

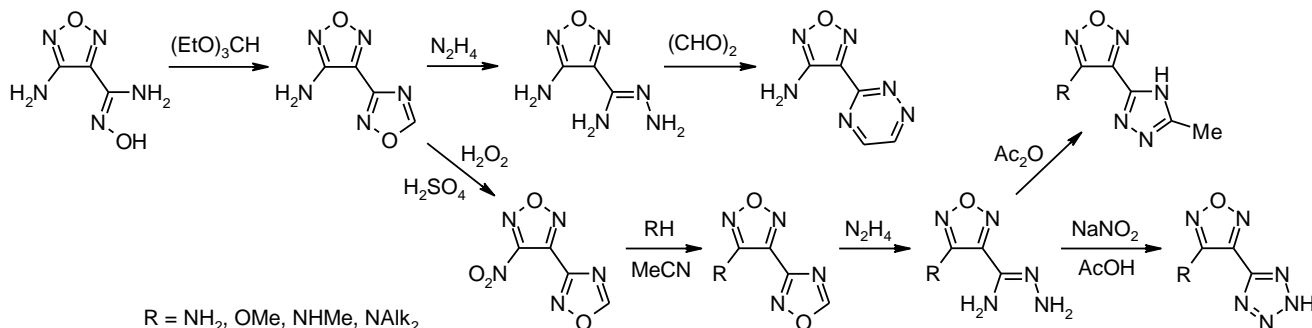
## Новый способ получения и некоторые химические свойства амидразонов 4-R-фуразан-3-карбоновой кислоты

Андрей И. Степанов<sup>1\*</sup>, Владимир С. Санников<sup>1</sup>, Дмитрий В. Дашко<sup>1</sup>,  
Алексей Г. Росляков<sup>1</sup>, Александр А. Астратьев<sup>1</sup>, Елена В. Степанова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог",  
Советский пр., 33-А, Санкт-Петербург 192076, Россия  
e-mail: stepanoffai@yandex.ru

<sup>2</sup> Российский государственный гидрометеорологический институт,  
Малоохтинский пр., 98, Санкт-Петербург 195196, Россия  
e-mail: stepanoff@pisem.net

Поступило 7.02.2015  
Принято 9.03.2015



Разработан альтернативный способ получения амидразонов 4-R-фуразан-3-карбоновой кислоты (R = OMe, NH<sub>2</sub>, замещенная аминогруппа), основанный на реакции восстановительного раскрытия 1,2,4-оксадиазольного цикла 4-R-производных (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразанов под действием гидразина. Синтез исходных 1,2,4-оксадиазолов осуществлен на основе химических превращений амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты. Исследованы некоторые химические свойства полученных соединений.

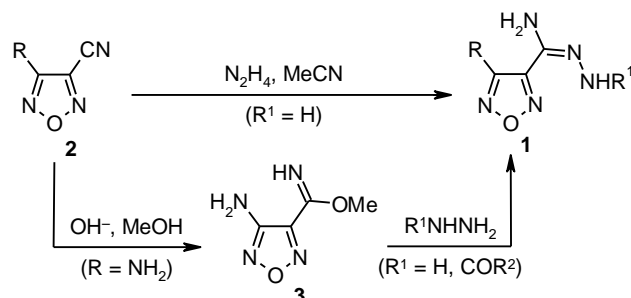
**Ключевые слова:** амидразон, 1,2,4-оксадиазол, тетразол, 1,2,4-триазин, 1,2,4-триазол, фуразан.

