

СИНТЕЗ 7,8-НИТРО(ДИНИТРО)-3-*трет*-БУТИЛ-4-ОКСОПИРАЗОЛО[5,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

© 2021 г. С. М. Иванов*

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47
*e-mail: sergey13iv1@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.

После доработки 10.11.2020 г.

Принята к публикации 11.11.2020 г.

3-*трет*-Бутил-8-нитро-7-*R*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-оны ($R = H, Cl, Br, NO_2, N_3$) получены обработкой смесью $HNO_3-H_2SO_4$ соответствующих 7-*R*-замещенных 8-карбоновых кислот либо их аналогов со свободным положением C^8 , которые в свою очередь синтезированы диазотированием 3-*трет*-бутил-7-амино-4-оксо-4,6-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты. Рассмотрены реакции электрофильного галогенирования и циклоприсоединения 7-азидо- и 7-нитропроизводных. Строение новых соединений подтверждено данными ИК-, гетероядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин, 1,2,4-триазин, диазотирование, декарбоксилирование, нитрование

DOI: 10.31857/S0514749221020038

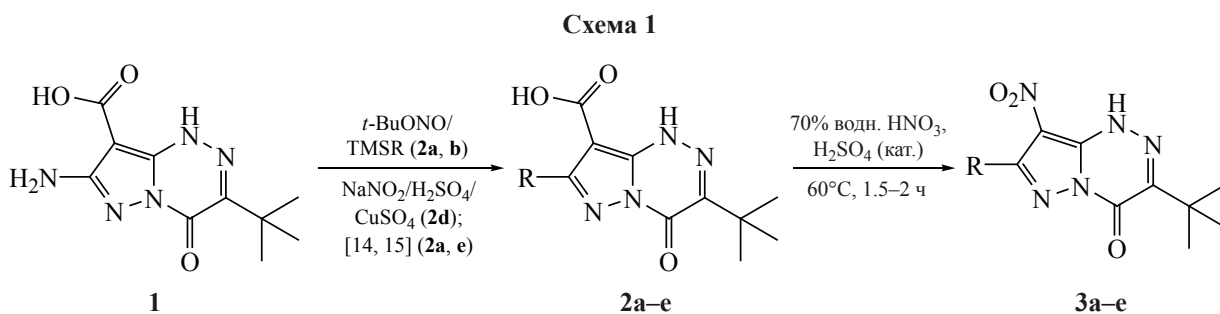
ВВЕДЕНИЕ

Нитрозамещенные производные ряда азоло[1,2,4]триазинов обладают практически важными характеристиками и предложены в качестве нового класса энергоемких веществ [1–7], а 2-метилсульфанил-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-7(4*H*)-он (триазиавирин) используется как эффективное противовирусное средство [8, 9]. Однако, малая разработанность путей функционализации пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов в существенной степени ограничивает возможности для их потенциального применения. Так, получение 4-амино-3,7-динитро-1,2,4-триазоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов [6] и 3,3',8,8'-тетранитро(7,7'-бипиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин)-4,4'-диамина [7] осуществлено исходя из 3-амино-5-нитро-1,2,4-триазола либо 4,4'-динитро-3,3'-бипиразолов, соответственно, с замыканием триазинового цикла на завершающей стадии многостадийного синтеза. Прямое электрофильное нитрование ранее применялось лишь для некоторых пиразоло[5,1-*c*]бензо[1,2,4]триазин-5-оксидов [10] и в синтезе 2,5-динитра-

мино-7-амино[1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазина [11]. Таким образом, поиск методов синтеза нитрозамещенных 4-оксопиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов, не описанных в литературе, представляется актуальной задачей. В настоящей работе, впервые проведено нитрование 7-*R*-3-*трет*-бутил-4-оксопиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов ($R = H, Cl, Br, NO_2, N_3$), осуществлен селективный синтез 7,8-нитро(динитро)производных, рассмотрены спектральные и рентгеноструктурные характеристики выделенных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3-*трет*-Бутил-7-амино-4-оксо-4,6-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновая кислота (**1**) синтезирована в 2 стадии из 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилсульфанил-1,2,4-триазин-5-она [12, 13]. Ранее нами были описаны синтезы 7-*R*-8-карбоновых кислот [$R = H$ (**2a**), N_3 (**2e**), схема 1] [14, 15] обработкой соединения **1** *трет*-бутилнитритом в кипящем 2-пропанол (для $R = H$), либо диазотированием в водной серной кислоте с последующим действием азиды натрия



2a–e, R = H (**a**) [14], Cl (**b**), Br (**c**), NO₂ (**d**, 64%), N₃ (**e**) [15];
3a–e, R = H (**a**, 93%), Cl (**b**, 86%), Br (**c**, 89%), NO₂ (**d**, 0%), N₃ (**e**, 0%).

(для R = N₃). Электрофильное галоген-декарбоксилирование кислот **1** и **2a, e** рассматривалось в литературе [15–17]. В настоящей работе впервые проведено нитрование соединений **2a–e** (R = H, Cl, Br, NO₂, N₃, схема 1). 7-Бром- и 7-хлорпроизводные **2b** и **2c** получены при взаимодействии **1** с *t*-BuONO и TMSCl либо TMSBr, соответственно, в среде кипящего ацетонитрила. Соединения **2b, c** выделены при добавлении воды к реакционной смеси, и в неочищенном виде введены в реакцию нитрования. Процессы нитрования–декарбоксилирования в ароматическом ряду описаны в литературе [18]. Так, нагревание азолотриазинов **2b, c** в 70%-ной азотной кислоте с добавлением катали-

ческого количества H₂SO₄ приводит к ожидаемым 7-*R*-3-*tert*-бутил-8-нитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-4(1*H*)-онам **3b, c** с хорошими выходами (схема 1). Аналогичным образом, синтезировано соединение **3a** со свободным положением при атоме C⁷.

Строение нитропроизводных **3a–c** подтверждено спектральными данными, а также рентгеноструктурным анализом монокристалла соединения **3b** (сольват с ДМСО состава 1:1, рис. 1, табл. 1). ИК спектры продуктов **3a–c** показали характеристические полосы поглощения групп NH при 3290–3133 см⁻¹, C=O при 1731–1728 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹³C не содержали сигналов атома углерода CO₂H, а пики атомов C⁸, связанных с электроноакцепторной нитрогруппой, оказались смещены в область слабых полей и проявились при 112.7–117.6 м.д. Фрагмент NO₂ в молекуле соединения **3b** расположен практически в плоскости гетероциклической системы (отклонение составило менее 3° по данным PCA) и образует водородную связь с протоном группировки N¹H. Последняя, в свою очередь, связана с атомом кислорода сольватной молекулы диметилсульфида.

