁸ окислением замещенных гидразинилтетразинов^{6a,9} или восстановлением галоидтетразинов.¹⁰ Выбор метода определяется доступностью и реакционной способностью исходных реагентов.

Удобным подходом для получения 3-амино-1,2,4,5-тетразинов является нуклеофильное замещение диметилпиразолильной (ДМП) группы в 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразине (**1**).^{3v,6a} Для оценки препаративных возможностей этой реакции мы исследовали реакционную способность тетразина **1** с различными *N*-нуклеофилами. Реакции проводили в MeCN при различных температурах (20–80 °C) в присутствии K₂CO₃ или в его отсутствие. В качестве *N*-нуклеофилов были использованы как сильные основания (аммиак, метиламин, гидразин и гуанидин), так и слабые (нитрогуанидин, *S*-аминоазолы и 3-амино-1,2,4,5-тетразины). Реакцию контролировали методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-регистра-

Схема 1



цией (ЖХ/МС). Было установлено, что в исследованном ряду сильноосновные нуклеофилы быстро (15–30 мин) и однозначно замещают диметилпиразолильный фрагмент в MeCN при комнатной температуре. На примере аммиака, метиламина и гидразина показано, что использование нуклеофилов в виде их водных растворов практически не снижает выходов целевых соединений 2–4 (схема 1). Для сравнения продукт 2 в литературе^{3v} выделяется с выходом 81%, а в нашем случае выход достигает 90%. Синтез 3-гуанидино-1,2,4,5-тетразина (5) осуществляют, используя гидрохлорид гуанидина и тетразин 1 в присутствии K₂CO₃ в эквимольных количествах реагентов при умеренном нагревании (40 °C).

Взаимодействие тетразина 1 со слабоосновными нуклеофилами проводили при кипячении в MeCN в присутствии K₂CO₃ (мольное соотношение 1:1:1). На примере нитрогуанидина, 1*H*-тетразол-5-амина (5-АТ) и 1*H*-1,2,4-триазол-5-амина установлено, что реакция имеет общий характер (схема 1). Замещение ДМП группы протекает в гетерогенных условиях с образованием промежуточных соединений – калиевых солей 3-аминозамещенных 1,2,4,5-тетразинов, которые не выделяют. Скорость реакции (~3 ч, контроль ТСХ) слабо зависит от природы нуклеофила, а выходы целевых соединений 6–8 в основном определяются их растворимостью в разбавленной соляной кислоте. Взаимодействие нитрогуанидина и 1*H*-тетразол-5-амина с тетразином 1 протекает аналогично реакции с 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином.^{11,12} Так, 5-АТ в отсутствие основания трудно вступает в реакцию нуклеофильного замещения. Длительное нагревание

эквимольных количеств реагентов в ДМФА (90 °C, 10 ч) не приводит к полному расходованию исходных соединений. Реакция завершается лишь при двукратном избытке 5-АТ. По данным спектроскопии ЯМР ¹³C, в этом случае продукт 7 выделяется в виде смеси с 5-АТ в мольном соотношении ~1:1, а перекристаллизация из спиртов (MeOH, EtOH) или MeCN не приводит к получению чистого *N*-(1*H*-тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амина (7). Нагревание тетразина 1 и 5-АТ в MeCN в присутствии K₂CO₃ позволило нам получить целевое соединение 7 с выходом 63% (схема 1) даже при эквимольном соотношении реагентов.

Принимая во внимание положительные результаты по нуклеофильному замещению ДМП группы нитрогуанидином и азолиламинами, нами была исследована возможность использования в данной реакции ряда 1,2,4,5-тетразин-3-аминов. Оказалось, что направление реакции замещения определяется строением нуклеофила. Как 1,2,4,5-тетразин-3-амин (2), так и 1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (9) легко замещают ДМП группу в молекуле тетразина 1 (схема 1). В результате реакции с удовлетворительными выходами были получены *N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (11) и *N,N*-ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (12) соответственно. Необходимо отметить, что при получении тетразина 12 нам не удалось методом ЖХ/МС зафиксировать промежуточный продукт – *N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин. Проведение реакции с эквимольным соотношением реагентов (1:1) привело лишь к уменьшению выхода тетразина 12 (18%). По всей видимости, лимитирующей стадией процесса является введение первого тетразинового

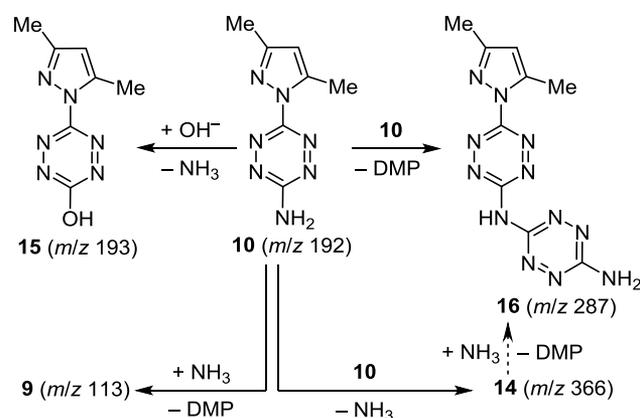
фрагмента, то есть скорость образования целевого соединения **12** существенно превосходит скорость образования промежуточного продукта.

Использование в этой реакции 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**10**) привело к образованию двух соединений. Наряду с ожидаемым 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амином (**13**) нами был выделен 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-[6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**14**) (схема 1). Соотношение продуктов **13** и **14**, вычисленное из результатов спектроскопии ЯМР ^1H , составило 5:1. Оптимизация процесса путем изменения соотношения реагентов не привела к значительному увеличению селективности.

