

Синтез 4,4'-динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразолил-5,5'-диамина

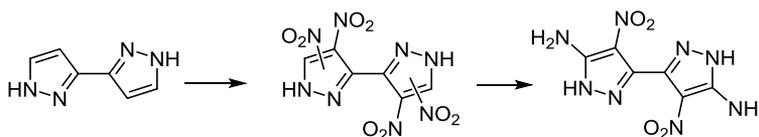
Татьяна К. Шкинева¹, Александр В. Корманов¹, Валерия Н. Болдинова², Ирина А. Вацадзе¹, Игорь Л. Далингер^{1*}

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

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия; e-mail: leraboldinova8520@icloud.com

Поступило 20.06.2018

Принято 27.07.2018



Синтезированы все синтетически доступные симметричные тетранитро-3,3'-бипиразолы. На их основе разработан метод синтеза 4,4'-динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразолил-5,5'-диамина и изучено его нитрование.

Ключевые слова: бипиразол, диаминодинитробипиразол, тетранитробипиразол, *кине*-замещение, нитрование, нуклеофильное замещение.

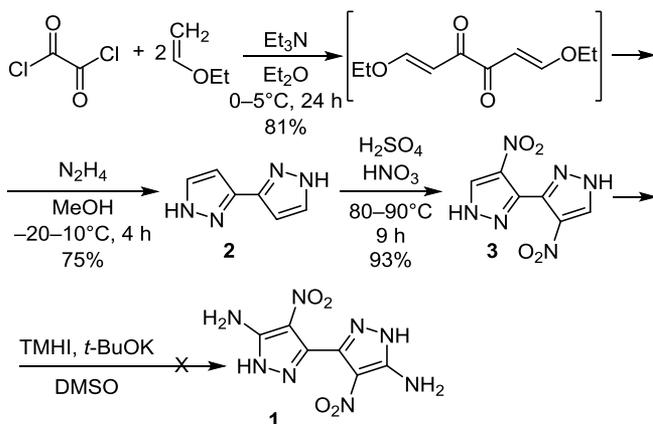
В последнее десятилетие значительно возрос интерес к химии высокоэнергетических соединений. Одним из перспективных направлений в этой области исследования является синтез и изучение свойств полиазотистых гетероциклов для создания на их основе новых безопасных экологических энергоемких веществ. Нитропроизводные пиразола благодаря удачному сочетанию энергетической эффективности, чувствительности и термостабильности хорошо зарекомендовали себя в дизайне перспективных энергоемких соединений.^{1–3} Причем, если ранее, как правило, в таком качестве рассматривались моноциклические производные пиразолов, то сейчас появляется все больше работ, посвященных пиразолсодержащим би- и полициклическим системам.^{4–6} Среди энергоемких нитропиразолов значительный интерес представляют аминонитропиразолы. Наличие аминогруппы не только приводит к увеличению термостабильности и в ряде случаев плотности такого рода соединений, но и позволяет осуществлять их функционализацию дополнительными энергоемкими группами.⁷

В ряду *N*-незамещенных моноциклических пиразолов получены все возможные *C*-моно- и динитропроизводные, содержащие группу *C*-NH₂, ряд из которых (4-амино-3,5-динитропиразол (LLM-116), 5-амино-3,4-динитропиразол) представляют интерес как энергоемкие соединения с низкой чувствительностью к механическим воздействиям.^{1,2с,8} В то же время их бицикли-

ческие аналоги – *C*-аминонитропиразолы, состоящие из нескольких пиразольных циклов, связанных связью *C*-*C*, в литературе не описаны.

В продолжение наших работ по синтезу и изучению реакционной способности *C*- и *N*-(гетарил)нитропиразолов^{4,9} настоящее сообщение посвящено синтезу одного из представителей таких систем – 4,4'-динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразолил-5,5'-диамина (**1**) (схема 1). По нашему мнению и исходя из известных данных по химии нитропиразолов,¹⁰ наиболее подходящими методами введения аминогруппы в пиразольный цикл являются следующие: викариозное нуклеофильное

Схема 1



замещение атома водорода, *кине*-замещение *N*-нитрогруппы, перегруппировка Гофмана амидной группы, восстановление нитрогруппы, нуклеофильное *инсо*-замещение нитрогруппы.

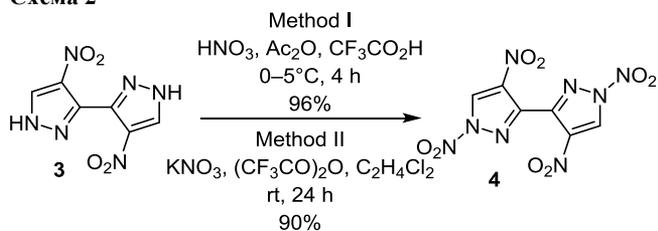
Мы начали свое исследование с викариозного нуклеофильного замещения атома водорода. Такое прямое введение аминогруппы в *орто*-положение относительно нитрогруппы в ароматических системах довольно хорошо описано.¹¹ Для реализации данной стратегии в качестве исходного соединения был выбран незамещенный 3,3'-бипиразол (2), синтезированный по известной методике в две стадии из оксалилхлорида и этилвинилового эфира (схема 1).¹² Прямое кислотное нитрование бипиразола 2 смесью концентрированных серной и азотной кислот при нагревании приводит к введению двух нитрогрупп в положения 4 обоих пиразольных циклов. Полная конверсия исходного бипиразола достигается за 9 ч, выход продукта составляет 93%.

