

аминоцианоглиоксим нестабилен и быстро темнеет, превращаясь через 2...3 дня в темный нерастворимый продукт. Мы установили, что если реакцию проводить в растворе уксусной кислоты, то диоксим II образуется в виде комплекса с одной молекулой уксусной кислоты. Комплекс хорошо растворим в воде, эфире, спирте, но малорастворим в холодной уксусной кислоте и в ходе реакции выпадает в осадок. Одновременно образующийся диаминотриоксим III хорошо растворим в уксусной кислоте и остается в растворе. Аминоцианоглиоксим в виде комплекса с уксусной кислотой является устойчивым продуктом, он может быть перекристаллизован из уксусной кислоты и не изменяется при хранении в течение нескольких месяцев.

Нагревание диоксима II выше температуры плавления сопровождается интенсивным разложением. При взаимодействии с уксусным ангидридом дегидратация в производное фуразана не протекает, а образуется диацетат IV.

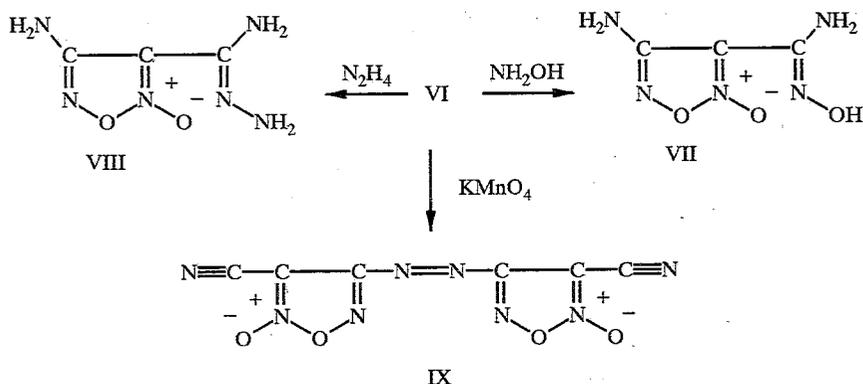
При изучении реакции окисления аминоцианоглиоксима II мы установили, что под действием брома в растворе серной кислоты имеет место дезоксимирование с образованием смеси гидроксиминаломалондинтрила I и гидроксиминоцианоацетамида (V). 4-Амино-3-цианофуроксан (IV) с выходом около 30% был получен при окислении аминоцианоглиоксима II тетраацетатом свинца. Лучшие результаты дало использование двуокиси свинца в эфирно-уксуснокислой среде. Выход аминоцианофуроксана VI в этом случае составил 60...70%.

Сопоставление спектра ЯМР ^{13}C фуроксана VI со спектром 4-амино-3-цианофуразана подтверждает то, что экзоциклический атом кислорода находится рядом с цианогруппой, а не с аминогруппой:



Большой, по сравнению с другими производными фуразана и фуроксана, сдвиг в область сильных полей сигнала атома углерода, связанного с цианогруппой, обусловлен анизотропным эффектом цианогруппы.