Образование побочного продукта **14** при взаимодействии тетразинов **1** и **10** предполагает нуклеофильное замещение атома водорода¹³ в положении 6 тетразина **1** или переаминирование 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**10**). Уточнение механизма методом ЖХ/МС показало, что тетразин **10** в присутствии K_2CO_3 в MeCN трансформируется по крайней мере в четыре соединения (схема 2). После нагревания (80 °C, 4 ч), наряду с исходным веществом **10** (время удерживания (RT) 1.59 мин, m/z 192 $[\text{M}+\text{H}]^+$), был обнаружен тетразин **14** (RT 1.88 мин, m/z 366 $[\text{M}+\text{H}]^+$), 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ол (**15**) (RT 1.48 мин, m/z 193 $[\text{M}+\text{H}]^+$), 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин (**9**) (RT 0.34 мин, m/z 113 $[\text{M}+\text{H}]^+$) и *N*-[6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (**16**) (RT 1.62 мин, m/z 287 $[\text{M}+\text{H}]^+$). Все продукты, за исключением диаминотетразина **9**, однозначно ионизируются как в положительных ($[\text{M}+\text{H}]^+$), так и в отрицательных ионах ($[\text{M}-\text{H}]^-$), что позволяет надежно говорить об их молекулярной массе.

Анализ схемы 2 превращений аминотетразина **10** показывает, что нуклеофильному замещению подвергается как диметилпиразолильная, так и аминогруппа. Появление аммиака в реакционной среде приводит к образованию тетразина **9**. Дитетразиниламин **16** может образовываться как из исходного продукта **10**, так и в

Схема 2



результате частичного аммонолиза тетразина **14**. Таким образом, можно утверждать, что наиболее вероятной причиной образования дитетразиниламина **14** является переаминирование нуклеофила **10** в щелочной среде. При этом скорость этого превращения примерно в 5 раз меньше скорости нуклеофильного замещения ДМП группы в тетразине **1**.

Тетразины **13** и **14** с высокими выходами образуются при взаимодействии 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (**17**) с аминотетразинами **2** и **10**¹⁴ (схема 3). Полученные результаты указывают на слабое влияние диметилпиразолильного заместителя на нуклеофильность 3-амино-1,2,4,5-тетразина и более высокую нуклеофугность ДМП группы в тетразине **17** по сравнению с тетразином **1**.

Использование в реакции с тетразином **1** в качестве нуклеофилов *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов привело к необычному результату. При нагревании *N,N'*-диметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (**18**) и тетразина **1** в MeCN в присутствии K_2CO_3 вместо *N,N'*-диметил-*N*-1,2,4,5-тетразин-3-ил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (**19**) была получена смесь *N*-метил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**4**) и 6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-метил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**20**) (схема 4). После хроматографического разделения выходы продуктов составили 42 и 17% соответственно.

Схема 3

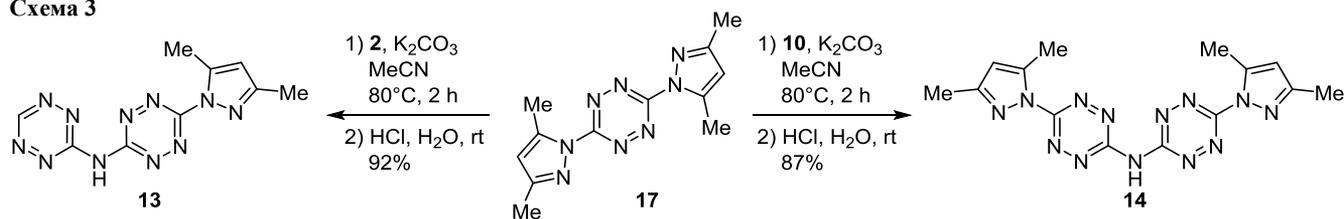


Схема 4

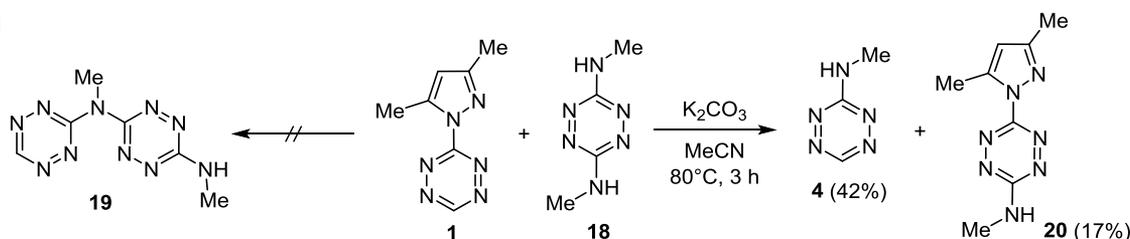
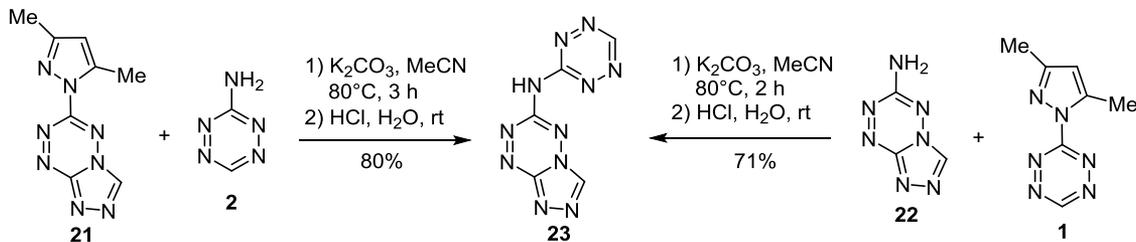


Схема 5



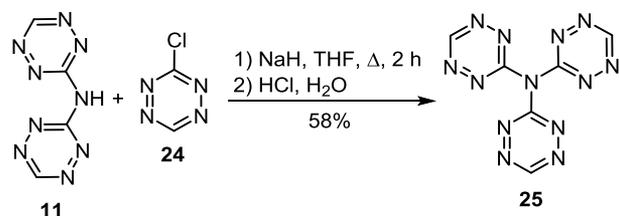
N,N'-Диизопропил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин в аналогичных условиях в реакцию не вступал.