Однако оказалось, что викариозным нуклеофильным замещением ввести аминогруппу в бипиразол 3 не удастся. При использовании условий, показавших свою эффективность при аминировании 3,4-динитропиразола,^{7b} – обработке бипиразола 3 иодидом триметилгидразиния (ТМНИ) в присутствии *t*-BuOK в качестве основания образования диаминопроизводного 1 не происходит (схема 1).

Нуклеофильное *кине*-замещение *N*-нитрогруппы 1,4-динитропиразолов широко используется для введения не только аминогруппы, но и других заместителей в положение 5(3) пиразольного цикла.^{6c,13,14} Так, например, 5-амино-3-метил-4-нитропиразол образуется действием аммиака на 3-метил-1,4-динитропиразол.¹³

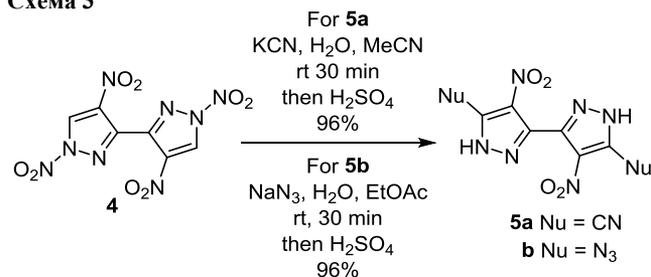
Для получения *N*-нитробипиразола 4 были использованы два способа. Наиболее распространенным методом, эффективность которого нами была подтверждена на примере бициклических пиразолилазолов,^{9d} является обработка исходного бипиразола 3 ацетилнитратом в трифторуксусной кислоте (схема 2, метод I). При этом с высоким выходом образуется единственный симметричный изомер 4 с *N*-нитрогруппами, расположенными максимально удаленно как от *C*-нитрогруппы, так и от заместителя – второго пиразольного цикла. Такое строение бициклического *N*-нитробипиразола позволяет ему вступать в реакцию *кине*-замещения. *N*-Нитрование бипиразола 3 в неокислительных условиях проводили действием нитратов калия или аммония в присутствии $(CF_3CO)_2O$, используя в качестве растворителей CH_2Cl_2 или ДХЭ. При комнатной температуре реакция заканчивается за 1 сут также с образованием единственного продукта 4 с хорошим выходом (схема 2, метод II).

Схема 2



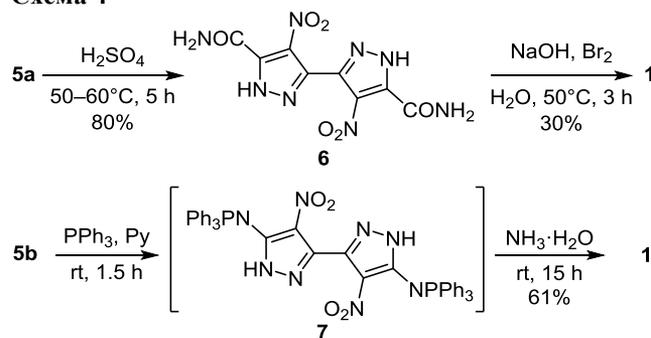
Однако при обработке *N*-динитробипиразола 4 аммиаком в среде различных растворителей (EtOH, MeOH, $CHCl_3$, CH_2Cl_2) и в широком температурном интервале (от –30 до +20 °C) наблюдается лишь его разложение. Поэтому был предложен иной способ получения диаминопроизводного 1, также имеющий литературные аналогии:¹⁵ *кине*-замещение *N*-нитрогруппы подходящим нуклеофилом и модификация введенной функциональной группы до аминогруппы. Найдено, что *N*-динитробипиразол 4 под действием анионных *C*- и *N*-нуклеофилов в мягких условиях вступает в реакцию *кине*-замещения с образованием 5,5'-дизамещенных производных 5a,b с высокими выходами (схема 3).

Схема 3



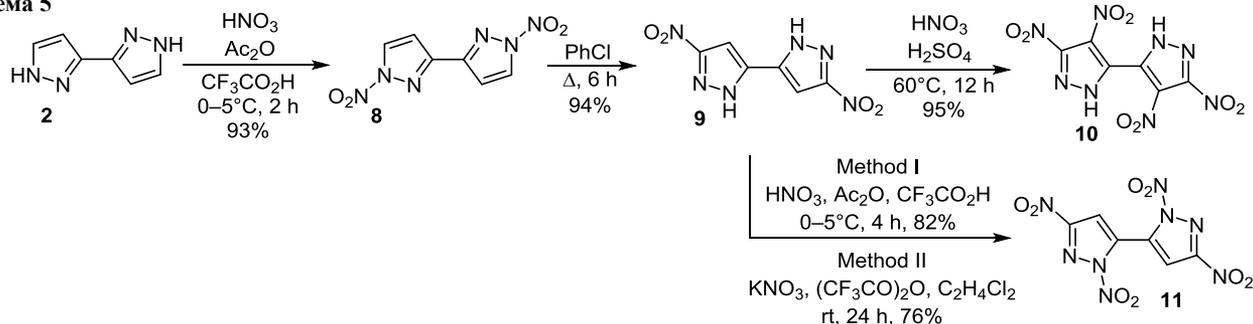
Кислотный гидролиз цианогрупп бипиразола 5a в концентрированной серной кислоте при небольшом нагревании уже за 5 ч приводит к амиду 6 с хорошим выходом (схема 4). Далее нами исследована перегруппировка Гофмана амида 6. Целевой амин 1 был получен с удовлетворительным выходом при действии гипобромита натрия на амид 6 в воде, то есть в условиях, ранее разработанных нами для получения моноциклических аминонитро- и аминодинитропиразолов.^{3d,16} В литературе также описана трансформация азидопиразолов до аминопиразолов.^{15,17} Диазид 5b в условиях реакции Штаудингера¹⁸ был обработан трифенилфосфином, а промежуточно образующийся фосфазин 7 без выделения гидролизвали водным раствором аммиака, что привело к образованию искомого диамина 1 со средним выходом.