Амидразоны карбоновых кислот находят применение в производстве термостойких полимеров, фотоматериалов, представляют интерес как комплексоны, отдельные амидразоны обладают различного вида биологической активностью. Особенно ценны амидразоны в синтезе разнообразных гетероциклических соединений.<sup>1–5</sup> С другой стороны, производные 1,2,5-оксадиазола (фуразана) также представляют собой весьма интересные объекты для исследования не только с точки зрения многообразия и нетривиальности их химических превращений, а также проявляемой биологической активности,<sup>6–11</sup> но и с точки зрения использования их в качестве высокоэнтальпийных и высокоплотных энергоемких соединений.<sup>12–14</sup>

В ряду производных 4-R-замещенных фуразан-3-карбоновых кислот известно лишь небольшое число примеров получения соответствующих амидразонов 1.<sup>15–19</sup> Во всех случаях в основе их синтеза лежит повышенная

реакционная способность активированной электроноакцепторным фуразановым циклом нитрильной группы 3-цианофуразана 2 в реакциях с различными нуклеофильными реагентами (схема 1).

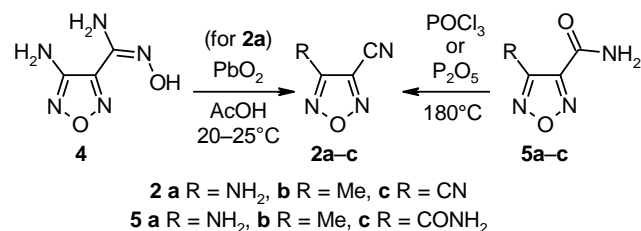
Схема 1



R = Me, R<sup>1</sup> = H; R = CN, R<sup>1</sup> = H; R = NH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, Ar, COR<sup>2</sup>,  
R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>OMe, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH, 4-methylfurazan-3-yl

Исходные 3-цианофуразаны **2** получают окислением амидоксима **4** оксидом свинца(IV) в уксусной кислоте<sup>15</sup> либо дегидратацией амидов фуразан-3-карбоновых кислот **5** хлорокисью фосфора ( $R = \text{NH}_2$ )<sup>18</sup> или фосфорным ангидридом ( $R = \text{Me}, \text{CN}$ )<sup>20</sup> (схема 2).

Схема 2

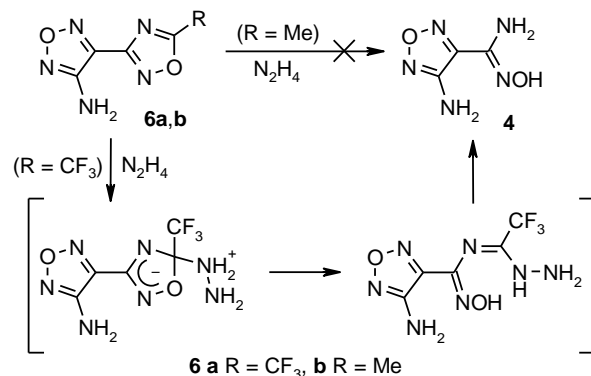


Высокая трудоемкость получения и выделения 4-амино-3-цианофуразана (**2a**),<sup>15</sup> а также ограниченная синтетическая доступность амидов 4-R-фуразан-3-карбоновых кислот **5** препятствуют использованию описанных выше реакций для синтеза больших количеств амидразонов фуразан-3-карбоновых кислот **1**, увеличению их библиотеки.

В настоящей работе нами предложен значительно более простой в исполнении метод получения широкого спектра амидразонов 4-замещенных фуразан-3-карбоновых кислот **1**. Синтез основан на восстановительном раскрытии 1,2,4-оксадиазольного цикла 4-R-3-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразанов в реакции с гидразином.