Полученный результат может быть объяснен дезаминированием тетразина **18** в щелочной среде и последующим замещением в тетразине **1** как ДМП группы, так и атома водорода на MeNH.¹³ Однако ЖХ/МС анализ показал, что тетразин **1** реагирует с тетразином **18** селективно, без образования побочных продуктов, а целенаправленный синтез тетразина **4** протекает с высоким выходом (схема 1) и не сопровождается образованием тетразина **20**. Существенное различие в реакционной способности *N,N'*-диалкил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диаминов мы наблюдали ранее на примере реакции их нитрования разбавленной HNO₃.¹⁵ *N,N'*-Диизопропил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин, склонный к образованию катион-радикала, приводил к мононитроамину, а тетразин **18** в аналогичных условиях оставался без изменения. Полученные здесь результаты показывают, что в условиях нуклеофильного замещения также необходимо учитывать особенности окислительно-восстановительных свойств замещенных тетразинов. По всей видимости, в щелочной среде тетразин **18** более склонен к образованию анион-радикала, который атакует тетразин **1** по положению 6 гетероцикла. Вероятно, механизм этого превращения аналогичен механизму викариозного нуклеофильного замещения атома водорода в ароматических соединениях.¹⁶ При этом в качестве уходящей группы неожиданно выступает тетразиновый цикл атакующего нуклеофила.

ДМП группа в 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразине (**21**) может быть замещена различными N-нуклеофилами.^{6a,17} Однако использование триазолотетразина **22** как N-нуклеофила ограничено лишь несколькими примерами.^{17,18} Нами установлено, что оба триазолотетразина **21** и **22** в равной степени могут быть применены для синтеза монозамещенного тетразина **23** (схема 5).

Использование ди(гетерил)аминов в синтезе трис(гетерил)аминов известно давно.¹⁹ Некоторые соединения этого класса могут представлять интерес как энергоемкие материалы²⁰ и эффективные комплексообразователи.²¹ Информация о синтезе и свойствах трис(тетразинил)аминов в литературе отсутствует. Попытка синтеза *N,N*-ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**25**) путем замещения ДМП группы в тетразине **1** на ди(тетразинил)амин **11** в присутствии K₂CO₃ не привела к положительному результату. Однако, тритетразиниламин **25** удалось получить при

Схема 6



нагревании натриевой соли дитетразиниламина **11** с 3-хлор-1,2,4,5-тетразином (**24**) в ТГФ (схема 6).

Все полученные 1,2,4,5-тетразины представляют собой окрашенные кристаллические соединения ($\lambda_{\text{max}}(\text{MeCN})$ 515–539 нм). В их ИК спектрах наблюдается полоса в области 3035–3123 см⁻¹, характерная для колебаний связи C–H.²² В спектре ЯМР ¹H (ДМСO-*d*₆) резонансный сигнал протона тетразинового цикла (положение 6), в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителя в положении 3, находится в области от 8.36 (для соединения **4**) до 10.79 м. д. (для соединения **25**).

В условиях ЖХ/МС все монозамещенные аминотетразины кроме тритетразиниламина **25** однозначно ионизируются как в положительных ([M+H]⁺), так и в отрицательных ионах ([M–H]⁻). При ионизации электронным ударом (МС, ГХ/МС, 70 эВ) *N*-замещенные 1,2,4,5-тетразин-3-амины обнаруживают схожий характер фрагментации (схема 7). В масс-спектрах соединений **2**, **4**, **5**, **8**, **11**, **12**, **23**, **25** наряду с молекулярными ионами (*I*_{отн} 9–52%) наблюдаются более стабильные ионы (*I*_{отн} 80–100%) соответствующих производных цианамида (соединение **2**, *m/z* 42): метилцианамида (соединение **4**, *m/z* 56), *N*-цианоганидина (соединение **5**, *m/z* 84), 1,2,4-триазол-5-илцианамида (соединение **8**, *m/z* 109), цианоцианамидов (соединения **11**, **12**, **23**, *m/z* 67) и дицианоцианамида (соединение **25**, *m/z* 92). Наличие в боковой цепи тетразольного фрагмента (соединение **7**) приводит к появлению в масс-спектре иона *N*-цианоимидоформамида (*m/z* 69 (*I*_{отн} 100%)), а в присутствии диметилпиразолильного заместителя (соединение **13**) обнаруживается ион 3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-карбонитрила (*m/z* 121 (*I*_{отн} 100%)).²³

Оценка термической стабильности соединений **6–8**, **11**, **12**, **23**, **25**, проведенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показала, что все тетразины, кроме *N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (**11**) (т. пл. 190–195 °С), разлагаются без плавления при температурах >210 °С (табл. 1). Максимальной термической стабильностью обладает

определены на нагревательном столе Voetius. Температуры разложения определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo DSC 822^o со скоростью нагрева 10 °C/мин в диапазоне температур 20–350 °C. Характер разложения представлен в виде интервала $T_{\text{нач.}}-T_{\text{макс.}}$. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ с использованием пластин Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ. Для очистки полученных соединений методом колоночной хроматографии использован силикагель Дюрасил Н 40–63 мкм.

3,6-Бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (17),²⁷ *N,N'*-диизопропил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин,¹⁵ а также соединения 1,^{6a} 9,²⁷ 10,¹⁵ 18,¹⁵ 21,^{6a} 22^{6a} синтезированы с использованием опубликованных процедур.