Схема 4



Другим хорошо зарекомендовавшим себя способом введения аминогруппы в пиразольный цикл является трансформация нитрогруппы. Причем возможна реализация двух путей: или восстановление нитрогруппы,^{10a}

Схема 5

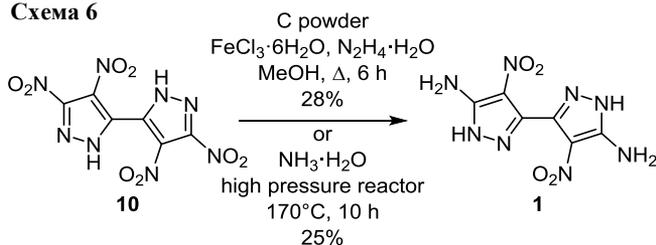


или ее нуклеофильное замещение.^{10a,19} В качестве исходного соединения может быть использован впервые полученный нами тетранитробипиразол **10**.²⁰ Недавно его синтез был воспроизведен с общим выходом 32%.^{7a} Мы, оптимизировав методику получения бипиразола **10**, повысили его общий выход до 83% (схема 5). По данным спектрофотометрических исследований (H_2O , 20 °C), тетранитробипиразол **10** является довольно сильной двухосновной NH-кислотой с pK_{a1} 1.80 и pK_{a2} 4.70 (pK_{a} 3,4-динитропиразола 5.48²¹).

Следует отметить, что сравнительно недавно были выявлены свойства *N*-нитропиразолов выступать в качестве экзогенных доноров NO .²² В то же время известно всего несколько пиразолов, содержащих одновременно две группы $\text{N}-\text{NO}_2$. С целью расширения синтетической базы этого довольно редкого типа *N*-нитропиразолов изучена возможность *N*-нитрования изомера бипиразола **3** – 5,5'-динитро-1*H*,2'*H*-3,3'-бипиразола (**9**). Показано, что несмотря на наличие в положении 3 объемного нитропиразольного заместителя, как и в случае других 3-азолил-5-нитропиразолов,^{9c} направление *N*-нитрования определяется *S*-нитрогруппой – образуется единственный симметричный изомер **11** (схема 5).

Селективное восстановление нитрогрупп в положении *S*-5 бипиразола **10** проводили гидразином на активированном угле в присутствии FeCl_3 в качестве катализатора²³ (схема 6). Процесс осложнялся протеканием побочных реакций и плохой растворимостью продукта **1**, вероятно, поэтому его выход остался невысоким.

Схема 6

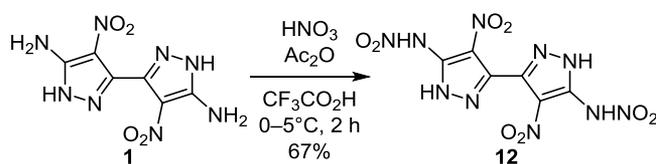


Ранее нами было подробно изучено нуклеофильное замещение нитрогруппы в моноциклических нитропиразолах. В частности, в случае *N*-незамещенных 3(5),4-динитропиразолов, бициклическим аналогом которых является тетранитробипиразол **10**, реакция протекает в анионной форме с образованием 3(5)-за-

щенных продуктов.²⁴ В то же время наличие сильного электроноакцепторного заместителя в положении 3 (динитропиразольного фрагмента) могло изменить направление нуклеофильного замещения, как это наблюдается для 3,4,5-тринитропиразола, где замещаются нитрогруппы в положении 4.^{19a,b} Мы обнаружили, что нуклеофильное замещение нитрогруппы на аминогруппу в соединении **10** происходит в достаточно жестких условиях (автоклав, 170 °C) и приводит к селективному замещению обеих нитрогрупп в положениях 5 с образованием искомого диамина **1** (схема 6). Невысокие выходы при его получении могут быть связаны с протеканием побочных реакций полимеризации, на что указывает образование смол, при этом диаминопиразол **1** может быть выделен лишь с использованием колоночной хроматографии.

