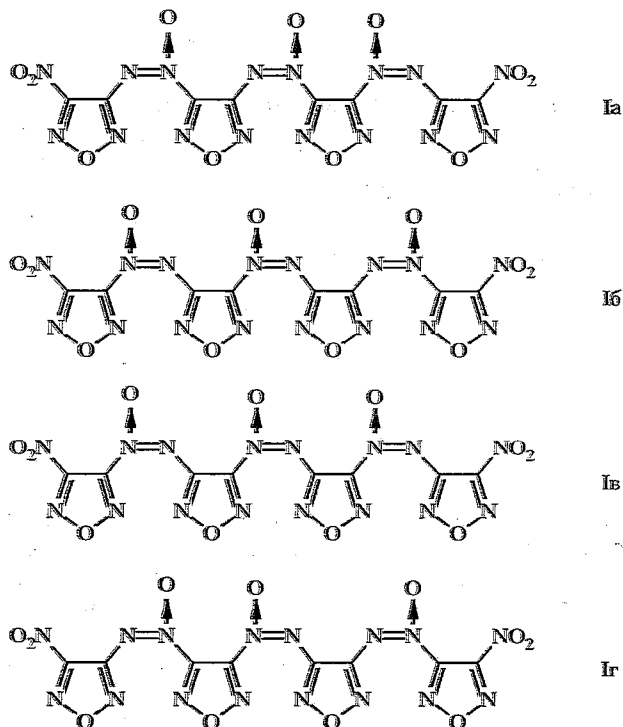


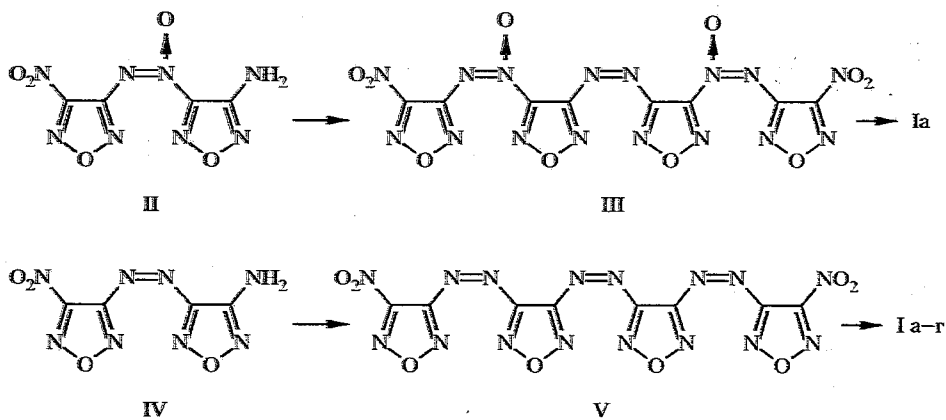
## СИНТЕЗ ТРИАЗОКСИФУРАЗАНОВ

В литературе описаны азо- и азоксифуразаны, содержащие только два фуразановых фрагмента, обычно они получались лишь в качестве побочных продуктов в реакциях окисления аминифуразанов [1—3].

Нами синтезированы не известные ранее триазоксифуразаны (Ia—r) и изучены их свойства.



Азоксибис(нитрофуразанил-NNO-азокси)фуразан Ia получен окислительной димеризацией 4-амино-4'-нитроазоксифуразана (II) с последующим окислением образовавшегося азобис(нитрофуразанил-3-азокси)фуразана (III). Азоксибис(нитрофуразанил-ONN-азокси)фуразан Ib, 4-(нитрофуразанил-ONN-азокси)-4'-(нитрофуразанил-NNO-азокси)азоксифуразан Ic и 4-(нитрофуразанил-NNO-азокси)-4'-(нитрофуразанил-ONN-азокси)азоксифуразан Id синтезированы аналогично, исходя из 4'-амино-4-нитроазоксифуразана (IV) через азобис(нитрофуразанилазо)фуразан (V).