Получение монозамещенных 1,2,4,5-тетразинов 2–4, 6–8, 11, 23 (общая методика). Метод I. К раствору 352 мг (2 ммоль) 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (1) в 20 мл MeCN добавляют 4 ммоль соответствующего амина в виде водного раствора (NH₃ – 25% (272 мг), MeNH₂ – 40% (310 мг)) или 100 мг (2 ммоль) гидразингидрата (100%) и перемешивают при 18–20 °C до завершения реакции (контроль методом ТСХ, время 30 мин). Растворитель упаривают при пониженном давлении, а остаток промывают PhMe (соединение 2), Et₂O (соединение 3) или кристаллизуют из подходящего растворителя.

Метод II. Смесь 352 мг (2 ммоль) тетразина 1, 2 ммоль *N*-нуклеофила (208 мг нитрогуанидина, 170 мг 5-аминотетразола, 168 мг 3-амино-1,2,4-триазола, 194 мг аминотетразина 2 или 274 мг аминотетразина 22 и 276 мг (2 ммоль) K₂CO₃ в 20 мл MeCN перемешивают при кипячении в течение 2–3 ч (ТСХ). Растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток растворяют в 4 мл H₂O, подкисляют 10% HCl до pH 2 и перемешивают до полного выпадения осадка (1–2 ч). Продукт отфильтровывают, промывают H₂O, PhMe и в случае необходимости очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле.

1,2,4,5-Тетразин-3-амин (2). Выход 175 мг (90%, метод I), красные кристаллы, т. пл. 176–178 °C (MeOH) (т. пл. 176–177 °C^{3v}). *R*_f 0.35 (EtOAc–гексан, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1521, 1640 (C=N), 3078 (C–H Нет), 3127, 3318 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 526 (570). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.89 (2H, с, NH₂); 9.70 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.9; 164.5. Масс-спектр (ГХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 97 [M]⁺ (28), 42 (100), 41 (17). Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 98 [M+H]⁺ (100).

3-Гидразинил-1,2,4,5-тетразин (3). Выход 181 мг (81%, метод I), оранжевые кристаллы, т. пл. 84–87 °C (с разл., CH₂Cl₂) (т. пл. 88 °C^{6a}). *R*_f 0.35 (EtOAc–гексан, 2:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1559, 1633 (C=N), 3084 (C–H Нет), 3230, 3326 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.56 (2H, с, NH₂); 9.48 (1H, уш. с, NH); 9.71 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.8; 164.1. Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 113 [M+H]⁺ (100).

***N*-Метил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (4)**. Выход 155 мг (70%, метод I), красные кристаллы, т. пл. 109–110 °C (*i*-PrOH). *R*_f 0.54 (EtOAc–гептан, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1605 (C=N); 2932 (C–H), 3081 (C–H Нет), 3158,

3249 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 527 (547). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.97 (3H, д, ³*J* = 4.9, CH₃NH); 8.36 (1H, с, H-6); 9.69 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 26.9; 152.4; 162.8. Масс-спектр (ГХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 111 [M]⁺ (42), 56 (80), 55 (100). Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 112 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 32.47; H 4.61; N 62.87. C₃H₅N₅. Вычислено, %: C 32.43; H 4.54; N 63.03.

2-Нитро-1-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)гуанидин (6). Выход 295 мг (80%, метод II), оранжевые кристаллы, т. разл. 232–235 °C (MeCN). *R*_f 0.61 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1253, 1584 (NO₂), 1613 (C=N), 2867–3019 (NH⋯N), 3093 (C–H Нет), 3206, 3371 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 517 (513). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 9.62 (2H, с, NH₂); 10.34 (1H, с, H-6); 12.13 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 155.5; 157.2; 162.4. Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 185 [M+H]⁺ (100). Найдено, *m/z*: 207.0351. C₃H₄N₈NaO₂. Вычислено, *m/z*: 207.0355. Найдено, %: C 19.44; H 2.32; N 60.77. C₃H₄N₈O₂. Вычислено, %: C 19.57; H 2.19; N 60.86.

***N*-(1*H*-Тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (7)**. Выход 208 мг (63%, метод II), оранжево-красные кристаллы, т. разл. 257–260 °C (MeCN). *R*_f 0.51 (MeCN–AcOH, 30:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1636 (C=N), 2660–2989 (NH⋯N), 3077 (C–H Нет), 3180 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 516 (475). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 10.22 (1H, с, H-6); 13.60 (2H, уш. с, 2NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 150.5; 155.0; 160.9. Масс-спектр (МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 165 [M]⁺ (69), 137 (15), 109 (20), 82 (35), 69 (100), 53 (36). Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 166 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 21.93; H 1.91; N 76.20. C₃H₃N₉. Вычислено, %: C 21.82; H 1.83; N 76.35.

***N*-(1*H*-1,2,4-Триазол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (8)**. Выход 191 мг (58%, метод II), темно-оранжевые кристаллы, т. разл. 268–275 °C. *R*_f 0.57 (MeCN–AcOH, 30:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1641 (C=N), 2620–2923 (NH⋯N), 3118 (C–H Нет), 3148 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 518 (420). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.21 (1H, с, H триазол); 10.02 (1H, с, H тетразин); 12.59 (2H, уш. с, 2NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 144.9; 152.0; 153.7; 161.8. Масс-спектр (МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 164 [M]⁺ (52), 109 (100), 68 (40), 54 (27), 53 (21), 42 (66). Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 165 [M+H]⁺ (100). Найдено, *m/z*: 187.0504. C₄H₄N₈Na. Вычислено, *m/z*: 187.0456. Найдено, %: C 29.24; H 2.57; N 68.18. C₄H₄N₈. Вычислено, %: C 29.27; H 2.46; N 68.27.