Как известно, нитраминопроизводные пиразолов представляют интерес в качестве высокоэнергетических соединений.^{1c} Поэтому мы исследовали возможность *N*-нитрования аминобипиразола **1**, имеющего несколько потенциальных центров нитрования: *S*-аминогруппы и эндоциклические атомы азота. Нами показано, что аминобипиразол **1** гладко нитруется ацетилнитратом в трифторуксусной кислоте по *S*-аминогруппам с образованием тетранитродиамина **12** с хорошим выходом (схема 7). Подобное изменение направления реакции, по сравнению с нитрованием соединений **3** и **9**, связанное с наличием рядом с аминогруппой *S*-нитрогруппы, нами уже наблюдалось как на примере нитрования моноциклических аминонитропиразолов,^{3d} так и при нитровании азолилзамещенных аминонитропиразолов.^{9a,b}

Схема 7



Строение полученных соединений установлено на основании данных масс-спектрометрии, ИК и УФ спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . При отнесении сигналов пиразольного цикла, и в том числе определении положения *N*-нитрогруппы, использовались хорошо известные в ряду пиразолов закономерности в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C , описанные нами в

посвященных нитропиразолам работам.^{3,4,15,19,24} Согласно этим закономерностям,^{10a} в спектрах ЯМР ^1H *N*-замещенных или содержащих *N*-электроноакцепторные заместители пиразолов химические сдвиги атомов водорода обычно располагаются в последовательности: $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) > \delta(\text{H-4})$. А в спектрах ЯМР ^{13}C химические сдвиги атомов углерода располагаются в следующей последовательности: $\delta(\text{C}(3)=\text{N}(sp^2)) > \delta(\text{C}(5)-\text{N}(sp^3)) > \delta(\text{C-4})$. Уширенные сигналы атомов углерода в этих спектрах чаще всего связаны с квадрупольным взаимодействием $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ и соответствуют атомам углерода, связанным с нитрогруппой, что дополнительно облегчает их идентификацию.

Таким образом, нами впервые получен 4,4'-динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразол-5,5'-диамин. Разработано несколько способов его синтеза, основанных как на *кине*-замещении *N*-нитрогруппы в 1,1',4,4'-тетранитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразоле, так и на модификации *C*-нитрогруппы в 4,4',5,5'-тетранитро-2*H*,2'*H*-3,3'-бипиразоле. Впервые получены бициклические нитропиразолы, содержащие *N*-нитро- и *C*-нитраминофрагменты.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker Alpha в таблетках KBr. УФ спектр записан на приборе Specord UV VIS. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300, 75 и 22 МГц соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$ (если не оговорено особо) при 299 К. Химические сдвиги для ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно ТМС, для ядер ^{14}N относительно MeNO_2 . Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MAT Incos 50 с прямым вводом образца (ионизация ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения (ионизация электрораспылением) зарегистрированы на приборе Bruker microOTOF II. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer Series II 2400. Температуры плавления определены по Кофлеру на столике Воейтуса (скорость нагрева 4 °С в мин) и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silicagel 60 F-254.

Исходный 3,3'-бипиразол (**2**) получен по литературной методике.¹¹

4,4'-Динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразол-5,5'-диамин (1**).** Получение из азида **5b**. К раствору 0.48 г (1.57 ммоль) азида **5b** в 7 мл пиридина при 20–25 °С и перемешивании добавляют 1.24 г (4.73 ммоль) Ph_3P . Реакционную смесь перемешивают в течение 1.5 ч, затем по каплям добавляют 5 мл 20% водного аммиака и выдерживают в течение 15 ч. Реакционную смесь выливают в 25 мл H_2O , промывают PhH (3 × 50 мл), затем Et_2O (3 × 50 мл). Водный слой подкисляют концентрированной HCl до pH 1–2. Выпавший осадок отфильтровывают, что дает первую часть продукта. Фильтрат экстрагируют EtOAc (3 × 50 мл). Органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении, получают вторую часть осадка. Осадки объединяют, хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$, 3:1), R_f 0.25. Выход 0.24 г (61%),

светло-желтый порошок, т. пл. >360 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3426 (ср), 3145 (ср), 1662 (с), 1634 (ср), 1449 (с), 1366 (с), 1201 (с), 1133 (ср), 949 (сл), 830 (ср), 770 (ср), 739 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 12.49 (2H, уш. с, NH пиразол); 7.31 (2H, с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 147.7 (C-3); 138.9 (C-5); 116.8 (C-4). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –18.10 (NO_2). Найдено, m/z : 255.0585 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 255.0585.

Получение из амида **6**. К раствору 12 г (0.3 моль) NaOH в 100 мл H_2O при 0–5 °С по каплям добавляют 3.1 мл (60 ммоль) Br_2 , затем порциями присыпают 7.75 г (25 ммоль) амида **6** и перемешивают при 0–5 °С в течение 40 мин. Повышают температуру до 55–60 °С и выдерживают в течение 3 ч. Охлаждают до 10 °С и подкисляют концентрированной HCl до pH 2–3. Выпавший осадок фильтруют, что дает первую часть продукта. Фильтрат экстрагируют EtOAc (3 × 50 мл). Органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении, получают вторую часть осадка. Осадки объединяют, хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$, 3:1), R_f 0.25. Выход 1.93 г (30%), светло-кремовый порошок, т. пл. >360 °С.

