

И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев

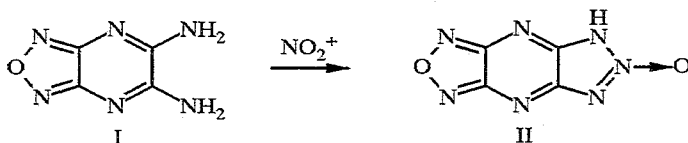
ХИМИЯ ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА

5*. 1,2,3-ТРИАЗОЛО[4,5-*e*]ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИН-6-ОКСИДЫ

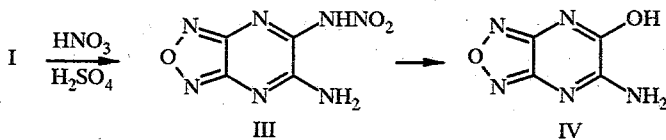
Нефотохимическим способом получены новые представители малоизученного класса соединений — 1,2,3-триазол-2-оксидов. Промежуточными продуктами их образования являются моно- и динитрамины.

Построение плоских поликонденсированных молекул, имеющих в основе фуразано[3,4-*b*]пипразиновый фрагмент, оказалось перспективным направлением — на их основе были получены соединения с уникальными энергетическими характеристиками [2—5]. Продолжая исследования по химии фуразано[3,4-*b*]пипразина [1, 5—10], мы сообщаем о некоторых реакциях 5,6-диаминофуразано[3,4-*b*]пипразина (I) [5, 9], приводящих к высокоэнергетическим продуктам.

Изучая нитрование диамина I фторборатом нитрония или смесью трифторуксусного ангидрида и азотной кислоты, мы установили, что вместо ожидаемого *o*-ди(нитрамина) образуется 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пипразин-6-оксид (II) [5, 10].

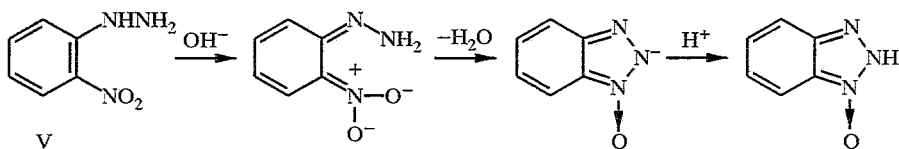


1-N-Оксиды-1,2,3-триазола получены давно и хорошо изучены [11, 12], а 2-N-оксиды практически не известны (исключая образование 2-N-оксида бензотриазола при фотоизомеризации 1-N-оксида [13]). Поэтому мы более подробно изучили реакцию образования N-оксида II, промежуточным продуктом при синтезе которого является мононитрамин (III). Непосредственная циклизация нитрамина III в N-оксид II должна вызываться дегидратацией, однако при исследовании поведения нитрамина III под действием таких дегидратирующих агентов, как серная кислота или трифторуксусный ангидрид, образование N-оксида II не наблюдалось. Под действием концентрированной серной кислоты нитрамин III разлагался до 5-амино-6-гидроксифуразано[3,4-*b*]пипразина IV.



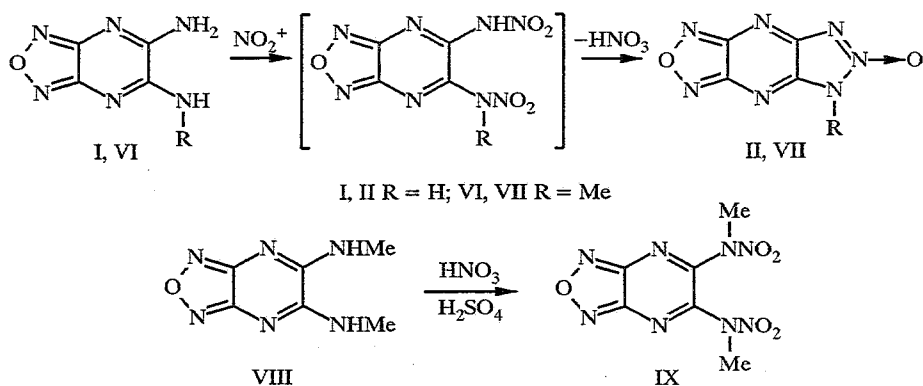
* Сообщение 4 см. [1].