7-Нитро-8-карбоновая кислота **2d** синтезирована прибавлением раствора соли диазония, полученной диазотированием соединения **1**, в 70%-ной H₂SO₄ к избытку насыщенного водного раствора нитрита натрия, содержащем каталитическое количество CuSO₄. Реакцию проводили при температуре от 0° до 50°C в присутствии гексаметилдисилоксана в качестве пеногасителя [19]. Установлено, что кислоты **2d, e** (R = NO₂, N₃, схема 1) не взаимодействуют с водной азотной кислотой. Продолжительное нагревание либо применение смеси 100%-ной HNO₃ и олеума приводило к разложению.

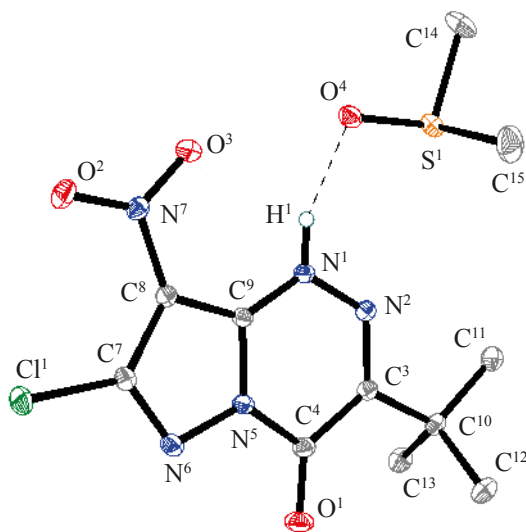


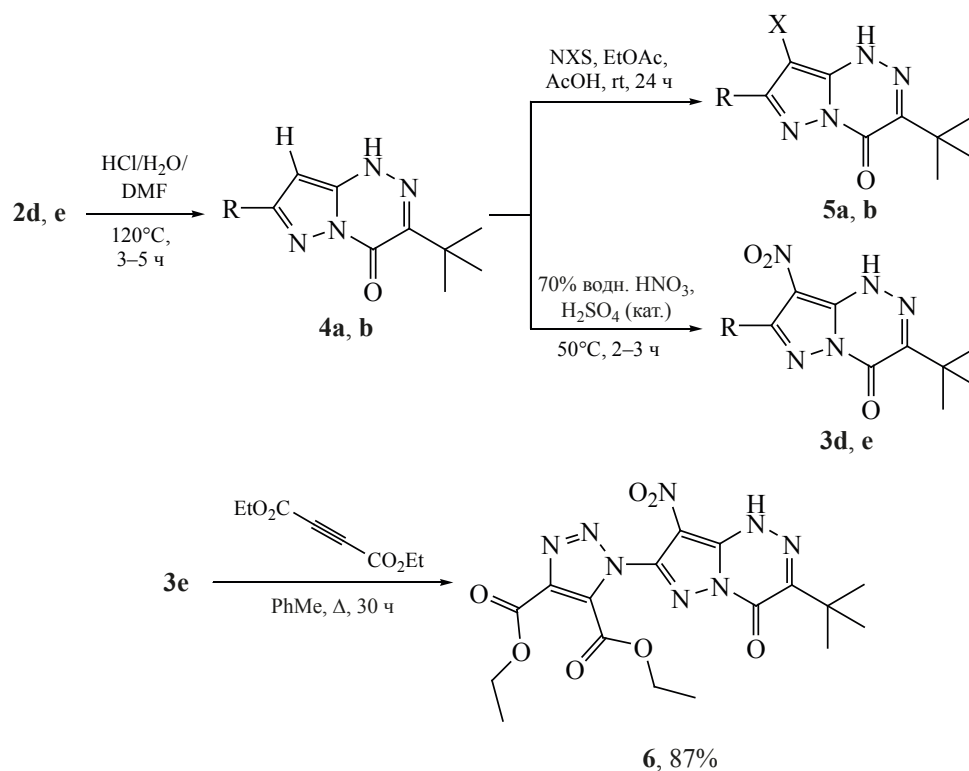
Рис. 1. Общий вид молекулы 7-хлор-3-*tert*-бутил-8-нитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1*H*)-она **3b** и одной молекулы ДМСО в кристалле сольвата состава **3b**·ДМСО (1:1) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода алкильных групп не показаны. Водородные связи показаны пунктиром

Таблица 1. Избранные длины связей в соединениях **3b**, **3d** и **6**, Å

Связь	3b	3d	6
C ⁸ -N	1.4068(7)	1.4064(11), 1.3979(10)	1.4056(14)
C ⁷ -N/Cl	1.6967(6)	1.4607(11), 1.4566(10)	1.4138(14)
C ⁷ -C ⁸	1.4164(8)	1.4007(12), 1.4025(10)	1.4135(15)
N ¹ -N ²	1.3498(7)	1.3520(9), 1.3514(9)	1.3523(13)
N ² -C ³	1.3028(7)	1.3024(10), 1.3035(9)	1.3044(14)
C ³ -C ⁴	1.4834(8)	1.4791(11), 1.4805(10)	1.4794(15)
C ⁴ =O	1.2125(7)	1.2118(9), 1.2114(9)	1.2121(13)

Известно, что карбоксильная группа является умеренно электрооакцепторным заместителем [17, 20], а ее присутствие может затруднять нитрование [18]. С целью активации ядра гетероцикла к реакциям электрофильного замещения, проведено простое декарбоксилирование [21, 22] азолотриазинов **2d**, **e** при нагревании в смеси ДМФА и водной соляной кислоты (схема 2). Продукты **4a**, **b** получены в аналитически чистом виде, с хо-

рошими выходами после разбавления реакционной смеси водой, экстракции этилацетатом, и хроматографического разделения. В спектрах ЯМР ¹H соединений **4a**, **b** наблюдаются новые синглеты C⁸-H при 6.85 (**4a**) и 5.29 (**4b**) м.д., а пики соответствующих атомов углерода C⁸ в спектрах ЯМР ¹³C (тест на связанные протоны) проявились при 82.8 (**4a**) и 76.6 (**4b**) м.д. Как и ожидалось, соединения **4a**, **b**, не содержащие дезактивирующей карбок-

Схема 2


3, R = NO₂ (**d**, 71%), N₃ (**e**, 90%); **4**, R = NO₂ (**a**, 80%), N₃ (**b**, 77%);
5, R = NO₂, X = Cl (**a**, 94%), R = N₃, X = Br (**b**, 91%).