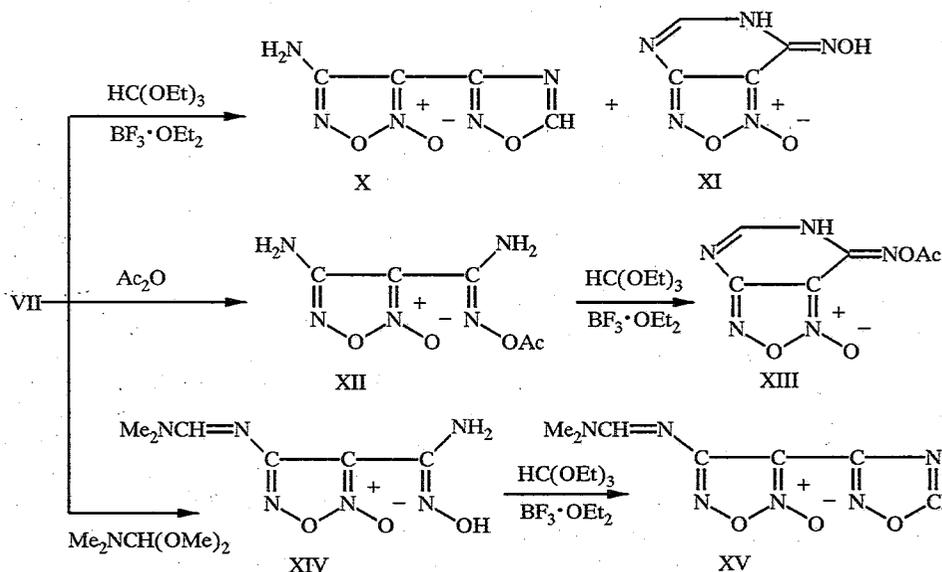
Электроноакцепторный фуроксановый цикл сильно активирует цианогруппу, благодаря чему цианофуроксан VI легко присоединяет гидроксил-амин и гидразин с образованием амидоксима VII и амидразона VIII:



Под действием перманганата калия в кислой среде аминофуроксан VI окисляется в азопроизводное IX.

Ранее мы установили, что 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксим при реакции с триэтилортоформатом циклизуется с образованием 3-(4-амино-

фуразанил-3)-1,2,4-оксадиазола [4]. В отличие от этого реакция аминифуроксана VI с ортомуравьиным эфиром протекает по двум направлениям и приводит к образованию смеси производных X и XI в соотношении 2 : 1. Циклизация амидоксима XII с защищенной оксимной группой приводит к образованию только пиримидинового производного XIII, а циклизация производного XIV, защищенного по аминогруппе — только к оксадиазольному производному XV.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на спектрометре Bruker WH-90 в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ТМС, ИК спектры — на приборе Perkin-Elmer 580В в нуйоле.

Данные элементного анализа на С, Н, N соответствуют вычисленным.

Аминоцианоглиоксим (II, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$). К раствору 33 г (0,5 моль) малондинитрила в 86 мл конц. соляной кислоты и 250 мл воды прикапывают в течение 2 ч при температуре 15...20 °С раствор 69 г (1 моль) нитрита натрия в 100 мл воды. На следующий день гидроксиминамалондинитрил экстрагируют эфиром (2×150 мл). Экстракт сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют под вакуумом.

Суспензию 41 г (0,5 моль) ацетата натрия и 35 г (0,5 моль) солянокислого гидроксилamina в 130 мл уксусной кислоты перемешивают 5 ч. Осадок отфильтровывают, к фильтрату при перемешивании при 20...25 °С прикапывают гидроксиминамалондинитрил, полученный на предыдущей стадии. На следующий день осадок отфильтровывают и получают 58 г (62%) аминоцианоглиоксима II с $T_{\text{пл}} 150...152$ °С (из уксусной кислоты). Спектр ПМР: 1,91 (3H, с, CH_3); 5,76 (2H, с, NH_2); 11,63 (1H, с, NOH); 11,73 (1H, с, NOH); 11,82 м. д. (1H, с, COOH). ИК спектр: 3495 и 3390 (NH_2), 3150 и 3210 (OH), 2246 ($\text{C} \equiv \text{N}$), 1681 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

Диацетат аминоцианоглиоксима (IV, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$). При 100 °С растворяют в 5 мл уксусного ангидрида 1,0 г (5,3 ммоль) аминоцианоглиоксима II. Через 3 мин раствор охлаждают и выливают в воду. Осадок отфильтровывают и получают 0,6 г (85%) диацетата IV с $T_{\text{пл}} 154...156$ °С (из уксусной кислоты). Спектр ПМР: 2,18 (3H, с, CH_3); 2,38 (3H, с, CH_3); 7,24 м. д. (2H, с, NH_2). ИК спектр: 3610 и 3513 (NH_2), 1800...1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

4-Амино-3-цианфуроксан (VI, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2$). К раствору 15 г (0,08 моль) аминоцианоглиоксима в смеси 350 мл эфира и 10 мл уксусной кислоты досыпают 38 г (0,16 ммоль) двуокиси свинца. Интенсивно перемешивают в течение 5 ч. Эфирный слой отделяют, промывают 5% NaHCO_3 , сушат над Na_2SO_4 , упаривают и получают 6,2 г (62%) 4-амино-3-цианфуроксана с $T_{\text{пл}}$

118...120 °С (из уксусной кислоты). ИК спектр: 3395 и 3309 (NH₂), 1600 (фуроксан), 2255 см⁻¹ (C≡N).