Циклизация нитропроизводных V в 1-N-оксиды протекает в условиях щелочного катализа и включает нуклеофильную атаку на атом азота нитрогруппы. Реакция начинается с депротонирования гидразинной функции [11]:

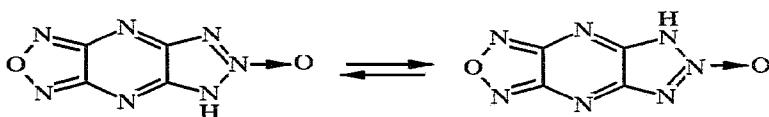


Основное структурное различие между нитраминем III и нитрогидразином V состоит в другом расположении amino- и нитрогруппы. Именно по этой причине при циклизации нитрамина III образуется 2-N-оксид, а не 1-N-оксид. Ранее циклизация производных со структурными фрагментами аминогруппа—нитраминогруппа не исследовалась. В нашем случае нитрамин III, в отличие от нитрогидразина V, под действием щелочи не циклизуется, что, вероятно, объясняется тем, что депротонированию подвергается не amino-, а нитраминогруппа, протон которой значительно более «кислый».

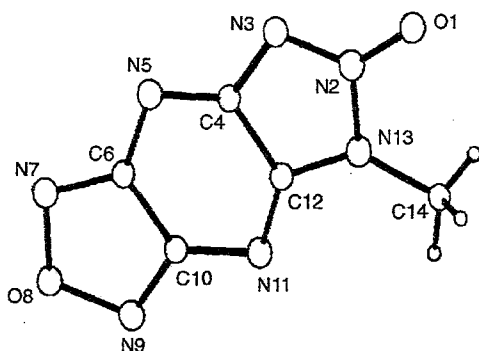
Таким образом, циклизация нитрамина III происходит только под действием нитросмеси. По нашим предположениям, реакция протекает через стадию образования динитраминопроизводного, которое в свою очередь превращается в N-оксид. Такое предположение подтверждается тем, что нитрование монометиламинного производного VI также приводит к 2-N-оксиду VII, а нитрование диметиламинного производного VIII — к динитрамину IX, который не способен к циклизации из-за отсутствия подвижного водорода:



Строение полученного 2-N-оксида II подтверждено данными элементного анализа, ИК, масс-, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В масс-спектре этого соединения наблюдается молекулярный пик 179 (M^+) и характерное для фуразанов отщепление группы NO с образованием фрагмента с массой 149. Спектр ЯМР ^{13}C содержит только два сигнала при 163,09 и 156,99 м. д. Причиной этого, очевидно, является усреднение сигналов углерода фуразанового и триазольного циклов в результате миграции протона:



Спектр ПМР содержит один синглет при $-12,07$ м. д., относящийся к NH-протону. Наиболее убедительное доказательство предложенной структуры дает рентгеноструктурный анализ метильного производного 2-N-оксида VII (см. рисунок). В табл. 1—3 приведены величины длин связей, валентных углов и координаты атомов в структуре соединения VII. Молекула на π -орбиталях содержит 16 электронов, т. е. не является ароматической. Стабилизация плоской неароматической системы ($I_a = 53$, см. [7]) обусловлена высокими электроакцепторными свойствами пятичленных гетероциклов, конденсированных с пиразином. Благодаря этому происходит перенос избыточного π -электронного заряда с π -орбиталей пиразинового цикла. Очевидно, что делокализация электронной плотности происходит не по периферийному контуру молекулы, а в основном в пятичленных гетероциклах, т. е. наблюдается тенденция к объединению π -электронов в группы ароматического характера, содержащие по 6 π -электронов.



Общий вид молекулы соединения VII

Производное VII синтезировано также алкилированием N-оксида II диметилсульфатом, что подтверждает предложенную структуру.

Первоначально нитрамин III был получен при использовании в качестве нитрующего агента смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида. В настоящее время разработан более безопасный и удобный способ нитрования диамина I в серно-азотной смеси при 20°C с выходом 93%. Интересно, что N-оксид II образуется в этой же смеси, но при повышенной температуре (70°C). Этот способ, к сожалению, не может быть препаративным, что связано с трудностью выделения 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фурано[3,4-*b*]пиразин-6-оксида II из-за его высокой растворимости в воде.