сильной функции, могут быть введены в реакции электрофильного гетероароматического замещения в мягких условиях. Так, взаимодействие пирозолотриазинов **4a, b** со свободным положением C⁸, с N-X-сукцинимидами (X = Cl, Br) в среде этилацетата при комнатной температуре вело к 8-галогенпроизводным **5a, b** (схема 2).

Синтез целевых нитросоединений **3d, e** удалось осуществить, обрабатывая **4a, b** водной HNO₃ при слабом нагревании (схема 2). Разбавление реакционной смеси H₂O, экстракция продуктов смесью EtOAc–гептан, промывание органической фазы раствором KH₂PO₄ в H₂O для связывания растворенной азотной кислоты и дальнейшая флеш-хроматография позволили выделить 3-*трет*-бутил-7,8-динитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1*H*)-он **3d** и его 7-азидозамещенный аналог **3e** с выходами 71–90%. Спектральные данные последних соответствовали ожидаемым. К примеру, спектры ЯМР ¹H соединений **3d, e** не содержали сигналов C⁸–H, а масс-спектры HRMS показали пики с *m/z* 305.0598 (**3d**) [*M* + Na], 279.0953 (**3e**) [*M* + H].

Азид **3e** отличался высокой термической стабильностью, и был успешно введен в реакцию циклоприсоединения [23] с диэтил ацетилендикарбоксилатом при продолжительном нагревании в среде толуола, с выделением триазола **6** (схема 2). Спектр ЯМР ¹H гетероцикла **6** содержал

новые мультиплеты двух сложноэфирных фрагментов при 1.23–1.37 и 4.28–4.41 м.д. (*J* 7.1–7.3 Гц), а сигналы соответствующих карбонильных групп в спектре ЯМР ¹³C проявились в области слабых полей – при 156.1 и 158.6 м.д. Монокристалльные структуры гетероциклов **3d** и **6** в виде сольватов с ДМСО удалось подтвердить методом РСА (**3d**, рис. 2, а; **6**, рис. 2, б, табл. 1). В обоих соединениях нитрогруппа в положении C⁸ связана водородной связью с фрагментом NH 1,2,4-триазина, в то время как расположение заместителя при атоме C⁷ (группа NO₂ либо 1,2,3-триазольный цикл для **3d** и **6**, соответственно) близко к ортогональному плоскости бициклической системы, что указывает на отсутствие сопряжения между ними в твердой фазе. Стоит отметить, что в случае родственного 4-амино-3,7,8-тринитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина, исследованного ранее [5], все группы NO₂ оказались практически копланарны гетероциклу. По-видимому, конформационные особенности соединения **3d**, рассмотренного в настоящей работе, не связаны с пространственным фактором взаимного отталкивания нитрогрупп в соседних положениях молекулы, и могут объясняться как электронными эффектами, так и присутствием сольватной молекулы диметилсульфоксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 660 FTIR в тонком слое либо в

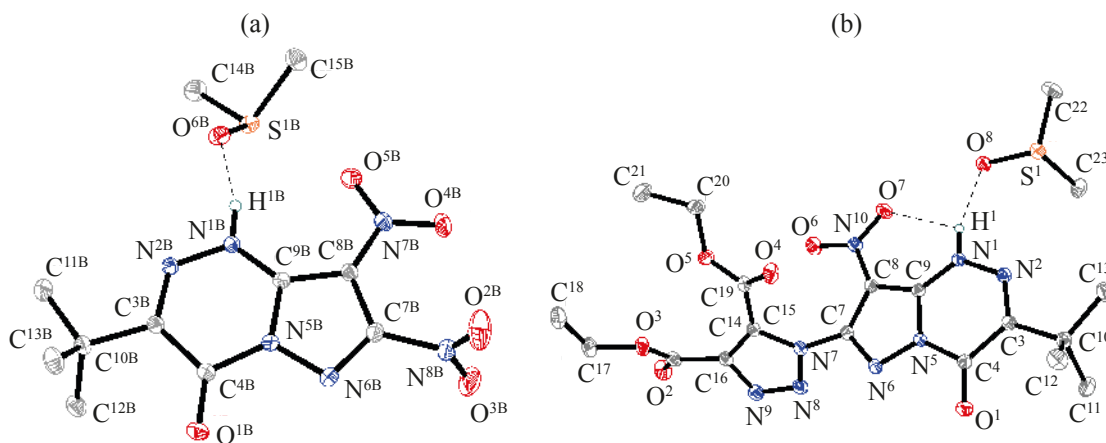


Рис. 2. Общий вид молекул (а) 3-*трет*-бутил-7,8-динитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1*H*)-она (**3d**), и (б) диэтил 1-(3-*трет*-бутил-8-нитро-4-оксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-7-ил)-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилата (**6**) в кристаллах сольватов состава **3d**·ДМСО (1:1, а), либо **6**·ДМСО (1:1, б), соответственно, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (*p* = 50%). Атомы водорода алкильных групп не показаны. Водородные связи показаны пунктиром

таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C (АРТ, тест на связанные протоны) регистрировали на приборе «Bruker AM-300», «Bruker DRX-500» или «Bruker AV-600», рабочие частоты соответственно 300, 500 (^1H), 75, 126 или 151 (^{13}C) МГц. Внутренний стандарт – ДМСО- d_5 , CHCl_3 (^1H), ДМСО- d_6 , CDCl_3 (^{13}C). Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе «Bruker micrOTOF II» методом электрораспылительной ионизации. Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) ионах, растворитель – ацетонитрил либо метанол. Температуры плавления определяли на приборе «Melting point SMP30» фирмы STUART. Для хроматографии использовали деактивированный силикагель, полученный промыванием коммерческого силикагеля Merck 60–200 мкм горячей ледяной AcOH и EtOAc . Соединения **1**, **2a** и **2e** получали по описанным методикам [12–15].

