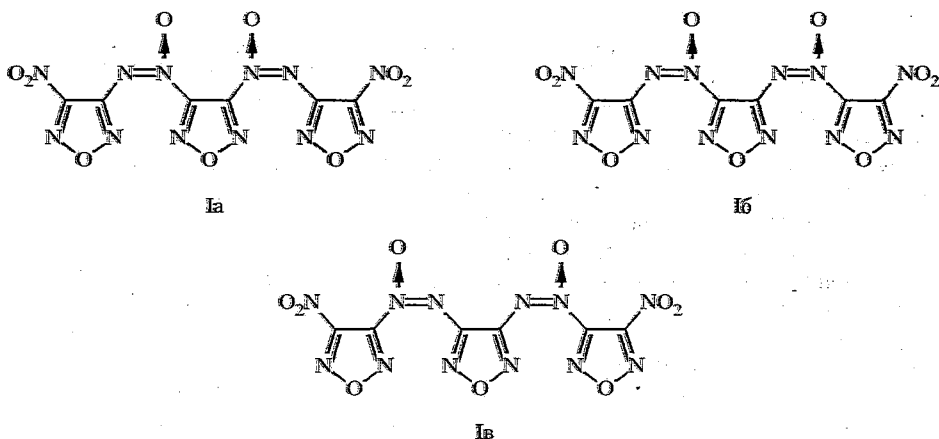
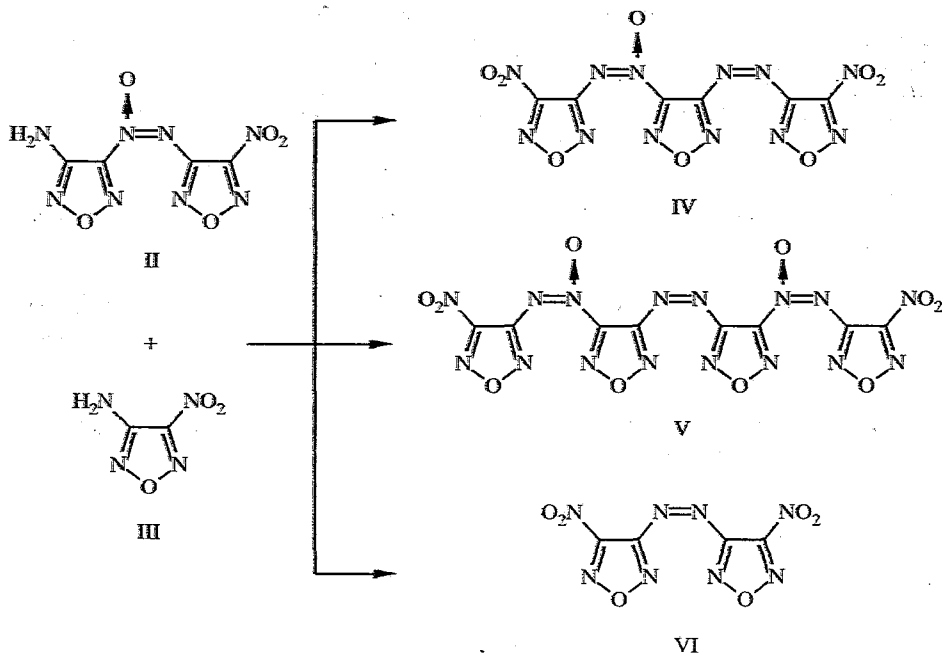


СИНТЕЗ ДИАЗОКСИФУРАЗАНОВ

В продолжение наших исследований путей получения полиазокси-фуразанов нами по предложенной ранее двухстадийной схеме [1] синтезированы новые изомерные соединения (Ia—в), содержащие два фуразанилдиазеноксидных фрагмента.



