

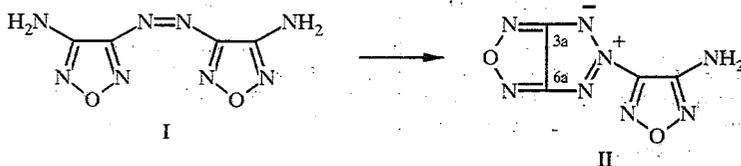
В. Е. Эман, М. С. Суханов, О. В. Лебедев, Л. В. Батог,
Л. И. Хмельницкий

СИНТЕЗ
5-[4-АМИНО(1,2,5)ОКСАДИАЗОЛИЛ]-5Н-[1,2,3]ТРИАЗОЛО-
[4,5-с][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА НА ОСНОВЕ
4,4'-ДИАМИНО-3,3'-АЗОФУРАЗАНА

Установлено, что 4,4'-диамино-3,3'-азофуразан претерпевает внутримолекулярную окислительную циклизацию с образованием 5-[4-амино(1,2,5)оксадиазолил]-5Н-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола при кипячении с $Pb(OAc)_4$ в хлор- или *o*-дихлорбензолах или с хлористым тионилом.

Известно [1—4], что в ароматических соединениях, содержащих в *o*-положении amino- и азогруппы, при действии определенных окислителей, например $Pb(OAc)_4$, $CuSO_4$ или $SOCl_2$, имеет место формирование 1,2,3-триазольных циклов. Подобное превращение наблюдается и в 3-амино-4-фенилазофуразане [5].

Нами исследовано действие упомянутых реагентов на 4,4'-диамино-3,3'-азофуразан (I) и показано, что в некоторых из изученных условий происходит внутримолекулярная окислительная циклизация I с участием диазенового фрагмента и одной из аминогрупп, что приводит к образованию 5-[4-амино(1,2,5)оксадиазолил]-5Н-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола (II).



Так, при нагревании I с $Pb(OAc)_4$ в хлор- или *o*-дихлорбензолах или с $SOCl_2$ получали II с выходами 4...8%. Основная масса исходного остается в неизменном виде, судя по данным ТСХ реакционных смесей и количеству I (60...84%), выделенному из реакций. В других условиях, близких к условиям работ [1—4], а именно, при нагревании I с $CuSO_4$ в чистом пиридине или его смеси с водой, а также при кипячении с $Pb(OAc)_4$ в $AcOH$, C_6H_6 или As_2O реакция вообще не идет.

Строение соединения II установлено на основании совокупности данных элементного анализа, ИК, ПМР, ЯМР ^{13}C , ^{14}N и масс-спектров.

В литературе [6] описан способ получения II* восстановлением соответствующего азида, т. е. соединения, уже содержавшего в своей структуре пенталенильный фрагмент, который, в свою очередь, был сформирован из азидогруппы и азофрагмента в результате термолитиза 4,4'-диазидо-3,3'-азофуразана.

* Поскольку журнал, в котором описан синтез соединения II, малодоступен для нас, а в Chem. Abstr. отсутствуют какие-либо сведения об этом веществе, мы сочли целесообразным привести его физико-химические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр записан на приборе UR-20 в таблетке KBr. Спектры ПМР, ЯМР ^{13}C и ^{14}N получены на спектрометре Bruker AM-300 в ацетоне- D_6 . Химические сдвиги сигналов ^{14}N измеряли относительно внешнего стандарта MeNO_2 , сигналов ^1H и ^{13}C — от растворителя. Масс-спектр снимали на спектрометре Varian MAT CH-6. Температуру плавления II определяли на нагревательном столике Voetius.

Данные элементного анализа соединения I соответствуют вычисленным.

5-[4-Амино-(1,2,5)оксадиазолил]-5Н-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол (II). А. Нагревают смесь 0,3 г (1,5 ммоль) соединения I, 50 мл сухого C_6H_6 и 1 г (2,2 ммоль) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ при 120...123 °С 12 ч, упаривают в вакууме досуха, экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 160 мл), экстракт сушат MgSO_4 и хроматографируют с помощью ТСХ (силикагель ЛСЛ-254 5/40 μ , элюент C_6H_6 —ацетон, 5 : 1). Получают 24 мг (8%) II. R_f 0,52. $T_{\text{пл}}$ 133...134 °С (C_6H_6). ИК спектр: 3460 (NH), 3360 (NH), 1635, 1595, 1585, 1560, 1485, 1438, 1430, 1352, 1300, 1220, 1140, 1120, 1048, 1030, 960, 930, 880, 840, 815, 800, 782, 765, 724 cm^{-1} . Спектр ПМР: 6,65 м. д. (NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 146,3 (C3), 152,1 (C4), 166,5 м. д. (C3a, C6a). Спектр ЯМР ^{14}N : 18,4, -93,1, -342,4 м. д. Масс-спектр: m/z (I, %): 194 (27) [M^+], 138 (2) [$\text{M}^+ - (\text{NCNO})$], 112 (60) [N_2FNH_2], 84 (16) [FNH_2] (Φ — фуразановый цикл).

Б. Нагревают 1 г (5 ммоль) соединения I, 50 мл сухого $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ и 10 г (22 ммоль) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ при 135...140 °С 4 ч, осадок отфильтровывают, маточный раствор упаривают досуха, экстрагируют 200 мл сухого C_6H_6 , упаривают до 1/3 объема, отфильтровывают осадок. Осадки объединяют, промывают 150 мл CHCl_3 и отфильтровывают 0,6 г (60%) I. Объединенные фильтраты упаривают до 1/5 объема и разделяют с помощью ТСХ (Silpearl, элюент C_6H_6). Из фракции с R_f 0,11 выделяют 60 мг (6%) II.

В. Кипятят 0,5 г (2,5 ммоль) соединения I в 40 мл SOCl_2 100 ч. Реакционную смесь упаривают досуха, сушат под вакуумом в эксикаторе над KOH. Растворяют в 50 мл ацетона, упаривают на 1/3 объема и отфильтровывают 0,32 г (64%) I. После концентрирования маточника дополнительно выделяют 0,1 г (20%) I. Фильтрат упаривают до объема 5 мл и разделяют с помощью ТСХ (Silpearl, элюент C_6H_6). Получают 20 мг (4%) II с небольшой примесью неидентифицированных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maki Y., Taylor E. C. // Chem. Pharm. Bull. — 1972. — Vol. 20. — P. 605.
2. Schmidt M. P., Hagenbocker A. // Ber. — 1921. — Bd 54. — S. 2201.
3. Offen 2225648 BRD /Harnisch H., Brack A. // С. А. — 1975. — Vol. 82. — 87680.
4. Carboni R. A., Castle J. C., Kaner J. C., Simmons H. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 2618.
5. Matsumoto A., Yoshida M., Simamura O. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1974. — Vol. 47. — P. 1493.
6. Gunasekaran A., Boyer J. H. // Heteroat. Chem. — 1993. — Vol. 4(5). — P. 521; С. А. — 1994. — Vol. 120. — 323406.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913

Поступило в редакцию 30.11.95