Данные по интенсивностям отражений были получены с помощью программы SAINT [24] и скорректированы с учетом поглощения излучения кристаллом полуэмпирически по эквивалентным отражениям с использованием SADABS [25]. Структуры расшифрованы прямыми методами с использованием SHELXS/SHELXT [26] и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном (для атомов водорода – изотропном) полноматричном приближении по F^2 с использованием программы SHELXL-2018 [27]. Положения атомов водорода групп N^1H были найдены из разностной карты электронной плотности. Положения других атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли по модели жесткого тела. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединений **3b**, **3d** и **6** представлены в табл. 2.

Синтез соединений 3a–c (общая методика). К суспензии соединения **1** (0.4 г, 1.59 ммоль) в 2-пропанол (10 мл, для получения соединения **3a**) либо в смеси TMSHal ($\text{Hal} = \text{Cl}$, 1 мл, 7.88 ммоль, для получения соединения **3b**; $\text{Hal} = \text{Br}$, 0.5 мл, 3.79 ммоль, для получения соединения **3c**) и MeCN (15 мл), при перемешивании, по каплям в течение 10 мин добавляли *трет*-бутил нитрит (1 мл, 8.41 ммоль). После окончания добавления, реакционную смесь кипятили 2 ч (для синтеза **3a**, **b**) либо 40 мин (для получения **3c**). Охладили до

комнатной температуры и выливали в охлажденную до 0°C смесь H_2O (100 мл) и 2-пропанола (10 мл). Интенсивно перемешивали 20 мин, образовавшийся осадок кислот **2a–c** отфильтровывали, промывали на фильтре водой (3×20 мл), горячим гептаном (50°C , 2×10 мл) и высушивали на воздухе. Остаток растворяли в 70%-ной HNO_3 (20 мл) и конц. H_2SO_4 (3 мл). Полученный раствор перемешивали при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 1.5–2 ч (ТСХ контроль образования продуктов **3a–c**). Охлаждали, выливали в смесь льда (50 г) и воды (200 мл), перемешивали и проводили экстракцию смесью EtOAc –гептан (10:1, 5×100 мл). Объединенные органические фазы промывали H_2O (2×500 мл), затем насыщенным раствором KH_2PO_4 в H_2O (1×30 мл), высушивали безводным MgSO_4 , отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент EtOAc –гептан, 1:20–1:8) и получали соединения **3a–c**.

3-трет-Бутил-8-нитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-4(1H)-он (3a). Светло-желтый порошок с т.пл. $230\text{--}240^\circ\text{C}$ (сублимация). Выход 0.35 г (93%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3233, 3197, 3133 (NH), 3052, 2985, 2941, 2913, 2876 (CH), 1731 (CO), 1624, 1544, 1524, 1493, 1465, 1449, 1414, 1372, 1360, 1318, 1279, 1178, 1101, 1034, 1017, 946, 914, 847, 813, 763, 743, 709, 668, 632, 533, 514, 485. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.40 с (9H, *t*-Bu), 8.70 с (1H, $\text{C}^7\text{-H}$), 14.51 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, АРТ, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.00 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 37.69 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 117.58 (C^8), 140.39 ($\text{C}^7\text{-H}$), 140.62, 147.44, 151.31 (C^3 , C^4 , C^{8a}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 238.0929 (5) [$M + \text{H}$] $^+$, 260.0741 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$, 276.0483 (3) [$M + \text{K}$] $^+$, 282.0560 (30) [($M - \text{H}$) + 2Na] $^+$. Найдено, %: C 45.61; H 4.63; N 29.50. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 45.57; H 4.67; N 29.52. [$M + \text{H}$] $^+$ 238.0935, [$M + \text{Na}$] $^+$ 260.0754, [$M + \text{K}$] $^+$ 276.0493, [($M - \text{H}$) + 2Na] $^+$ 282.0574.

3-трет-Бутил-7-хлор-8-нитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1H)-он (3b). Белый порошок с т.пл. $177\text{--}178^\circ\text{C}$. Выход 0.37 г (86%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3290, 3221 (NH), 2982, 2935, 2908, 2875 (CH), 1729 (CO), 1631, 1542, 1526, 1494, 1461, 1404, 1375, 1337, 1300, 1273, 1223, 1171, 1107, 1074, 1029, 942, 929, 874, 821, 803, 757, 729, 677, 642, 546, 529, 444. Спектр ЯМР ^1H

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединений **3b**, **3d** и **6**

Соединение	3b	3d	6
Брутто-формула	C ₁₁ H ₁₆ ClN ₅ O ₄ S	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₆ S	C ₁₉ H ₂₆ N ₈ O ₈ S
Молекулярная масса, г моль ⁻¹	349.80	360.36	526.54
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> , Å	11.3192(4)	10.0432(2)	15.9891(3)
<i>b</i> , Å	15.8577(5)	11.4515(2)	9.0926(2)
<i>c</i> , Å	9.1223(3)	15.4123(3)	17.2023(3)
α , град	90	92.0001(6)	90
β , град	110.6870(7)	92.5442(6)	106.8624(6)
γ , град	90	113.9562(5)	90
<i>V</i> , Å ³	1531.85(9)	1615.55(5)	2393.38(8)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>d</i> _{выч} , г см ⁻³	1.517	1.482	1.461
μ , мм ⁻¹	0.411	0.243	0.198
Диапазон сканирования, θ , град	2.313–36.499	2.224–37.789	2.446–36.324
Количество измеренных отражений	62126	94230	90659
Количество независимых отражений (<i>R</i> _{int})	7513 (0.0211)	17348 (0.0330)	11610 (0.0681)
Количество отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	7138	14401	8375
Число уточняемых параметров	214	451	336
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0240	0.0386	0.0470
<i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.0663	0.1033	0.1184
GOOF по <i>F</i> ²	1.112	1.063	1.054
CCDC	2039049	2039050	2039051

(300 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 1.45 с (9H, *t*-Bu), 11.66 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, АРТ, CDCl₃), δ , м.д.: 27.06 [C(CH₃)₃], 37.86 [C(CH₃)₃], 112.70 (C⁸), 140.72, 142.24, 144.37, 153.11 (C³, C⁴, C⁷, C^{8a}). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 272.0552 (5) [*M* + H]⁺, 294.0364 (100) [*M* + Na]⁺, 310.0106 (10) [*M* + K]⁺. Найдено, %: С 39.75; Н 3.68; N 25.84. С₉H₁₀ClN₅O₃. Вычислено, %: С 39.79; Н 3.71; N 25.78. [*M* + H]⁺ 272.0545, [*M* + Na]⁺ 294.0364, [*M* + K]⁺ 310.0104.