Получение из бипиразола **10**. К раствору 0.48 мл (9.6 ммоль) гидразингидрата в 30 мл MeOH добавляют 1.0 г (3.2 ммоль) бипиразола **10** при комнатной температуре, затем добавляют 0.02 г (0.08 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.16 г (13.2 ммоль) активированного угля. Реакционную смесь доводят до кипения и кипятят в течение 15 ч. Отфильтровывают осадок, промывают его EtOH (3 × 40 мл), органические фракции объединяют. После удаления растворителя при пониженном давлении образуется масло, которое подкисляют 2 М HCl до pH 1–2. Реакционную смесь экстрагируют EtOAc (5 × 50 мл), органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$, 3:1), R_f 0.25. Выход 0.23 г (28%), светло-желтый порошок, т. пл. >360 °С.

Получение из бипиразола **10**. В автоклав загружают 1 г (3.2 ммоль) бипиразола **10**, приливают 115 мл 20% водного аммиака, нагревают при 170 °С в течение 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, подкисляют 50% H_2SO_4 до pH 1–2, экстрагируют EtOAc (5 × 50 мл). Органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$, 3:1), R_f 0.25. Выход 0.20 г (25%), светло-желтый порошок, т. пл. >360 °С.

4,4'-Динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразол (3**).** К 80 мл 92% H_2SO_4 добавляют 8.0 г (0.06 моль) бипиразола **2**,¹¹ затем по каплям приливают 34.6 мл HNO_3 (ρ 1.50 g/cm^3). Реакционную смесь постепенно нагревают до 80–90 °С, перемешивают в течение 9 ч при этой температуре. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, выливают в 600 мл ледяной H_2O , выпавший осадок фильтруют, промывают ледяной H_2O , сушат на воздухе. Выход 12.5 г (93%), белый порошок, т. пл. >360 °С ($\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3134 (с), 3033 (ср), 2954 (ср), 2907

(ср), 2865 (ср), 2823 (сл), 1525 (сл), 1394 (сл), 1323 (сл), 1197 (сл), 1047 (ср), 913 (сл), 848 (сл), 757 (с), 608 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 14.35 (2H, уш. с, NH); 8.98 (2H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 135.6 (уш. с, С-4); 133.8 (С-3); 132.3 (С-5). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –18.89 (NO_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 224 [M] $^+$ (100). Найдено, %: С 32.54; Н 2.06; N 37.10. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 32.15; Н 1.80; N 37.50.

Получение N-нитропроизводных 4, 8 и 11 (общая методика). Метод I. К 16 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ при 0 °С добавляют 16 ммоль бипиразола **3**, **2** или **9**, затем по каплям добавляют 3.9 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см 3) и 10.92 мл As_2O_5 . Перемешивают в течение 4 ч при 0–5 °С. Смесь выливают в 150 мл ледяной H_2O , выпавший осадок фильтруют, промывают ледяной H_2O , сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют CH_2Cl_2 (3 \times 25 мл), органический слой сушат над безводным CaCl_2 . Растворитель удаляют при пониженном давлении, что дает вторую часть продукта, обе части объединяют.

Метод II. При 20–25 °С к суспензии 1.00 г (3 ммоль) бипиразола **3** или **9** в 100 мл ДХЭ добавляют 1.79 г (18 ммоль) KNO_3 , затем по каплям добавляют 14 мл $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, перемешивают при 20–25 °С в течение 24 ч. Реакционную смесь выливают в 75 мл H_2O , отделяют органический слой, водную фракцию экстрагируют EtOAc (2 \times 35 мл). Органические фракции объединяют, растворитель удаляют при пониженном давлении.

1,1',4,4'-Тетранитро-1H,1'H-3,3'-бипиразол (4). Выход 4.71 г (96%, метод I), 4.41 г (90%, метод II), белый порошок, т. пл. 187–188 °С (CHCl_3), т. разл. 192–194 °С. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3160 (с), 3147 (с), 1627 (с), 1525 (ср), 1394 (ср), 1367 (с), 1302 (с), 1280 (с), 1264 (с), 1185 (с), 1092 (с), 1035 (с), 963 (ср), 902 (сл), 823 (с), 771 (с), 736 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.95 (2H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 135.5 (С-3); 134.3 (уш. с, С-4); 131.9 (д, J = 200.2, С-5). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –65.28 (NNO_2); –22.15 (CNO_2). Найдено, %: С 23.13; Н 0.89; N 36.06. $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: С 22.94; Н 0.64; N 35.67.

1,1'-Динитро-1H,1'H-3,3'-бипиразол (8). Выход 3.32 г (93%, метод I), белый порошок, т. пл. 184 °С (с разл., CHCl_3). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3162 (с), 3146 (с), 1629 (с), 1503 (ср), 1384 (ср), 1365 (с), 1303 (с), 1281 (с), 1263 (с), 1187 (с), 1091 (с), 1033 (с), 964 (ср), 904 (сл), 821 (с), 772 (с), 734 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.92 (2H, д, J = 2.3, Н-5); 7.18 (2H, д, J = 2.3, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 143.9 (С-3); 128.6 (С-5); 107.5 (С-4). Найдено, %: С 32.52; Н 1.86; N 37.68. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 32.15; Н 1.80; N 37.50.

2,2',5,5'-Тетранитро-2H,2'H-3,3'-бипиразол (11). Выход 4.02 г (82%, метод I), 3.73 г (76%, метод II), белый порошок, т. пл. 165–167 °С (с разл., CHCl_3). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3178 (с), 3154 (с), 2982 (ср), 1611 (с), 1518 (ср), 1401 (ср), 1377 (с), 1363 (с), 1315 (с), 1287 (с), 1259 (с), 1237 (ср), 1175 (с), 1103 (с), 1045 (с), 959 (ср), 836 (с). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.85 (2H, с, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 150.8 (уш. с, С-5); 128.0 (С-3); 110.0 (С-4). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –24.13 (CNO_2);

–61.06 (NNO_2). Найдено, %: С 23.18; Н 0.81; N 35.95. $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: С 22.94; Н 0.64; N 35.67.