Исходные фуразаны II и IV димеризуют добавлением к суспензии I моля этих соединений в соляной кислоте 7...10 молей 0,1...0,3 N раствора  $\text{KMnO}_4$ , получают нерастворимые в реакционной смеси продукты III и V соответственно, которые отфильтровывают и промывают водой. Для превращения соединений III и V в триазоксифуразаны Ia—г обычно используемые пергидроль или перекись водорода в кислотах или ангидридах органических кислот оказались неэффективными (как известно [4], способность азогруппы к окислению падает с введением электроноакцепторных заместителей). Провести реакцию окисления азогруппы в соединениях IV и V удалось при использовании концентрированной перекиси водорода только в избытке кислоты (5...6 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Однако окисление происходит лишь при температуре не ниже 60 °С, а в этих условиях окислительные системы на основе концентрированной перекиси водорода интенсивно разлагаются. Такого недостатка лишена окислительная система на основе персульфата аммония (30 моль на каждую азогруппу) в 104% олеуме, которая даже при большом содержании активного кислорода не подвержена саморазогреву. Эту смесь мы и использовали в дальнейшей работе. Выход азоксисоединений в обоих случаях составляет около 80%.

При окислении симметричного азосоединения IV получают один изомер по положению диазеноксидного кислорода Ia. В результате окисления соединения IV образуется смесь изомеров. В обзорах [4—5] подробно рассматривается вопрос о соотношении изомеров по положению N-оксидного кислорода в зависимости от ориентирующего действия заместителей. Нитрогруппа дезактивирует оба атома азота, но ближайший атом в значительно большей степени. Это подтверждается нашими экспериментами: полученное до хроматографического разделения соотношение изомеров составляет Ia : Ib : Iv : Ig = 9 : 3 : 4 : 4.

Строение соединений Ia—г, III, V установлено по результатам элементного анализа, а также данным масс-спектрометрии, ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$ -спектроскопии. Строение отдельных триазоксифуразанов подтверждено рентгеноструктурным анализом. Более подробно синтез и особенности строения будут обсуждены в обобщающей статье.

Соединение Ia,  $\text{C}_8\text{N}_{16}\text{O}_{11}$ .  $T_{\text{пл}}$  148 °С. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1580 сл, 1490 сл, 1350 с, 1300 сл, 1150 с, 1125 ср, 1040 ср, 1035 ср, 950 сл, 930 ср, 890 ср.

Соединение Ib.  $T_{\text{пл}}$  47 °С. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1580 с, 1550 ср, 1450 с, 1350 с, 1230 с, 1160 с, 840 с.

Соединение Iv. Масло. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 с, 1565 ср, 1500 сл, 1480 с, 1350 с, 1320 сл, 1150 с, 955 с.

Соединение Ig.  $T_{\text{пл}}$  124 °С. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1580 с, 1550 ср, 1490 с, 1350 с, 1305 сл, 1160 с, 890 с.

Соединение III,  $\text{C}_8\text{N}_{16}\text{O}_{10}$ .  $T_{\text{пл}}$  98 °С. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1580 с, 1530 ср, 1495 с, 1350 с, 1200 с, 1150 с, 1030 с, 930 ср, 880 ср, 800 с.

Соединение V,  $\text{C}_8\text{N}_{16}\text{O}_8$ .  $T_{\text{пл}}$  83 °С. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1570 с, 1540 с, 1350 с, 1180 с, 1030 сл, 1020 с, 950 сл, 910 сл, 820 с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coburn M. D.* // *J. Heterocycl.* — 1989. — Vol. 26. — P. 1883.
2. *Солодюк Г. Д., Болдырев М. Д., Гидаспов Б. В., Николаев В. Д.* // *ЖОрХ.* — 1981. — № 17. — С. 861.
3. *Шереметев А. Б., Новикова Т. С., Мельникова Т. М., Хмельницкий Л. И.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1990. — № 5. — С. 1193.
4. *Яндовская В. П., Гидаспов Б. В., Целинский И. В.* // *Усп. химии.* — 1981. — Т. 50. — С. 296.
5. *Злотин С. Г., Лукьянов О. А.* // *Усп. химии.* — 1993. — Т. 62. — С. 157.

В. О. Кулагина, Т. С. Новикова, Т. М. Мельникова,  
Л. И. Хмельницкий

Институт органической химии  
и.м. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913

Поступило в редакцию 11.04.94