***N*-(1,2,4,5-Тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (11)**. Выход 195 мг (55%, метод II), темно-розовые кристаллы, т. пл. 190–195 °C, т. разл. 210–230 °C (MeCN). *R*_f 0.32 (CCl₄–MeCN, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1588 (C=N), 2878–3028 (NH⋯N), 3079 (C–H Нет), 3200 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 520 (1042). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 10.30 (2H, с, H-6,6'); 12.78 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 155.7; 161.9. Масс-спектр (МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 177 [M]⁺ (23), 67 (100). Масс-спектр (ЖХ/МС), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 178 [M+H]⁺ (100). Найдено, *m/z*: 200.0413. C₄H₃N₉Na. Вычислено, *m/z*: 200.0409. Найдено, %: C 27.23; H 1.68; N 71.08. C₄H₃N₉. Вычислено, %: C 27.12; H 1.71; N 71.17.

***N*-(1,2,4,5-Тетразин-3-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]-тетразин-6-амин (23).** Выход 71% (метод II, время кипячения 2 ч).

Метод III. Смесь 223 мг (2.3 ммоль) тетразина **2**, 497 мг (2.3 ммоль) триазолотетразина **21** и 317 мг (2.3 ммоль) K_2CO_3 в 15 мл MeCN перемешивают при кипячении в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают MeCN. Продукт переносят в 5 мл H_2O , подкисляют 10% HCl до pH 2 и перемешивают в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают H_2O и сушат. Выход 400 мг (80%), оранжевые кристаллы, т. разл. 240–246 °C (MeCN– H_2O). R_f 0.26 (CCl_4 –MeCN, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1566, 1590 (C=N), 2803–3016 (NH \cdots N), 3093, 3123 (C–H Het), 3192, 3361 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 430 пл. (~500), 523 (494). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 9.82 (1H, с, N триазол); 10.34 (1H, с, N тетразин); 13.20 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 137.2; 149.6; 151.5; 155.6; 161.7. Масс-спектр (МС), m/z ($I_{отн}$, %): 217 [M] $^+$ (43), 162 (34), 107 (30), 95 (27), 67 (100), 53 (26). Масс-спектр (ЖХ/МС), m/z ($I_{отн}$, %): 218 [M+H] $^+$ (100). Найдено, m/z : 240.0472. $C_5H_3N_{11}Na$. Вычислено, m/z : 240.0470. Найдено, %: C 27.58; H 1.41; N 70.84. $C_9H_9N_{11}$. Вычислено, %: C 27.66; H 1.39; N 70.95.

1-(1,2,4,5-Тетразин-3-ил)гуанидин (5). К смеси 300 мг (1.7 ммоль) тетразина **1** и 163 мг (1.7 ммоль) гидрохлорида гуанидина в 20 мл MeCN при 40 °C добавляют 235 мг (1.7 ммоль) K_2CO_3 и перемешивают в течение 3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают последовательно MeCN, H_2O и сушат. Выход 140 мг (59%), темно-красные кристаллы, т. разл. 196–203 °C (MeCN). R_f 0.23 (EtOAc). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1612, 1659 (C=N), 3120 (C–H Het), 3352, 3441 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 369 пл. (~1200), 539 (463). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7.24 (4H, уш. с, 2NH, NH $_2$); 9.64 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.2; 159.8; 166.9. Масс-спектр (МС), m/z ($I_{отн}$, %): 139 [M] $^+$ (9), 84 (100), 68 (25), 43 (63). Масс-спектр (ЖХ/МС), m/z ($I_{отн}$, %): 140 [M+H] $^+$ (100). Найдено, m/z : 162.0492. $C_3H_5N_7Na$. Вычислено, m/z : 162.0504. Найдено, %: C 25.84; H 3.71; N 70.17. $C_3H_5N_7$. Вычислено, %: C 25.90; H 3.62; N 70.48.

***N,N'*-Ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (12).** Смесь 90 мг (0.8 ммоль) 1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина (**9**), 282 мг (1.6 ммоль) тетразина **1** и 221 мг (1.6 ммоль) K_2CO_3 в 20 мл MeCN перемешивают при кипячении в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и промывают MeCN. Твердый остаток растворяют в H_2O и подкисляют 10% HCl до pH 1. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H_2O , PhMe и кристаллизуют из MeCN в приборе Сокслета. Выход 170 мг (78%), красные кристаллы, т. разл. 279–283 °C (MeCN). R_f 0.5 (CCl_4 –MeCN, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (C=N), 2851–3008 (NH \cdots N), 3078 (C–H Het), 3200 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 522 (1560). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 10.25 (2H, с, H-6',6"); 12.68 (2H, уш. с, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 155.5; 158.7; 162.0. Масс-спектр (МС), m/z ($I_{отн}$, %): 272 [M] $^+$ (18), 122 (13), 68 (36), 67 (100). Масс-спектр (ЖХ/МС), m/z ($I_{отн}$, %):

273 [M+H] $^+$ (100). Найдено, m/z : 295.0630. $C_6H_4N_{14}Na$. Вычислено, m/z : 295.0641. Найдено, %: C 26.32; H 1.51; N 71.98. $C_6H_4N_{14}$. Вычислено, %: C 26.48; H 1.48; N 72.04.