7-Бром-3-трет-бутил-8-нитропиразоло-[5,1-с][1,2,4]триазин-4(1H)-он (3c). Белый порошок с т.пл. 180–181°C. Выход 0.45 г (89%). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3290, 3216 (NH), 2982, 2933, 2911, 2872 (CH), 1728 (CO), 1625, 1541, 1524, 1489, 1462, 1398, 1370, 1328, 1298, 1271, 1169, 1106, 1060, 941, 923, 863, 817, 757, 726, 674, 637, 542, 513. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.40 с (9H, *t*-Bu), 14.50 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, АРТ, ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 27.42 [C(CH₃)₃],

37.36 [C(CH₃)₃], 114.78 (C⁸), 129.93, 141.71, 145.48, 151.61 (C³, C⁴, C⁷, C^{8a}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 316.0034 (15), 318.0015 (15) [$M + H$]⁺, 333.0308 (10), 335.0280 (10) [$M + NH_4$]⁺, 337.9854 (100), 339.9832 (100) [$M + Na$]⁺. Найдено, %: С 34.17; Н 3.23; N 22.17. C₉H₁₀BrN₅O₃. Вычислено, %: С 34.20; Н 3.19; N 22.15. [$M + H$]⁺ 316.0040, 318.0020, [$M + NH_4$]⁺ 333.0305, 335.0285, [$M + Na$]⁺ 337.9859, 339.9839.

Синтез соединений 3d, e (общая методика). Соответствующий азолотриазин **4a** либо **4b** (0.5 ммоль) растворяли в 70%-ной HNO₃ (20 мл) и конц. H₂SO₄ (3 мл). Полученный раствор перемешивали при 50°C 2–3 ч (ТСХ контроль образования продуктов **3d, e**). Охлаждали, выливали в смесь льда (50 г) и воды (200 мл), перемешивали и проводили экстракцию смесью EtOAc–гептан (10:1, 5×100 мл). Объединенные органические фазы промывали H₂O (2×500 мл), затем насыщенным раствором KH₂PO₄ в H₂O (1×30 мл), высушивали безводным MgSO₄, отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент EtOAc–гептан, 1:30–1:5) и получали соединения **3d** либо **3e**.

3-трет-Бутил-7,8-динитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1H)-он (3d). Белый порошок с т.пл. 145–150°C (разл.). Выход 0.10 г (71%). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3117, 3083 (NH), 3015, 2993, 2980, 2915 (CH), 1737 (CO), 1687, 1627, 1576, 1544, 1532, 1508, 1481, 1457, 1400, 1351, 1326, 1302, 1271, 1192, 1174, 1106, 1083, 949, 895, 836, 815, 785, 749, 730, 656, 434. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃–DMCO-*d*₆, 3:1), δ , м.д.: 1.41 с (9H, *t*-Bu), 14.88 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, АРТ, CDCl₃–DMCO-*d*₆, 3:1), δ , м.д.: 27.16 [C(CH₃)₃], 37.49 [C(CH₃)₃], 123.09 (C⁸), 140.50, 145.37, 152.35 (C³, C⁴, C⁷, C^{8a}), наблюдалось слияние двух сигналов). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 305.0598 (50) [$M + Na$]⁺, 327.0418 (100) [($M - H$) + 2Na]⁺, 343.0156 (25) [($M - H$) + Na + K]⁺. Найдено, %: С 38.36; Н 3.54; N 29.71. C₉H₁₀N₆O₅. Вычислено, %: С 38.30; Н 3.57; N 29.78. [$M + Na$]⁺ 305.0605, [($M - H$) + 2Na]⁺ 327.0424, [($M - H$) + Na + K]⁺ 343.0164.

7-Азидо-3-трет-бутил-8-нитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1H)-он (3e). Желтые кристаллы с т.пл. 205–215°C (осм.). Выход 125 мг

(90%). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3159, 3106 (NH), 3041, 2996, 2986, 2973, 2937, 2909, 2875 (CH), 2182, 2157, 2136, 2111 (N₃), 1704, 1685 (CO), 1635, 1619, 1539, 1522, 1499, 1460, 1432, 1400, 1369, 1323, 1286, 1220, 1192, 1181, 1122, 1088, 1064, 1031, 961, 898, 839, 810, 777, 760, 738, 697, 658, 642, 587, 554, 541, 534, 459. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃–DMCO-*d*₆, 6:1 v/v), δ , м.д.: 1.12 с (9H, *t*-Bu), 14.15 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, АРТ, CDCl₃–DMCO-*d*₆, 6:1 v/v), δ , м.д.: 26.88 [C(CH₃)₃], 37.22 [C(CH₃)₃], 107.02 (C⁸–NO₂), 141.08, 144.58, 147.70, 151.84 (C³, C⁴, C⁷, C^{8a}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279.0953 (20) [$M + H$]⁺, 301.0766 (100) [$M + Na$]⁺, 323.0583 (50) [($M - H$) + 2Na]⁺. Найдено, %: С 38.89; Н 3.65; N 40.22. C₉H₁₀N₈O₃. Вычислено, %: С 38.85; Н 3.62; N 40.27. [$M + H$]⁺ 279.0949, [$M + Na$]⁺ 301.0768, [($M - H$) + 2Na]⁺ 323.0588.