4-Аминофуроксан-3-карбоксамидоксим (VII, C₃H₅N₅O₃). К раствору 1,04 г (15 ммоль) солянокислого гидроксилamina и 0,6 г (15 ммоль) едкого натра в 20 мл воды досыпают 1,26 г (10 ммоль) цианофуроксана VI и перемешивают 15 мин. Осадок отфильтровывают и получают 1,22 г (77%) амидоксима VII с T_{пл} 158...160 °С (из воды). Спектр ПМР: 5,52 (2H, с, NH₂); 5,80 (2H, с, NH₂); 6,30 м. д. (2H, с, NH₂). ИК спектр: 3440 и 3305 (NH₂), 1660 (C=N), 1629 см⁻¹ (фуроксан).

4-Аминофуроксан-3-карбоксамидразон (VIII, C₃H₆N₆O₂). К раствору 2,0 г (16 ммоль) цианофуроксана VI в 20 мл этанола добавляют по каплям при комнатной температуре 2,4 мл гидразингидрата. Через 2 ч осадок отфильтровывают и получают 1,5 г (60%) амидразона VIII. Спектр ПМР: 6,30 (2H, с, NH₂); 10,3 м. д. (1H, с, OH).

3,3'-Дицианазофуроксан (IX, C₆N₈O₄). К суспензии 1,26 г (10 ммоль) цианофуроксана VI в смеси 25 мл воды и 25 мл соляной кислоты прикапывают за 10 мин при 20 °С раствор 1,61 г перманганата калия в 50 мл воды. Перемешивают 15 мин и добавляют щавелевую кислоту для обесцвечивания раствора. Осадок отфильтровывают, промывают водой и получают 0,62 г (50%) азофуроксана IX с T_{пл} 175 °С. Спектр ЯМР ¹³C: 92,04 (C—C≡N), 107,05 (C≡N), 162,88 м. д. (C—N=N). ИК спектр: 2255 (C≡N), 1651 см⁻¹ (фуроксан).

3-(4-Аминофуроксан-3-ил)-1,2,4-оксадиазол (X, C₄H₃N₅O₃) и 7-гидроксимино-6,7-дигидрофуроксано[3,4-*d*]пиримидин (XI, C₄H₃N₅O₃). Суспензию 1,59 г (10 ммоль) амидоксима VII в 4,0 мл триэтилортоформиата и 0,02 г эфирата трехфтористого бора нагревают при 70...80 °С в течение 10 мин. Охлаждают и осадок отфильтровывают. По данным спектроскопии ПМР, продукт представляет собой смесь оксадиазола X и пиримидина XI в соотношении 2 : 1. Осадок обрабатывают 20 мл 5% раствора NaHCO₃, при этом оксиминопроизводное XI переходит в раствор. Нерастворившийся продукт отфильтровывают и получают 0,94 г (56%) оксадиазола X с T_{пл} 195...196 °С (из смеси ацетонитрил—вода, 1 : 1). Спектр ПМР: 6,62 (2H, с, NH₂); 9,98 м. д. (1H, с, CH). ИК спектр: 3460 и 3320 (NH₂), 3140 (CH цикла), 1643 (NH₂), 1613 см⁻¹ (фуроксан).