4,4'-Динитро-1H,1'H-[3,3'-бипиразол]-5,5'-дикарбонитрил (5a). К раствору 1.6 г (24.6 ммоль) KCN в 20 мл H_2O при 20 °С медленно при перемешивании добавляют раствор 1.29 г (4.1 ммоль) бипиразола **4** в 30 мл MeCN . Перемешивают при этой температуре в течение 30 мин и подкисляют при перемешивании 20% H_2SO_4 до pH 1–2. Выпавший осадок (K_2SO_4) отфильтровывают и отбрасывают, органический растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток экстрагируют Et_2O (3 \times 80 мл). Органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении, твердый остаток сушат на воздухе. Выход 1.09 г (96%), белый порошок, т. пл. 269–270 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3561 (ср), 3453 (ср), 3238 (сл), 2268 (ср), 1574 (ср), 1529 (с), 1475 (с), 1414 (ср), 1370 (с), 1355 (с), 1210 (сл), 1125 (ср), 1064 (сл), 960 (ср), 833 (ср), 712 (сл). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 135.0 (С-3); 130.3 (С-5); 121.1 (С-4), 111.1 (CN). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.08 (NO_2). Найдено, m/z : 273.0128 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$. $\text{C}_8\text{HN}_8\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 273.0126. Найдено, %: С 35.21; Н 0.76; N 41.07. $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 35.05; Н 0.74; N 40.87.

5,5'-Диазидо-4,4'-динитро-1H,1'H-3,3'-бипиразол (5b). При комнатной температуре к раствору 3.65 г (56.1 ммоль) NaN_3 в 25 мл H_2O по каплям добавляют раствор 1.47 г (22.6 ммоль) бипиразола **4** в 25 мл EtOAc . Перемешивают при этой температуре в течение 30 мин, реакционную смесь подкисляют 20% H_2SO_4 до pH 1–2. Далее обрабатывают аналогично методике получения соединения **5a**. Выход 1.37 г (96%), белые кристаллы, т. пл. 93–95 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 2874 (сл), 2153 (с), 2130 (ср), 1580 (с), 1521 (с), 1443 (с), 1376 (с), 1224 (с), 955 (ср), 831 (ср), 790 (сл). Найдено, m/z : 305.0258 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$. $\text{C}_8\text{HN}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 305.0249. Найдено, %: С 24.00; Н 0.53; N 53.87. $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 23.54; Н 0.66; N 54.90.

4,4'-Динитро-1H,1'H-[3,3'-бипиразол]-5,5'-дикарбонксамид (6). К 10 мл концентрированной H_2SO_4 добавляют 2.74 г (10 ммоль) бипиразола **5a** и перемешивают при 50–60 °С в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 30 мл ледяной H_2O , выпавший осадок фильтруют, промывают ледяной H_2O , сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют EtOAc (4 \times 50 мл), органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют при пониженном давлении, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из H_2O . Выход 2.49 г (80%), белые кристаллы, т. пл. 299–300 °С. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3411 (ср), 3285 (сл), 3232 (сл), 1665 (с), 1621 (ср), 1595 (ср), 1525 (ос), 1467 (с), 1435 (ср), 1392 (ср), 1338 (ср), 1296 (ср), 1145 (сл), 890 (сл), 839 (ср), 625 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 14.97 (2H, уш. с, NH); 8.39 (2H, уш. с, CONH_2); 8.14 (2H, уш. с, CONH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.8 (CO); 140.2 (уш. с, С-3); 134.0 (уш. с, С-4); 130.4 (С-5). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –29.25 (NO_2). Найдено, m/z : 309.0335 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$. $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, m/z : 309.0338. Найдено, %: С 31.29; Н 2.13; N 36.50. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 30.98; Н 1.95; N 36.13.

5,5'-Динитро-1H,2'H-3,3'-бипиразол (9). К 200 мл хлорбензола добавляют 10.3 г (0.046 моль) бипиразола **8**. Реакционную смесь кипятят в течение 6 ч, охлаждают, выпавший осадок фильтруют, промывают гексаном, сушат на воздухе. Выход 9.67 г (94%) светло-коричневый порошок, т. пл. 373–374 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3208 (ср), 3140 (с), 3118 (ср), 3052 (сл), 2967 (ср), 2873 (ср), 1554 (с), 1542 (с), 1474 (сл), 1429 (сл), 1369 (с), 1313 (сл), 1246 (ср), 1071 (сл), 1006 (с), 931 (сл), 829 (с), 759 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 14.67 (2H, уш. с, NH); 7.49 (2H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 158.1 (уш. с, C-5); 134.3 (C-3); 99.9 (C-4). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –20.39 (CNO₂). Найдено, %: С 32.25; Н 1.67; N 37.80. C₆H₄N₆O₄. Вычислено, %: С 32.15; Н 1.80; N 37.50.