3-трет-Бутил-7-нитро-4-оксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновая кислота (2d). К охлажденной до 0°C суспензии соединения **1** (1 г, 3.98 ммоль) в 70%-ной H₂SO₄ (5 мл) при интенсивном перемешивании, небольшими порциями, в течение 15 мин прибавляли кристаллический NaNO₂ (0.5 г, 7.25 ммоль). После окончания прибавления, перемешивали еще 10 мин при той же температуре. Полученный ярко-желтый раствор соли диазония по каплям, в течение 3 ч прибавляли к охлажденной до 0°C суспензии NaNO₂ (15 г, 0.22 моль) и CuSO₄·5H₂O (100 мг, ммоль) в смеси воды (10 мл) и гексаметилдисилоксана (50 мл) в кристаллизаторе на 5 л при непрерывном перемешивании механической мешалкой. После окончания прибавления, реакционную смесь нагревали до 50°C и перемешивали еще 1.5 ч. Охлаждали до комнатной температуры, добавляли H₂O (300 мл) и проводили экстракцию EtOAc (6×150 мл). Объединенные органические фазы промывали 5%-ным раствором HCl (2×100 мл), затем H₂O (1×100 мл), и упарили в вакууме. Для очистки от небольшого количества примеси C⁷-незамещенной кислоты **2a**, к остатку добавили 70%-ную HNO₃ (10 мл) и конц. H₂SO₄ (1 мл), и полученный раствор перемешивали при 60–70°C 1 ч (ТСХ контроль исчезновения **2a** и образования продукта **3a**, при этом соединение **2d** не изменяется). Охлаждали, выливали в смесь льда (50 г) и воды (500 мл), перемешивали и проводили экстракцию EtOAc (4×150 мл). Объединенные

органические фазы промывали H_2O (2×200 мл), затем насыщенным раствором KH_2PO_4 в H_2O (1×30 мл), высушивали безводным MgSO_4 , отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент $\text{EtOAc}-\text{CHCl}_3$, 1:15–1:8) и получали соединение **2d**, светло-желтый порошок с т.пл. $205\text{--}215^\circ\text{C}$ (осм.). Выход 0.72 г (64%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3255, 3212 (OH, NH), 2977, 2957 (CH), 1707, 1675 (2 CO), 1617, 1564, 1536, 1464, 1447, 1413, 1366, 1340, 1312, 1290, 1261, 1200, 1159, 1120, 1084, 958, 885, 838, 818, 777, 730, 683, 628, 544. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 1.38 с (9H, *t*-Bu), 14.04 уш.с (~2H, NH + OH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, АРТ, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 28.01 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 37.57 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 88.10 (C^8), 144.89, 147.47, 149.57, 157.39 (C^3 , C^4 , C^7 , C^{8a}), 160.29 (CO_2H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304.0662 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$, 326.0478 (50) [$(M - \text{H}) + 2\text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 42.77; Н 3.88; N 24.92. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_5$. Вычислено, %: С 42.71; Н 3.94; N 24.90. [$M + \text{Na}$] $^+$ 304.0652, [$(M - \text{H}) + 2\text{Na}$] $^+$ 326.0472.

Синтез соединений 4a, b (общая методика). К раствору соответствующей кислоты **2d** либо **2e** (1 ммоль) в ДМФА (10 мл) прибавляли конц. раствор HCl в H_2O (5 мл) в одну порцию. Полученную смесь кипятили ($110\text{--}120^\circ\text{C}$) 3–5 ч при перемешивании (ТСХ контроль образования продуктов **4a, b**). Охлаждали до комнатной температуры, выливали в воду (100 мл), перемешивали и проводили экстракцию смесью EtOAc –гептан (10:1, 4×50 мл). Объединенные органические фазы промывали 1%-ным раствором HCl (2×100 мл), затем H_2O (2×100 мл), высушивали безводным MgSO_4 , отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент $\text{EtOAc}-\text{CHCl}_3$, 1:6–1:4) и получали соединения **4a** либо **4b**.

3-трет-Бутил-7-нитропиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазин-4(1H)-он (4a). Светло-желтый порошок с т.пл. $200\text{--}205^\circ\text{C}$ (разл.). Выход 0.19 г (80%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3233, 3163 (NH), 3038, 2993, 2975, 2936, 2910, 2874 (CH), 1737, 1708 (CO), 1604, 1554, 1492, 1459, 1432, 1396, 1359, 1338, 1309, 1277, 1144, 1127, 1093, 993, 956, 828, 784, 754, 729, 694, 662, 618, 567, 525. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 1.38 с (9H, *t*-Bu), 6.85 с (1H, C^8 –

H), 14.10 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, АРТ, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 28.13 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 37.27 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 82.83 ($\text{C}^8\text{–H}$), 144.83, 146.24, 148.21, 154.92 (C^3 , C^4 , C^7 , C^{8a}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 238.0928 (40) [$M + \text{H}$] $^+$, 255.1193 (50) [$M + \text{NH}_4$] $^+$, 260.0748 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$, 276.0492 (1) [$M + \text{K}$] $^+$. Найдено, %: С 45.61; Н 4.64; N 29.58. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 45.57; Н 4.67; N 29.52. [$M + \text{H}$] $^+$ 238.0935, [$M + \text{NH}_4$] $^+$ 255.1200, [$M + \text{Na}$] $^+$ 260.0754, [$M + \text{K}$] $^+$ 276.0493.

7-Азидо-3-трет-бутилпиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазин-4(1H)-он (4b). Белый порошок с т.пл. $230\text{--}235^\circ\text{C}$ (осм.). Выход 0.18 г (77%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3237, 3167 (NH), 3088, 3020, 2992, 2977, 2963, 2918, 2870, 2830 (CH), 2140, 2122, 2096 (N_3), 1680 (CO), 1624, 1531, 1498, 1470, 1438, 1391, 1361, 1333, 1290, 1240, 1204, 1134, 1093, 1024, 1004, 961, 838, 758, 693, 620, 556, 543, 533. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 – $\text{DMCO}-d_6$, 6:1 v/v, калибровка по сигналу CHCl_3), δ , м.д.: 1.05 с (9H, *t*-Bu), 5.29 с (1H, $\text{C}^8\text{–H}$), 12.92 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, АРТ, CDCl_3 – $\text{DMCO}-d_6$, 6:1 v/v), δ , м.д.: 27.14 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 36.22 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 76.56 ($\text{C}^8\text{–H}$), 143.54, 144.70, 146.65, 153.24 (C^3 , C^4 , C^7 , C^{8a}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 234.1087 (100) [$M + \text{H}$] $^+$, 256.0911 (90) [$M + \text{Na}$] $^+$, 272.0648 (1) [$M + \text{K}$] $^+$. Найдено, %: С 46.37; Н 4.73; N 42.12. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 46.35; Н 4.75; N 42.04. [$M + \text{H}$] $^+$ 234.1098, [$M + \text{Na}$] $^+$ 256.0917, [$M + \text{K}$] $^+$ 272.0657.