Таблица 1

Длины связей в молекуле соединения VII

Связь	δ , Å	Связь	δ , Å
O(1)—N(2)	1,221 (3)	C(6)—C(10)	1,427 (4)
N(2)—N(3)	1,316 (4)	N(7)—O(8)	1,389 (4)
N(2)—N(13)	1,392 (3)	O(8)—N(9)	1,395 (3)
N(3)—N(13)	1,380 (4)	N(9)—C(10)	1,314 (4)
C(4)—N(5)	1,303 (4)	C(10)—N(11)	1,378 (4)
C(4)—C(12)	1,466 (4)	N(11)—C(12)	1,301 (3)
N(5)—C(6)	1,375 (4)	C(12)—N(13)	1,359 (4)
C(6)—N(7)	1,316 (4)	C(13)—C(14)	1,452 (4)

Валентные углы в молекуле соединения VII

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
O(1)—N(2)—N(3)	125,6(2)	N(7)—O(8)—N(9)	112,8(2)
O(1)—N(2)—N(13)	120,4(2)	O(8)—N(9)—C(10)	103,8(2)
N(3)—N(2)—N(13)	114,0(2)	C(6)—C(10)—N(9)	109,8(2)
N(2)—N(3)—C(4)	105,0(2)	C(6)—C(10)—N(11)	125,1(2)
N(3)—C(4)—N(5)	125,2(3)	N(9)—C(10)—N(11)	125,1(2)
N(3)—C(4)—C(12)	109,3(2)	C(10)—N(11)—C(12)	108,1(2)
N(5)—C(4)—C(12)	125,5(3)	C(4)—C(12)—N(11)	127,2(2)
C(4)—N(5)—C(6)	109,0(2)	C(4)—C(12)—N(13)	104,8(2)
N(5)—C(6)—N(7)	125,1(3)	N(11)—C(12)—N(13)	127,9(2)
N(5)—C(6)—C(10)	125,1(3)	N(2)—N(13)—C(12)	106,8(2)
N(7)—C(6)—C(10)	109,8(3)	N(2)—N(13)—C(14)	120,8(3)
C(6)—N(7)—O(8)	103,8(2)	C(12)—N(13)—C(14)	132,4(3)

Т а б л и ц а 3

Координаты неводородных атомов и атомов водорода в молекуле соединения VII

Атом	x	y	z
O(1)	0,52635	0,28428	0,43221
N(2)	0,59325	0,24325	0,37317
N(3)	0,58096	0,37906	0,31091
C(4)	0,67385	0,26024	0,25941
N(5)	0,69136	0,33106	0,18920
C(6)	0,78772	0,16508	0,15428
N(7)	0,82918	0,17980	0,08295
O(8)	0,92415	-0,02719	0,07425
N(9)	0,94233	-0,16847	0,14090
C(10)	0,85721	-0,04946	0,18982
N(11)	0,83792	-0,12099	0,26434
C(12)	0,74579	0,03935	0,29539
N(13)	0,69303	0,03845	0,36748
C(14)	0,72214	-0,12784	0,43186
H(14)	0,77691	-0,05402	0,47501
H(14)	0,78495	-0,25410	0,41893
H(14)	0,61900	-0,19343	0,44156

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer 580B в нуйоле, спектры ПМР — в ДМСО- D_6 на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц), внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C получены на спектрометре Bruker WH-90/DS (22,63 МГц) в растворе ДМСО- D_6 , масс-спектры — на спектрометре VS-50AET (70 эВ). Контроль чистоты продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, а также методом ВЭЖХ на хроматографе Du Pont 850 на колонке Zorbax SIL (4,6 × 250 мм). Дериватограммы сняты на дериватографе OD-102 MOM (Венгрия). Скорость нагрева 5 град./мин, навеска 50...80 мг.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	ИК спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$	Спектр ПМР, $\delta, \text{ м. д.}$	Выход, %
II	$\text{C}_4\text{HN}_7\text{O}_2$	237...239	955 (фуразан); 1520, 1620 (C=N); 1640 (N—O)	12,07 (1H, с, NH)	92
III	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_3$	219...220	1020 (фуразан); 1310 (NO_2); 1575 (C=N); 3150, 3438 (NH, NH_2)	6,20 (2H, с, NH_2); 7,71 и 8,33 (1H, с, с, NH)	93
IV	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$	294...296 (разл.)	1018 (фуразан); 1630, 1707 (C=N); 3280, 3430 (NH, OH)	7,96 и 8,40 (2H, с, с, NH_2); 12,51 (1H, с, OH)	87
VII	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$	258...259	1030 (фуразан); 1610 (C=N); 1640 (N—O)	3,89 (3H, с, CH_3)	75
IX	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_5$	154...155	1033 (фуразан); 1270, 1570 (NO_2)	3,75 (6H, с, CH_3)	79

Элементный анализ на С, Н, N проводили на приборе Carlo-Erba.