6-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-*N*-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (13). Смесь 200 мг (0.74 ммоль) 3,6-бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (**17**), 72 мг (0.74 ммоль) тетразина **2** и 102 мг (0.74 ммоль) K_2CO_3 в 15 мл MeCN перемешивают при кипячении в течение 2 ч. Реакционную смесь упаривают при пониженном давлении. Остаток растворяют в 5 мл H_2O и подкисляют 10% HCl до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H_2O , PhMe и сушат. Выход 185 мг (92%), розовые кристаллы, т. пл. 212–214 °C (MeCN). R_f 0.56 (CCl_4 –MeCN, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570, 1581 (C=N), 2851–2957 (NH \cdots N, C–H), 3035 (C–H Het), 3145 (N–H). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 521 (787). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.27 (3H, с, CH $_3$); 2.57 (3H, с, CH $_3$); 6.29 (1H, с, N пиразол); 10.31 (1H, с, N тетразин); 12.91 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.1; 13.2; 110.1; 142.5; 151.7; 155.7; 158.0; 159.6; 161.8. Масс-спектр (МС), m/z ($I_{отн}$, %): 271 [M] $^+$ (42), 121 (100), 106 (25), 94 (7), 80 (15), 67 (23), 53 (26). Масс-спектр (ЖХ/МС), m/z ($I_{отн}$, %): 272 [M+H] $^+$ (100). Найдено, m/z : 294.0935. $C_9H_9N_{11}Na$. Вычислено, m/z : 294.0940. Найдено, %: C 39.83; H 3.41; N 56.78. $C_9H_9N_{11}$. Вычислено, %: C 39.85; H 3.34; N 56.80.

Взаимодействие 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (1) и 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (10). Смесь 176 мг (1 ммоль) тетразина **1**, 191 мг (1 ммоль) тетразина **10** и 138 мг (1 ммоль) K_2CO_3 в 10 мл MeCN перемешивают при кипячении в течение 3 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток растворяют в 5 мл H_2O , подкисляют 10% HCl и экстрагируют EtOAc (5 \times 3 мл). Органический слой промывают насыщенным раствором NaCl и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают и получают 210 мг красных кристаллов. По данным спектра ЯМР 1H , продукт представляет смесь тетразинов **13** и **14** в соотношении 5:1. Смесь разделяют колоночной хроматографией на силикагеле (EtOAc–гексан, 2:1) и получают индивидуальные соединения **13** (150 мг, 55%) и **14** (37 мг, 10%).

6-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-*N*-[6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-ил]-1,2,4,5-тетразин-3-амин (14). Оранжевые кристаллы, т. пл. 238–239 °C (MeCN) (т. пл. 239–240 °C 14). R_f 0.36 (CCl_4 –MeCN, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1574 (C=N), 2804–2983 (NH \cdots N, C–H), 3158, 3432 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.27 (6H, с, 2CH $_3$); 2.56 (6H, с, 2CH $_3$); 6.30 (2H, с, N пиразол); 13.08 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр (МС), m/z ($I_{отн}$, %): 365 [M] $^+$ (13), 216 (25), 122 (25), 121 (100), 106 (20), 94 (5), 80 (13), 67 (11), 53 (20). Масс-спектр (ЖХ/МС), m/z ($I_{отн}$, %): 366 [M+H] $^+$ (100).

Взаимодействие 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (1) и *N,N'*-диметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина (18). Смесь 352 мг (2 ммоль) тетразина **1**, 140 мг (1 ммоль) тетразина **18** и 276 мг (2 ммоль) K_2CO_3 в 20 мл MeCN перемешивают при кипячении в

течение 3 ч. Растворитель упаривают, а остаток разделяют колоночной хроматографией на силикагеле (CHCl₃). Получают 72 мг (17%) тетразина **20** и 94 мг (42%) тетразина **4**.

6-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-N-метил-1,2,4,5-тетразин-3-амин (20). Оранжевые кристаллы, т. пл. 196–197 °С (EtOH) (т. пл. 194–195 °С (MeOH–H₂O)²⁸). R_f 0.27 (EtOAc–гептан, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1587 (C=N), 2864, 2928 (C–H), 3055 (C–H Net), 3138, 3214 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.22 (3H, с, CH₃); 2.38 (3H, с, CH₃); 3.03 (3H, д, ³J = 4.8, CH₃NH); 6.17 (1H, с, H пиразол); 8.61 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 12.2; 13.3; 27.6; 108.4; 143.3; 150.0; 157.3; 162.8. Масс-спектр (ГХ/МС), m/z (I_{отн.}, %): 205 [M]⁺ (24), 122 (41), 121 (100), 120 (32), 106 (28), 95 (10), 80 (20), 67 (18), 55 (22), 53 (35). Масс-спектр (ЖХ/МС), m/z (I_{отн.}, %): 206 [M+H]⁺ (100).

3-Хлор-1,2,4,5-тетразин (24). Через раствор 0.7 г (6.25 ммоль) 3-гидразинил-1,2,4,5-тетразина (**3**) в 30 мл MeCN при комнатной температуре и перемешивании в течение 30 мин пропускают газообразный хлор. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении и температуре не более 25 °С. Остаток растворяют в CH₂Cl₂ и фильтруют через слой (2 см) силикагеля. Растворитель удаляют при комнатной температуре. Выход 0.3 г (40%), летучие оранжевые кристаллы, т. пл. 66–68 °С (пентан). R_f 0.45 (EtOAc–гептан, 1:4). УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 515 (568). ИК спектр, ν, см⁻¹: 894 (C–Cl), 1402, 1493 (C=N), 3090 (C–H Net). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 10.28 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 157.8; 170.8. Найдено, %: C 20.69; H 0.95; N 47.86. C₂HClN₄. Вычислено, %: C 20.62; H 0.86; N 48.09.