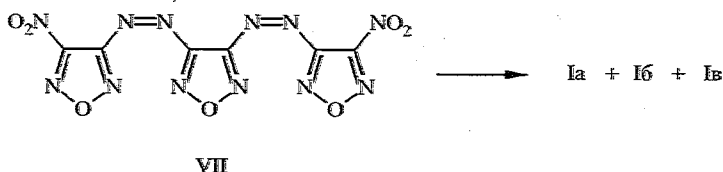
На первой стадии смесь 10 ммоль 3-(аминофуразанил-ONN-азокси)-4-нитрофуразана (II) и 5 ммоль аминонитрофуразана (III), суспендированную в 56 мл конц. HCl, окисляют добавлением 350 мл 0,3 N раствора KMnO₄ (1 ч, 50...60 °С) и последующим выдерживанием при этой же температуре в течение 2 ч. Экстракцией хлороформом получают смесь, из которой хроматографически на колонке с силикагелем (элюент CHCl₃) выделяют 0,7 ммоль 3-(нитрофуразанил-NNO-азокси)-4-(нитрофуразанилазо)фуразана (IV), 3,8 ммоль азобис(нитрофуразанил-NNO-азокси)фуразана (V), T_{пл} 98 °С, и 2,3 ммоль динитроазофуразана (VI). Выход необходимого для второй стадии продукта IV не удается повысить изменением мольного соотношения аминов II и III, а также порядка смешения реагентов.



На второй стадии 0,8 ммоль фуразана IV окисляют добавлением к смеси 15 мл 104% олеума и 0,39 ммоль персульфата аммония с последующим выдерживанием в течение 90 мин при 80...90 °С. Выделенные экстракцией хлороформом продукты разделяют на колонке с силикагелем (элюент бензол—гексан, 1 : 1), получают 2,8 ммоль бис(нитрофуразанил-NNO-азокси)фуразана Ia и 1,0 ммоль 3-(нитрофуразанил-NNO-азокси)-4-(нитрофуразанил-ONN-азокси)фуразана Ib.



Для получения третьего изомера — бис(нитрофуразанил-ONN-азокси)фуразана Ib окисляют 1 ммоль нитрофуразанилазофуразана VII, добавляя его к смеси 9 мл 20% олеума и 40 ммоль персульфата аммония и выдерживая далее при 70...80 °С 3 ч. Получают 0,63 ммоль смеси (6 : 4 : 3) изомеров Ia, Ib и Ib соответственно, из которой на колонке с силикагелем выделяют продукт Ib (0,14 ммоль).



Строение всех впервые синтезированных соединений установлено по совокупности методов элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^{13}C и ^{14}N -спектроскопии. Подробности синтеза, в том числе некоторых исходных соединений, будут обсуждены в обобщающей статье.

Соединение Ia, $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_9$. $T_{\text{пл}} 85^\circ\text{C}$. ИК спектр, cm^{-1} : 1580 с, 1505 с, 1490 с, 1350 с, 1295 ср, 1150 с, 1020 с, 940 ср, 880 ср, 810 с.

Соединение Ib, $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_9$. Масло. ИК спектр, cm^{-1} : 1580 с, 1510 с, 1350 с, 1300 с, 1215 ср, 1160 с, 1130 ср, 1032 с, 980 с, 940 ср, 820 с.

Соединение Ib, $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_9$. $T_{\text{пл}} 115^\circ\text{C}$. ИК спектр, cm^{-1} : 1591 с, 1563, 1511 с, 1482 с, 1445 с, 1365 ср, 1310 с, 1211 ср, 1149 ср, 1038 ср, 855 с.

Соединение IV, $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_8$. $T_{\text{пл}} 70^\circ\text{C}$. ИК спектр, cm^{-1} : 1580 с, 1530 с, 1500 ср, 1350 с, 1180 ср, 1020 с, 930 с, 820 с.

Соединение VI, $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_6$. $T_{\text{пл}} 56^\circ\text{C}$. ИК спектр, cm^{-1} : 1583 с, 1545 с, 1452 с, 1430 с, 1355 с, 1200 ср, 1185 с, 1050 ср, 1035 с, 920 ср, 870 с.

Соединение VII, $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_7$. Масло. ИК спектр, cm^{-1} (CCl_4): 1580 с, 1350 с, 1245 с, 1180 ср, 1040 ср, 830 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулагина В. О., Новикова Т. С., Мельникова Т. М., Хмельницкий Л. И. // ХГС. — 1994. — № 5. — С. 716.

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

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

Поступило в редакцию 11.04.94

ХГС. — 1994. — № 5. — С. 714.