4,4',5,5'-Тетранитро-2H,2'H-3,3'-бипиразол (10). К 47 мл концентрированной H₂SO₄ добавляют 6.87 г (0.03 моль) бипиразола **9**, затем по каплям добавляют 6.2 мл HNO₃ (ρ 1.50 г/см³). Реакционную смесь нагревают при 60 °С в течение 12 ч, охлаждают, выливают в ледяную H₂O (240 мл). Выпавший осадок фильтруют, промывают небольшим количеством ледяной H₂O, сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют Et₂O (3 × 50 мл), органический слой сушат над безводным MgSO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении, что дает вторую часть продукта. Выход моногидрата 4,4',5,5'-тетранитро-2H,2'H-3,3'-бипиразола 9.67 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 187 °С (H₂O, с разл. при 238 °С). Безводный бипиразол **10** (выход 9.14 г (95%)) получают термостатированием моногидрата при пониженном давлении над P₂O₅ при 120 °С в течение 10 ч. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3616 (сл), 3250 (ср), 2701 (сл), 2666 (сл), 1570 (с), 1554 (с), 1530 (с), 1482 (с), 1425 (сл), 1409 (сл), 1365 (с), 1335 (с), 1107 (сл), 1039 (сл), 950 (сл), 851 (сл), 822 (ср), 808 (ср), 755 (сл), 697 (сл). УФ спектр, λ , нм (lg ϵ): 212 (4.42) (H₂O); 306 (4.11) дианион (H₂O–NaOH). Спектр ЯМР ^1H , ((CD₃)₂CO), δ , м. д.: 11.30 (2H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.8 (C-5); 132.2 (уш. с, C-3); 125.1 (C-4). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.0 (CNO₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 23.09; Н 0.84; N 35.17. C₆H₂N₈O₈. Вычислено, %: С 22.94; Н 0.64; N 35.67.

N,N',4,4'-Тетранитро-1H,1'H-[3,3'-бипиразол]-5,5'-диамин (12). К суспензии 0.64 г (2.5 ммоль) соединения **1** в 5 мл CF₃CO₂H при 0 °С по каплям добавляют 3.3 мл (0.08 моль) HNO₃ (ρ 1.5 г/см³). К образовавшемуся раствору добавляют 1 мл (0.01 моль) As₂O и перемешивают в течение 2 ч при 0–2 °С. Выпавший осадок фильтруют, промывают H₂O и сушат на воздухе. Выход 0.58 г (67%), белый порошок, т. пл. 172 °С (с разл., H₂O + CF₃CO₂H). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3152 (ср), 3132 (сл), 2940 (сл); 1560 (с), 1440 (ср), 1376 (с), 1354 (с), 1344 (с), 1296 (ср), 1128 (ср), 1018 (сл), 960 (ср), 904 (сл), 834 (ср). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 137.2 (C-3); 135.2 (уш. с, C-5); 117.1 (C-4). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –26.23 (CNO₂); –40.25 (NHNO₂); –206.74 (NHNO₂). Найдено, %: С 21.12; Н 1.23; N 40.99. C₆H₄N₁₀O₈. Вычислено, %: С 20.94; Н 1.17; N 40.70.

Список литературы

- (a) Pagoria, P. A. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 452. (b) Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 470. (c) Yin, P.; Shreeve, J. M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2017**, *121*, 89.
- (a) Ma, Q.; Jiang, T.; Chi, Y.; Chen, Y.; Wang, J.; Huang, J.; Nie, F. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4165. (b) Bennion, J. C.; McBain, A.; Son, S. F.; Matzger, A. J. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2545. (c) Ek, S.; Latypov, N. *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *51*, 1621.
- (a) Lempert, D. B.; Dalinger, I. L.; Shu, Y.-J.; Kazakov, A. I.; Sheremetev, A. B. *Chin. J. Explos. Propellants* **2016**, *39*, 16. (b) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Bragin, A. A.; Monogarov, K. A.; Sinditskii, V. P.; Sheremetev, A. B. *Chem.-Asian J.* **2015**, *10*, 1987. (c) Dalinger, I. L.; Shakhnes, A. K.; Monogarov, K. A.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 429. (d) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, 1631. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2010**, 1589.]
- (a) Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Suponitsky, K. Yu.; Muravyev, N. V.; Sheremetev, A. B. *Chem.-Asian J.* **2018**, *13*, 1165. (b) Kazakov, A. I.; Kurochkina, L. S.; Nabatova, A. V.; Lempert, D. B.; Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Serushkina, O. V.; Sheremetev, A. B. *Dokl. Phys. Chem.* **2018**, *478*, 15. [*Докл. АН* **2018**, *478*, 302.] (c) Sinditskii, V. P.; Smirnov, S. P.; Egorshv, V. Yu.; Chernyi, A. N.; Shkineva, T. K.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Dalinger, I. L. *Thermochim. Acta* **2017**, *651*, 83. (d) Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 789. (e) Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2011**, *21*, 48.
- (a) Fu, W.; Zhao, B.; Zhang, M.; Li, C.; Gao, H.; Zhang, J.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 5044. (b) Zhang, M.; Gao, H.; Li, C.; Fu, W.; Tang, L.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1769. (c) Li, C.; Zhang, M.; Chen, Q.; Li, Y.; Gao, H.; Fu, W.; Zhou, Z. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 1490. (d) Kim, M. H.; Lee, B.; Kim, N.; Shin, M.; Shin, H. J.; Kwon, K.; Kim, J. S.; Lee, S. K.; Kim, Y. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2017**, *38*, 751. (e) Fischer, D.; Gottfried, J. L.; Klapötke, T. M.; Karaghiosoff, K.; Stierstorfer, J.; Witkowski, T. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 16132. (f) Li, C.; Liang, L.; Wang, K.; Bian, C.; Zhang, J.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18097. (g) Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 394.
- (a) Tang, Y.; He, C.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8382. (b) Tang, Y.; He, C.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5136. (c) Tang, Y.; He, C.; Mitchel, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3879.
- (a) Tang, Y.; Kumar, D.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13684. (b) Schulze, M. C.; Scott, B. L.; Chavez, D. E. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17963. (c) Yin, P.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4778.
- (a) Bennion, J. C.; Siddiqi, Z. R.; Matzger, A. J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6065. (b) Muravyev, N. V.; Bragin, A. A.; Monogarov, K. A.; Nikiforova, A. S.; Korlyukov, A. A.; Fomenkov, I. V.; Shishov, N. I.; Pivkina, A. N. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 999. (c) Wang, Y.-L.; Zhao, F.-Q.; Ji, Y.-P.; Pan, Q.; Yi, J.-H.; An, T.; Wang, W.; Yu, T.; Lu, X.-M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *98*, 231.
- (a) Kormanov, A. V.; Lipilin, D. L.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Kozeev, A. M.; Dalinger, I. L. *Chem.*

- Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 876. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 876.] (b) Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Vatsadze, I. A.; Serushkina, O. V.; Shkineva, T. K.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 1025. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 1025.] (c) Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kozeev, A. M.; Averkiev, B. B.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 819. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 819.] (d) Vatsadze, I. A.; Serushkina, O. V.; Dutov, M. D.; Shkineva, T. K.; Suponitsky, K. Yu.; Ugrak, B. I.; Dalinger, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 695. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 695.] (e) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Kozeev, A. M.; Averkiev, B. B.; Dalinger, A. I.; Beklemishev, M. K.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 545. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 545.]
10. (a) Zaitsev A. A.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 589. [Успехи химии **2009**, 78, 643.] (b) Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1071. [Журн. орган. химии **1998**, 34, 1127.]
11. (a) Bastrakov, M. A.; Starosotnikov, A. M.; Kachala, V. V.; Glukhov, I. V.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 414. [Изв. АН, Сер. хим. **2009**, 407.] (b) Makosha, M. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58, 1298. [Успехи химии **1989**, 58, 747.]
12. Effenberger, F. *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2260.
13. Buchanan, J. G.; Stobie, A.; Wightman, R. H. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 2624.
14. (a) Berbee, R.; Habraken, C. L. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 559. (b) Buchanan, J. G.; Smith, D.; Wightman, R. H. *Tetrahedron* **1984**, 40, 119. (c) Buchanan, J. G.; Harrison, M.; Wightman, R. H.; Hardnen, M. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 925. (d) Buchanan, J. G.; Jumaah, A. O.; Kerr, G.; Talekar, R. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 1077.
15. Dalinger, I. L.; Cherkasova, T. I.; Popova, G. P.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Shevelev, S. A.; Kanishev, M. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 410. [Изв. АН, Сер. хим. **2009**, 404.]
16. Shevelev, S. A.; Vinogradov, V. M.; Dalinger, I. L.; Cherkasova, T. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1861. [Изв. АН, Сер. хим. **1993**, 1945.]
17. Herve, G.; Roussel, C.; Graindorge, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 3177.
18. Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chem. Acta* **1919**, 2, 635.
19. (a) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A.; Nelyubina, Y. V. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, 50, 911. (b) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 253. (c) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 464. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 461.]
20. Dalinger, I. L.; Shkinyova, T. K.; Shevelev, S. A.; Kuzmin, V. S.; Arnautova, E. A.; Pivina, T. S. *Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1998*; Karlsruhe, 1998, p. 57.
21. Catalan, J.; Abband, J. L.; Elguero, J. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 41, 187.
22. (a) Xuan, B.; Wang, T.; Chiou, G. C. Y.; Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Shevelev, S. A. *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* **2001**, 17, 505. (b) Grigor'ev, N. B.; Kalinkina, M. I.; Chechekin, G. V.; Nikitin, V. B.; Engalycheva, G. N.; Belushkina, N. N.; Levina, V. I.; Dalinger, I. L.; Mashkovskii, M. D.; Shevelev, S. A.; Litosh, V. A.; Vener, M. V.; Severina, I. S.; Kaminka, M. É.; Arzamastsev, A. P.; Granik, V. G. *Pharm. Chem. J.* **1998**, 32, 127. [Хим.-фарм. журн. **1998**, 32(3), 15.] (c) Grigor'ev, N. B.; Levina, V. I.; Dalinger, I. L.; Granik, B. G.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **1996**, 6, 11.
23. (a) Vorob'ev, S. S.; Dutov, M. D.; Vatsadze, I. A.; Kachala, V. V.; Strelenko, Yu. A.; Sedov, A. V.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 128. (b) Hirashima, T.; Manabe, O. *Chem. Lett.* **1975**, 4, 259.
24. Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kortusov, I. O.; Popova, G. P.; Kachala, V. V.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, 59, 1786. [Изв. АН, Сер. хим. **2010**, 1739.]