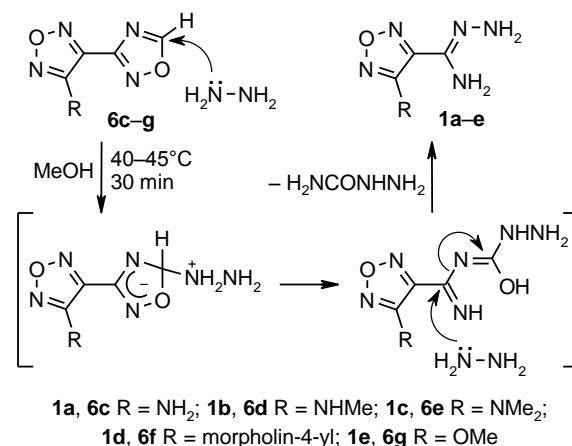
Одной из особенностей 1,2,4-оксадиазольного цикла, характеризующегося пониженной, по сравнению с другими пятичленными гетероциклическими системами, степенью ароматичности,<sup>26</sup> является легкость разрыва  $\pi$ -связи N–O,<sup>27</sup> что позволяет легко превращать этот цикл в другие гетероциклические системы.<sup>28</sup> В частности, показано, что раскрытие цикла при щелочном гидролизе 5-метил-1,2,4-оксадиазола приводит к получению ацетонитрила,<sup>29</sup> а при гидрировании 3,5-дизамещенных производных 1,2,4-оксадиазола были получены соответствующие амидины.<sup>30</sup> Восстановительный гидразинолиз ряда 3,5-замещенных производных 1,2,4-оксадиазола в результате перегруппировок ANRORC (Addition of the Nucleophile followed by Ring-Opening and Ring-Closure) приводит к индазолам, 1,2,4-триазолам, 1,2,4-триазинам и 1,2,3-триазолам.<sup>31–37</sup> Описана также реакция 5,5'-бис(трифторметил)-3,3'-ди(1,2,4-оксадиазола) со спиртовыми растворами щелочей, приводящая к образованию  $\sigma$ -аддуктов, которые гидролизуются в водных растворах с разрывом связи C–O до диаминоглиоксима.<sup>38</sup> Аналогично протекает раскрытие 1,2,4-оксадиазольного цикла 4-(5-трифторметил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (**6a**) при действии аммиака, гидразина или морфолина (схема 3).<sup>31</sup> Напротив, соответствующее 5-метильное производное **6b** инертно по отношению к гидразину. Также ранее нами было показано,<sup>39</sup> что обработка 3-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-4-нитрофуразана гидразином не затрагивает 1,2,4-оксадиазольный цикл, а приводит к замещению нитрогруппы на гидразин.

Схема 3



Для лучшего понимания влияния заместителя при атоме C-5 в 1,2,4-оксадиазолах на их реакционную способность по отношению к нуклеофилам мы решили изучить взаимодействие гидразингидрата с 4-R-3-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразанами **6c–g**, незамещенными по положению C-5 1,2,4-оксадиазольного цикла. Мы установили, что действие гидразингидрата на соединения **6c–g** приводит к восстановительному раскрытию 1,2,4-оксадиазольного цикла с образованием амидразонов 4-R-фуразан-3-карбоновой кислоты **1a–e**. Реакция протекает через образование  $\sigma$ -комплекса, стабилизированного за счет электроноакцепторного влияния фуразанового цикла, с последующим раскрытием 1,2,4-оксадиазольного цикла по связи N–O (схема 4).

Схема 4



При обработке фуразана **6c** водными растворами аммиака или метиламина в аналогичных условиях происходит его гидролиз до амидов 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты **7a,b** (схема 5).

Схема 5

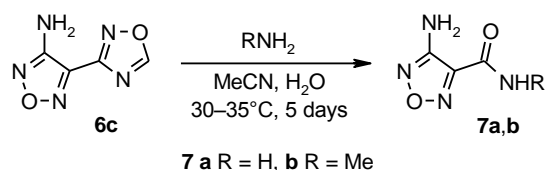
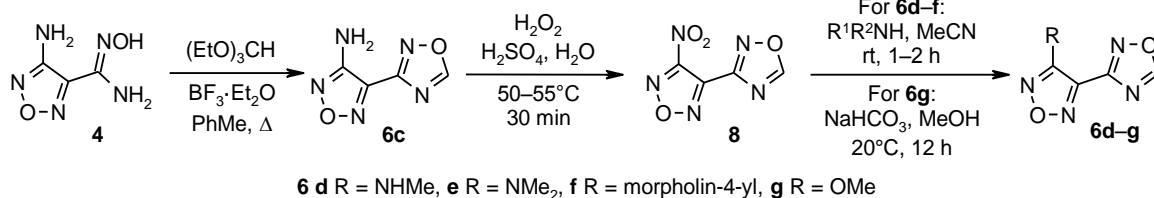