Синтез соединений 5a, b (общая методика). К раствору соответствующего соединения **4a, b** (0.2 ммоль) в смеси EtOAc (5 мл) и ледяной AcOH (2 мл, 35 ммоль) в одну порцию прибавляли *N*-хлорсукцинимид (50 мг, 0.37 ммоль, для синтеза **5a**) либо *N*-бромсукцинимид (60 мг, 0.34 ммоль, для синтеза **5b**). Полученную смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре (ТСХ контроль образования продуктов **5a, b**), затем выливали в смесь воды (50 мл) и гептана (10 мл). Далее небольшими порциями, при перемешивании, в течение 30 мин прибавляли кристаллический KHCO_3 (3.5 г, 35 ммоль). После окончания прибавления, проводили экстракцию смесью $\text{EtOAc}-\text{CHCl}_3$ (1:3, 3×50 мл). Объединенные органические фазы промывали H_2O (2×100 мл), высушивали безводным MgSO_4 , отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью флеш-хро-

матографии (элюент EtOAc–гептан, 1:100–1:15) и получали соединения **5a** либо **5b**.

3-трет-Бутил-8-хлор-7-нитропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1*H*)-он (5a). Белый порошок с т.пл. 173–174°C (разл.). Выход 51 мг (94%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3291, 3221 (NH), 2981, 2934, 2908, 2875 (CH), 1729 (CO), 1631, 1542, 1526, 1494, 1461, 1404, 1376, 1337, 1300, 1273, 1223, 1171, 1108, 1074, 986, 942, 929, 874, 822, 803, 757, 728, 677, 641, 546, 529, 444. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.39 с (9H, *t*-Bu), 14.56 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, АРТ, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 27.88 [C(CH $_3$) $_3$], 37.91 [C(CH $_3$) $_3$], 113.15 (C 8), 141.26, 142.28, 145.94, 152.29 (C 3 , C 4 , C 7 , C 8a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294.0350 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$, 316.0176 (30) [($M - \text{H}$) + 2Na] $^+$. Найдено, %: С 39.86; Н 3.66; N 25.80. C $_9$ H $_{10}$ ClN $_5$ O $_3$. Вычислено, %: С 39.79; Н 3.71; N 25.78. [$M + \text{Na}$] $^+$ 294.0364, [($M - \text{H}$) + 2Na] $^+$ 316.0184.

7-Азидо-8-бром-3-трет-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(1*H*)-он (5b). Белый порошок с т.пл. 188–192°C (разл.). Выход 57 мг (91%). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3235, 3170, 3144 (NH), 3045, 2964, 2930, 2909 (CH), 2139 (N $_3$), 1676 (CO), 1613, 1533, 1462, 1391, 1359, 1332, 1289, 1214, 1159, 1129, 1038, 965, 856, 757, 684, 636, 576, 546. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.36 с (9H, *t*-Bu), 13.50 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, АРТ, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 27.70 [C(CH $_3$) $_3$], 36.79 [C(CH $_3$) $_3$], 61.98 (C 8), 142.26, 145.85, 146.32, 150.70 (C 3 , C 4 , C 7 , C 8a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312.0198 (90), 314.0176 (90) [$M + \text{H}$] $^+$, 329.0458 (10), 331.0435 (10) [$M + \text{NH}_4$] $^+$, 334.0014 (100), 335.9994 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 34.60; Н 3.26; N 31.38. C $_9$ H $_{10}$ BrN $_7$ O. Вычислено, %: С 34.63; Н 3.23; N 31.41. [$M + \text{H}$] $^+$ 312.0203, 314.0183, [$M + \text{NH}_4$] $^+$ 329.0468, 331.0448, [$M + \text{Na}$] $^+$ 334.0022, 336.0002.

Диэтил 1-(3-трет-бутил-8-нитро-4-оксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-7-ил)-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (6). Раствор соединения **3e** (100 мг, 0.36 ммоль) в смеси толуола (4 мл) и диэтил ацетилендикарбоксилата (0.5 мл, 3.12 ммоль) кипятили 30 ч в атмосфере аргона. Охлаждали, добавляли гептан (20 мл), полученный раствор пропускали через слой силикагеля и далее очищали с помощью флеш-хроматографии

(элюент EtOAc–гептан, 1:20–1:3). Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси EtOAc–гептан (1:10) и получали соединение **6**, светло-желтый порошок с т.пл. 188–189°C. Выход 0.14 г (87%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3184, 3118, 3044 (NH), 2992, 2959, 2904, 2874, 2812 (CH), 1745, 1729 (3CO), 1631, 1550, 1524, 1495, 1465, 1447, 1429, 1392, 1371, 1316, 1298, 1281, 1251, 1228, 1200, 1176, 1160, 1121, 1090, 1033, 1021, 944, 931, 881, 867, 835, 820, 799, 772, 765, 731, 705, 638, 585, 531, 435. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl $_3$ –ДМСО- d_6 , 2:1 v/v, калировка по сигналу ДМСО- d_5), δ , м.д. (J , Гц): 1.23 т (3H, OCH $_2$ CH $_3$, J 7.1), 1.37 т (3H, OCH $_2$ CH $_3$, J 7.3), 1.42 с (9H, *t*-Bu), 4.28 к (2H, OCH $_2$ CH $_3$, J 7.1), 4.41 к (2H, OCH $_2$ CH $_3$, J 7.1), 14.86 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, АРТ, CDCl $_3$ –ДМСО- d_6 , 2:1 v/v), δ , м.д.: 13.15, 13.56 (2OCH $_2$ CH $_3$), 27.12 [C(CH $_3$) $_3$], 37.41 [C(CH $_3$) $_3$], 61.56, 62.60 (2OCH $_2$ CH $_3$), 110.09 (C 8), 131.66, 139.01, 140.65, 140.79, 145.30, 152.17 (C 3 , C 4 , C 7 , C 8a и 2 *unco*-C триазола), 156.07, 158.59 (2CO $_2$ Et). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 449.1526 (20) [$M + \text{H}$] $^+$, 471.1345 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$, 487.1085 (10) [$M + \text{K}$] $^+$. Найдено, %: С 45.51; Н 4.52; N 24.94. C $_{17}$ H $_{20}$ N $_8$ O $_7$. Вычислено, %: С 45.54; Н 4.50; N 24.99. [$M + \text{H}$] $^+$ 449.1528, [$M + \text{Na}$] $^+$ 471.1347, [$M + \text{K}$] $^+$ 487.1087.