Бикарбонатный раствор нейтрализуют добавлением соляной кислоты и продукт экстрагируют этилацетатом. Этилацетат отгоняют под вакуумом и получают 0,4 г (24%) фуроксанопиримидина XI с T_{пл} 196...197 °С (из воды). Спектр ПМР: 7,62 (1H, д, J = 3,5 Гц, CH); 11,6 (1H, н. д., NH); 11,8 м. д. (1H, с, OH). ИК спектр: 3240 (NH), 3190 (OH), 1650 см⁻¹ (фуроксан).

4-Аминофуроксан-3-карбоксамид-О-ацетилоксим (XII, C₅H₇N₅O₄). Суспензию 4,77 г (30 ммоль) амидоксима VII в 25 мл уксусного ангидрида перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Добавляют 60 мл воды, перемешивают 20 мин и осадок отфильтровывают. Получают 5,4 г (90%) продукта XII с T_{пл} 191...193 °С (из этанола). Спектр ПМР: 2,16 (3H, с, CH₃), 6,56 (2H, с, NH₂), 7,13 м. д. (2H, с, NH₂). ИК спектр: 3460, 3411, 3330, 3295 (NH₂), 1760 (C=O), 1654 см⁻¹ (фуроксан).

7-Ацетоксимино-6,7-дигидрофуроксано[3,4-*d*]пиримидин (XIII, C₆H₅N₅O₄). Суспензию 2,01 г (10 ммоль) ацетамидоксима XII в 10 мл триэтилортоформиата и 0,02 г эфирата трехфтористого бора нагревают при 70...80 °С в течение 10 мин. Охлаждают и осадок отфильтровывают. Получают 1,45 г (69%) фуроксанопиримидина XIII с T_{пл} 228...230 °С (из этанола). Спектр ПМР: 2,22 (3H, с, CH₃); 7,82 (1H, с, CH); 12,0 м. д. (1H, с, NH). ИК спектр: 3245 (NH), 1750 (C=O), 1645 см⁻¹ (фуроксан).

4-Диметиламинометиленаминофуроксан-3-карбоксамидоксим (XIV, C₆H₁₀N₆O₃). К суспензии 1,0 г (6 ммоль) амидоксима VII в 8 мл ацетонитрила добавляют 1,1 г (9 ммоль) диметилацетата диметилформальда. Исходный продукт растворяется и через некоторое время начинает выпадать осадок. Через 30 мин осадок отфильтровывают и получают 1,04 г (77%) продукта XIV с T_{пл} 214...215 °С (из смеси этанол—ацетонитрил, 1 : 1). Спектр ПМР: 2,98 и 3,13 (по 3H, с, с, (CH₃)₂N); 6,04 (2H, с, NH₂); 8,24 (1H, с, CH); 10,2 м. д. (1H, с, OH). ИК спектр: 3455 и 3318 (NH₂), 3200 (OH), 1640 (C=N), 1605 см⁻¹ (фуроксан).

3-(4-Диметиламинометиленаминофуроксан-3-ил)-1,2,4-оксадиазол (XV, C₇H₈N₆O₃). Раствор 1,0 г (5 ммоль) амидоксима XIV в 3,0 мл триэтилформиата и 0,02 г эфирата трехфтористого бора нагревают при 70...80 °С в течение 5 мин. Охлаждают, реакционную смесь разбавляют эфиром и осадок отфильтровывают. Получают 0,64 г (61%) продукта XV с T_{пл} 134...136 °С (из этанола). Спектр ПМР: 3,07 и 3,13 (по 3H, с, с, (CH₃)₂N); 8,24 (1H, с, CH); 9,87 м. д. (1H, с, NH цикла). ИК спектр: 3130 (CH цикла), 1643 (C=N), 1620 см⁻¹ (фуроксан).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. // Химия фуросанов. Реакции и применение. — М.: Наука, 1982. — 296 с.
2. Tennant G., Wallace G. M. // Chem. Commun. — 1982. — N 4. — P. 267.
3. Ichikawa T., Kato T., Takenishi T. // J. Heterocycl. Chem. — 1965. — Vol. 2. — P. 253.
4. Андрианов В. Г., Рожков Е. Н., Еремеев А. В. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 534

Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006

Поступило в редакцию 02.07.97