N,N-Ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин (25). К раствору 177 мг (1.0 ммоль) ди(тетразинил)амина **11** в 5 мл сушеного ТГФ добавляют 40 мг (60% в масле, 1.0 ммоль) NaH и перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре. К полученной суспензии добавляют 128 мг (1.1 ммоль) тетразина **24** и перемешивают в течение 2 ч при кипячении. Реакционную смесь охлаждают и фильтруют. Коричневый осадок переносят в 3 мл 10% HCl, перемешивают в течение 1 ч и фильтруют. Выход 149 мг (58%), красные кристаллы, т. разл. 231–255 °С (MeCN). R_f 0.69 (CCl₄–MeCN, 3:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1429 (C=N), 3094 (C–H Net). УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 523 (2330). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 10.79 (3H, с, H-6,6',6''). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 158.2; 164.6. Масс-спектр (МС), m/z (I_{отн.}, %): 257 [M]⁺ (28), 92 (100), 66 (24). Найдено, %: C 28.09; H 1.14; N 70.58. C₆H₃N₁₃. Вычислено, %: C 28.02; H 1.18; N 70.80.

Список литературы

- (a) Tolshchina, S. G.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 66. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 75.] (b) Knall, A.-C.; Slugovc, C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5131. (c) Prokhorov, A. M.; Kozhevnikov, D. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1153. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1237.] (d) Clavier, G.; Audebert, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3299. (e) Stanovnik, B.; Grošelj, U.; Svete, J. In *Comprehensive*

- Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Scriven, E. F. V.; Taylor, R. J. K., Eds.; Elsevier: New York, 2008, vol. 9, p. 641. (f) Saracoglu, N. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4199. (g) Bohler, M. In *Science of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*; Weinrib, S. M., Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2006, vol. 117, p. 585. (h) Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 126. (i) Neunhöffer, H. In *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*; Schaumann, E., Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1998, vol. E9c, p. 870. (j) Sauer, J. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: Oxford, 1996, vol. 6, p. 901. (k) Sauer, J. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, *31*, 1140. [Химия гетероцикл. соединений **1995**, 1307.] (l) Neunhöffer, H. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry I*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1984, vol. 3, p. 531. (m) Kovalev, E. G.; Postovskii, I. Ya.; Rusinov, G. L.; Shegal, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1981**, *17*, 1063. [Химия гетероцикл. соединений **1981**, 1462.] (n) Wiley, P. F. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A.; Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1978, vol. 33, p. 1073.
- (a) Wei, T.; Zhu, W.; Zhang, X.; Li, Y.-F.; Xiao, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9404. (b) Zhou, Y.; Long, X.; Shu, Y. *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 1021. (c) Wei, T.; Wu, J.; Zhu, W.; Zhang, C.; Xiao, H. *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 3467. (d) Ghule, V. D.; Sarangapani, R.; Jadhav, P. M.; Tewari, S. P. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 564. (e) Li, X.; Zhang, R.-Z.; Zhang, X.-Z. *Struct. Chem.* **2013**, *24*, 393. (f) Nabati, M.; Mahkam, M. *Iran. J. Org. Chem.* **2014**, *6*, 1397.
 - (a) Sinditskii, V. P.; Egorshv, V. Y.; Rudakov, G. F.; Filatov, S. A.; Burzhava, A. V. In *Chemical Rocket Propulsion (A Comprehensive Survey of Energetic Materials)*; DeLuca, L. T.; Shimada, T.; Sinditskii, V. P.; Calabro, M., Eds.; Springer, 2017, p. 89. (b) McGrane, S. D.; Bolme, C. A.; Greenfield, M. T.; Chavez, D. E.; Hanson, S. K.; Scharff, R. J. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 895. (c) Myers, T. W.; Brown, K. E.; Chavez, D. E.; Scharff, R. J.; Veauthier, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3178. (d) Myers, T. W.; Brown, K. E.; Chavez, D. E.; Scharff, R. J.; Veauthier, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 10590. (e) Chavez, D. E.; Parrish, D. A.; Mitchell, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1. (f) Aizikovich, A.; Shlomovich, A.; Cohen, A.; Gozin, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13939. (g) Fu, Z.; Wang, Y.; Yang, L.; Su, R.; Chen, J.; Nie, F.; Huang, J.; Chen, F.-X. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11859. (h) Zhang, Q.; He, C.; Yin, P.; Shreeve, J. M. *Chem.–Asian J.* **2014**, *9*, 212. (i) Chavez, D. E.; Hanson, S. K.; Veauthier, J. M.; Parrish, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1. (j) Sinditskii, V. P.; Egorshv, V. Yu.; Rudakov, G. F.; Burzhava, A. V.; Filatov, S. A.; Sang, L. D. *Thermochim. Acta* **2012**, *535*, 10, 48. (k) Gobel, M.; Klapotke, T. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 347. (l) Chavez, D. E.; Gilardi, R. D. *J. Energ. Mater.* **2009**, *27*, 110. (m) Chavez, D. E.; Parrish, D. A. *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, *46*, 88. (n) Chavez, D. E.; Tappan, B. C.; Mason, B. A. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2009**, *34*, 475. (o) Duddu, R.; Dave, P. R.; Damavarapu, R.; Surapaneni, R.; Gilardi, R.; Parrish, D. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 767. (p) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Huynh, M. H. V.; Naud, D. L.; Son, S. F.; Tappan, B. C. *J. Pyrotech.* **2006**, *23*, 70. (q) Gao, H.; Wang, R.; Twamley, B.; Hiskey, M. A.; Shreeve, J. M. *Chem. Commun.* **2006**, 4007. (r) Chavez, D. E.; Tappan, B. C.; Hiskey, M. A.; Son, S. F.; Harry, H. H.; Montoya, D.; Hagelberg, S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, *30*, 412. (s) Loebbecke, S.; Schuppler, H.; Schweikert, W. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *72*, 453. (t) Kerch, J.;