ВЫВОДЫ

В результате настоящей работы удалось синтезировать ряд ранее неизвестных 7,8-нитро(динитро)пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-онов исходя из соответствующих 7-*R*-8-карбоновых кислот либо их аналогов со свободным положением C 8 . Последние получены последовательным диазотированием и декарбоксилированием 3-трет-бутил-7-амино-4-оксо-4,6-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты. Рассмотрены реакции электрофильного галогенирования и циклоприсоединения выделенных 7-азидо- и 7-нитропроизводных. Строение синтезированных соединений подтверждено совокупностью спектральных данных, а также с помощью рентгеноструктурного анализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ осуществлен в Отделе структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar D., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1743–1747. doi 10.1002/chem.201604919
- Далингер И.Л., Вацадзе И.А., Шкинева Т.К., Попова Г.П., Уграк Б.И., Шевелев С.А. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2010**, *59*, 1589–1595. [Dalinger I.L., Vatsadse I.A., Shkineva T.K., Popova G.P., Ugrak B.I., Shevelev S.A. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *59*, 1631–1638.] doi 10.1007/s11172-010-0287-9
- Wu J.-T., Zhang J.-G., Li T., Li Z.-M., Zhang T.-L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28354–28359. doi 10.1039/C5RA01124H
- Anikin O.V., Leonov N.E., Klenov M.S., Churakov A.M., Voronin A.A., Guskov A.A., Muravyev N.V., Strelenko Y.A., Fedyanin I.V., Tartakovsky V.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 4189–4195. doi 10.1002/ejoc.201900314
- Schulze M.C., Scott B.L., Chavez D.E. *J. Mat. Chem. A.* **2015**, *3*, 17963–17965. doi 10.1039/C5TA05291B
- Piercey D.G., Chavez D.E., Scott B.L., Imler G.H., Parrish D.A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15315–15318. doi 10.1002/anie.201608723
- Tang Y., He C., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10566–10569. doi 10.1039/C8CC05987J
- Русинов В.Л., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2018**, *67*, 573–599. [Rusinov V.L., Charushin V.N., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, *67*, 573–599.] doi 10.1007/s11172-018-2113-8
- Саватеев К.В., Уломский Е.Н., Буторин И.И., Чарушин В.Н., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. *Усп. Хим.* **2018**, *87*, 636–669. [Savateev K.V., Ulomsky E.N., Butorin I.I., Charushin V.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 636–669.] doi 10.1070/RCR4792
- Ciciani G., Coronello M., Guerrini G., Selleri S., Cantore M., Failli P., Mini E., Costanzo A. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 9409–9419. doi 10.1016/j.bmc.2008.09.055
- Ma J., Cheng G., Ju X., Yi Z., Zhu S., Zhang Z., Yang H. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14483–14490. doi 10.1039/C8DT03126F
- Ivanov S.M. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152404. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152404
- Ivanov S.M., Shestopalov A.M. *J. Heterocycl. Chem.* **2019**, *56*, 2210–2220. doi 10.1002/jhet.3615
- Ivanov S.M., Миронович Л.М., Колотыркина Н.Г., Шестопалов А.М. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2019**, *68*, 614–622. [Ivanov S.M., Mironovich L.M., Kolotyrykina N.G., Shestopalov A.M. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, *68*, 614–622.] doi 10.1007/s11172-019-2464-9
- Ivanov S.M., Лысенко К.А., Миронович Л.М., Шестопалов А.М. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2019**, *68*, 1714–1722. [Ivanov S.M., Lyssenko K.A., Mironovich L.M., Shestopalov A.M. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, *68*, 1714–1722.] doi 10.1007/s11172-019-2615-z
- Ivanov S.M., Миронович Л.М., Родиновская Л.А., Шестопалов А.М. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2017**, *66*, 727–731. [Ivanov S.M., Mironovich L.M., Rodinovskaya L.A., Shestopalov A.M. *Russ. Chem. Bull.* **2017**, *66*, 727–731.] doi 10.1007/s11172-017-1801-0
- Ivanov S.M. Дис. ... канд. хим. наук. М. **2019**.
- Majedi S., Majedi S., Behmagham F. *Chem. Rev. Lett.* **2019**, *2*, 187–192. doi 10.22034/CRL.2020.218207.1035
- Sithole B., Watanabe C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2013**, *103*, 8–16. doi 10.1016/j.jaap.2012.08.013
- Спрысков А.А., Голубкин Л.Н. *ЖОрХ.* **1961**, *31*, 901–905.
- Branca D., Ferrigno F., Hernando J.I.M., Jones P., Kinzel O., Malancona S., Muraglia E., Palumbi M.C., Pescatore G., Scarpelli R. Пат. 2010023480 (**2010**). WO. C.A. **2010**, *48*, 275268.
- Миронович Л.М., Подольникова А.Ю. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 460–462. [Mironovich L.M., Podol'nikova A.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 453–455.] doi 10.1134/S1070428016030283
- Ivanov S.M., Миронович Л.М., Родиновская Л.А., Шестопалов А.М. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2018**, *67*, 1482–1486. [Ivanov S.M., Mironovich L.M., Rodinovskaya L.A., Shestopalov A.M. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, *67*, 1482–1486.] doi 10.1007/s11172-018-2243-z
- Bruker. APEX-III. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10. doi 10.1107/S1600576714022985
- Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
- Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis of 7,8-Nitro(dinitro)-3-*tert*-butyl-4-oxopyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazines

S. M. Ivanov*

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia
**e-mail: sergey13ivl@mail.ru*

Received November 2, 2020; revised November 10, 2020; accepted November 11, 2020

3-*tert*-Butyl-8-nitro-7-R-pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-4(6*H*)-ones (R = H, Cl, Br, NO₂, N₃) were prepared by nitration using HNO₃–H₂SO₄ of the corresponding 7-R-substituted 8-carboxylic acids or their analogues with a vacant C⁸ position. The latter were synthesized by diazotization of 3-*tert*-butyl-7-amino-4-oxo-4,6-dihydropyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-8-carboxylic acid. The electrophilic halogenation and cycloaddition of 7-azido- and 7-nitro derivatives were considered. The structures of the synthesized compounds were confirmed by IR, heteronuclear NMR spectroscopy, HRMS and single-crystal XRD.

Keywords: pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazine, 1,2,4-triazine, diazotization, decarboxylation, nitration