1,2,3-Триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксид (II). В приготовленную нитросмесь из 60 мл трифторуксусного ангидрида и 25 мл безводной азотной кислоты добавляют 15,20 г (0,1 моль) диамина I [9] порциями в течение 5 мин при $-8...-10^\circ\text{C}$. Через 10 мин охлаждающую баню убирают и массу выдерживают 30 мин при 20°C . Затем нитромассу охлаждают до -22°C и быстро отфильтровывают. Ярко-желтые кристаллы сушат в вакууме над гидроокисью калия. Масс-спектр, m/z : 179 (M^+), 149 (M-NO), 135 (M- N_2O), 105 (M-NO- N_2O). ЯМР ^{13}C : 163,09 и 156,99 м. д. (пирозин). Найдено, %: С 26,70; Н 0,51; N 54,97. $\text{C}_4\text{HN}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 26,81; Н 0,56; N 54,75. Температура начала интенсивного разложения 224°C .

5-Амино-6-нитраминофуразано[3,4-*b*]пирозин (III). Присыпают небольшими порциями 5,0 г (0,033 моль) диамина I [9] к смеси из 30 мл концентрированной серной кислоты и 15 мл безводной азотной кислоты при охлаждении в ледяной бане. Через 10 мин перемешивания баню убирают и выдерживают 1 ч при температуре 20°C . Затем нитромассу выливают на лед с водой (100 г), осадок отфильтровывают. Промывают водой (3×30 мл); сырой продукт перекристаллизовывают из водного ацетона. Найдено, %: С 24,24; Н 1,43; N 49,49. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено, %: С 24,37; Н 1,53; N 49,75.

Аналогично из амина VIII [8] получают 5,6-ди(метилнитрамино)фуразано[3,4-*b*]пирозин IX. Найдено, %: С 37,72; Н 3,27; N 58,72. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: С 37,89; Н 3,16; N 58,95.

5-Амино-6-гидроксифуразано[3,4-*b*]пирозин (IV). Присыпают 0,98 г (0,005 моль) нитрамина III к 5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают 10 мин при 70°C , охлаждают и выливают на 50 г льда. После нейтрализации кислоты карбонатом натрия выпавший осадок отфильтровывают. Промывают водой (2×5 мл) и кристаллизуют из этиленгликоля. Найдено, %: С 31,03; Н 1,85; N 45,97. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 31,38; Н 1,97; N 45,74.

5-Метилфуразано[3,4-*b*]-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]пирозин-6-N-оксид (VII). К нитросмеси, приготовленной из 6 мл безводной азотной кислоты и 14 мл трифторуксусного ангидрида, при 0°C добавляют 1,66 г (0,01 моль) 5-амино-6-метиламинофуразано[3,4-*b*]пирозина VI [9]. Температуру массы поднимают до 10°C и выдерживают 2 ч. Нитромассу выливают на лед, продукт отфильтровывают. После промывки водой перекристаллизовывают из водного ацетона. Найдено, %: С 31,33; Н 1,45; N 51,01. $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 31,01; Н 1,55; N 50,78.

Рентгеноструктурное исследование молекулы VII. Кристаллы соединения VII, выращенные из водного ацетона, моноклинные: $a = 7,727(3)$, $b = 5,601(2)$, $c = 17,350(4)$ Å, $\beta = 96,60(3)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,72 \text{ г/см}^3$, простр. группа $\text{P}2_1/\text{C}$. Интенсивности 1336 рефлексов измерены на автоматическом дифрактометре Syntex P21. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении до $R = 0,045$. Координаты атомов приведены в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1561.
2. Willer L., Moore D. W. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 5123.
3. Pat. 4503229 USA / Willer R. L. // С. А. — 1986. — Vol. 103. — P. 54099.
4. Pat. 4539405 USA / Willer R. L. // РЖХим. — 1986. — 12 Н224П.
5. Старченков И. Б. // Дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1989.
6. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 717.
7. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 2. — С. 250.
8. Андрианов В. Г., Старченков И. Б., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1120.
9. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1997. — № 10. — С. 1402.
10. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Еремеев А. В. Фуразано[3,4-*b*]-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]-пиразин-6-*N*-оксид и способ его получения: А. с. 294686 СССР. — 1988.
11. Butter R. N. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1977. — Vol. 21. — P. 323.
12. Годовикова Т. И., Игнатъева Е. Л., Хмельницкий Л. И. // ХГС. — 1989. — № 2. — С. 147.
13. Serve M. P., Feld W. A., Seybold P. G., Steppel R. N. // J. Heterocycl. Chem. — 1975. — Vol. 12. — P. 811.

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 03.03.97