- Loebbecke, S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27, 111.
- (u) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1791. (v) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *J. Energ. Mater.* **1999**, 17, 357. (w) Licht, H.-H.; Ritter, H. *J. Energ. Mater.* **1994**, 12, 223.
4. (a) Benson, S. C.; Lee, L.; Yang, L.; Snyder, J. K. *Tetrahedron* **2000**, 56, 1165. (b) Sauer, J.; Heldmann, D. K. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4297. (c) Marcelis, A. T. M.; van der Plas, H. C. *Heterocycles* **1985**, 23, 683. (d) Müller, K.; Sauer, J. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2541. (e) Meresz, O.; Foster-Verner, P. A. *Chem. Commun.* **1972**, 950. (f) Adam, W.; van Barneveld, C.; Golsch, D. *Tetrahedron* **1996**, 52, 2377.
 5. (a) Lang, S. A.; Johnson, B. D.; Cohen, E.; Sloboda, A. E.; Greenblatt, E. *J. Med. Chem.* **1976**, 19, 1404. (b) Lang, S. A.; Cohen, E.; Sloboda, A. E. US Patent 3863010.
 6. (a) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 1329. (b) Johnson, C. E.; Higa, K. T. US Patent 8801878.
 7. (a) Devaraj, N. K.; Weissleder, R. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 816. (b) Yang, K. S.; Budin, G.; Reiner, T.; Vinegoni, C.; Weissleder, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 6598. (c) Carlson, J. C. T.; Meimetis, L. G.; Hilderbrand, S. A.; Weissleder, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 6917. (d) Yang, K. S.; Budin, G.; Tassa, C.; Kister, O.; Weissleder, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 10593. (e) Zeglis, B. M.; Emmetiere, F.; Pillarsetty, N.; Weissleder, R.; Lewis, J. S.; Reiner, T. *ChemistryOpen* **2014**, 3, 48. (f) Zlitni, A.; Janzen, N.; Foster, F. S.; Valliant, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 6459.
 8. (a) Yang, J.; Karver, M. R.; Li, W.; Sahu, S.; Devaraj, N. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 5222. (b) Alge, D. L.; Donohue, D. F.; Anseth, K. S. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5639. (c) Bowie, R. A.; Gardner, M. D.; Neilson, D. G.; Watson, K. M.; Mahmood, S.; Ridd, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2395. (d) Lang, S. A.; Johnson, B. D.; Cohen, E. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 1143. (e) Counotte-Potman, A.; van der Plas, H. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 123.
 9. (a) Mangia, A.; Bortesi, F.; Amendola, U. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 587. (b) Counotte-Poutman, A. D.; van der Plas, H. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, 15, 445.
 10. Grakauskas, V. A.; Tomasewski, A. J.; Horwitz, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3155.
 11. Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2889.
 12. (a) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2004**, 29, 209. (b) Saikia, A.; Sivabalan, R.; Polke, B. G.; Gore, G. M.; Amarjit Singh, Subhananda Rao, A.; Sikder, A. K. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170, 306.
 13. Counotte-Potman, A.; van der Plas, H. C.; van Veldhuizen, B.; Landeer, C. A. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5102.
 14. Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *Mendeleev Commun.* **2012**, 22, 302.
 15. Rudakov, G. F.; Ustinova, T. V.; Kozlov, I. B.; Zhilin, V. F. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 53. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 59.]
 16. (a) Małosza, M.; Wojciechowski, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2631. (b) Małosza, M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, 20, 1. (c) Gulevskaya, A. V.; Tyaglivaya, I. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 1321. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 1307.]
 17. Palysaeva, N. V.; Kumpun, K. P.; Struchkova, M. I.; Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Aleksandrova, N. S.; Chernyshev, V. M.; Pyreu, D. F.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Org. Lett.* **2014**, 16, 406.
 18. Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2266.
 19. (a) Yao, W.; Kavallieratos, K.; Gala, S.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 311, 45. (b) Fukushima, Y.; Nohara, N.; Nashida, Y.; Sekiguchi, S.; Matsui, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 794. (c) Nohara, N.; Sekiguchi, S.; Matsui, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 519. (d) Mosny, K. K.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 247, 93.
 20. (a) Sheremetev, A. B.; Kulagina, V. O.; Yudin, I. L.; Kuzmina, N. E. *Mendeleev Commun.* **2001**, 11, 112. (b) Ghule, V. D.; Deswal, S.; Devi, A.; Kumar, T. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 875.
 21. (a) Amooore, J. J. M.; Kepert, C. J.; Cashion, J. D.; Moubaraki, B.; Neville, S. M.; Keith S.; Murray, K. S. *Chem.–Eur. J.* **2006**, 12, 8220. (b) McWhinnie, W. R.; Kulasingam, G. C.; Draper, J. C. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1199.
 22. (a) Sigworth, W. D.; Pace, E. L. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, 27, 747. (b) Martin, J. M. L.; van Alsenoy, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6973.
 23. (a) Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Zhang, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6764. (b) Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Struchkova, M. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 121. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 119.]
 24. Sućeska, M. *EXPLO 5.06 program*; Zagreb, 2013.
 25. Котомин, А. А.; Козлов, А. С. *Плотность органических соединений. Метод расчета плотности по вкладам фрагментов молекул*; Изд-во СПбГТИ (ТУ): СПб., 2005.
 26. Wai, H.; Gao, H.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, 20, 16943.
 27. Coburn, M. D.; Buntain, G. A.; Harris, B. W.; Hiskey, M. A.; Lee, K.-Y.; Ott, D. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 2049.
 28. Latosh, N. I.; Rusinov, G. L.; Ganebnykh, I. N.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 35, 1363. [Журн. орган. химии **1999**, 1392.]