Схема 6



4-(1,2,4-Оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (**6c**) может быть синтезирован реакцией амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**) с триэтилортоформиатом в присутствии каталитических количеств  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (схема 6).<sup>40</sup> Мы показали, что проведение реакции в индифферентном к действию триэтилортоформиата органическом растворителе (бензол, толуол, 2-пропанол) позволяет существенно снизить необходимое для проведения синтеза мольное соотношение триэтилортоформиата по отношению к субстрату и довести его до почти стехиометрического. Синтез остальных фуразанов **6d–g** основан на реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитро-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразане (**8**), который мы синтезировали окислением фуразана **6c** смесью 33–36% водной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и концентрированной серной кислоты при повышенной температуре.

При проведении реакции нитрофуразана **8** с 1,2-диаминами (этилендиамином и пиперазином) мы получили продукты двойного нуклеофильного замещения **9a,b**. Их обработка гидразином приводит к соответствующим бисамидразонам **10a,b** (схема 7).

Схема 7

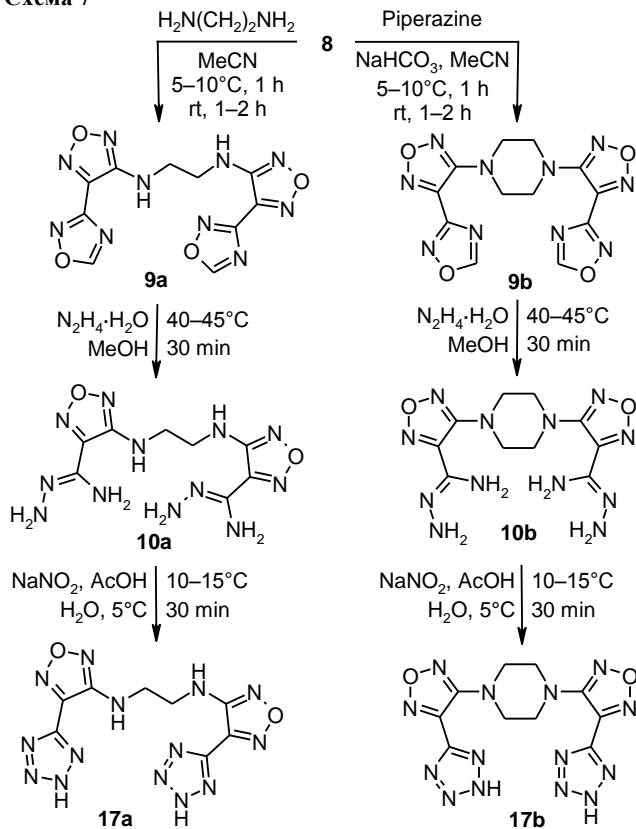
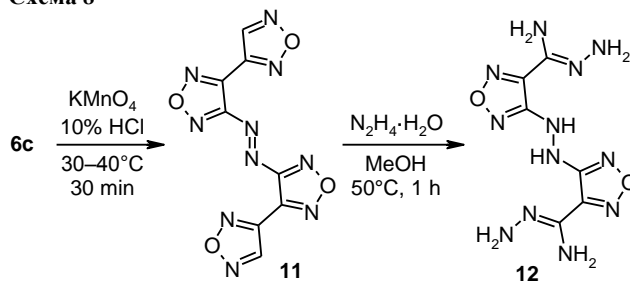


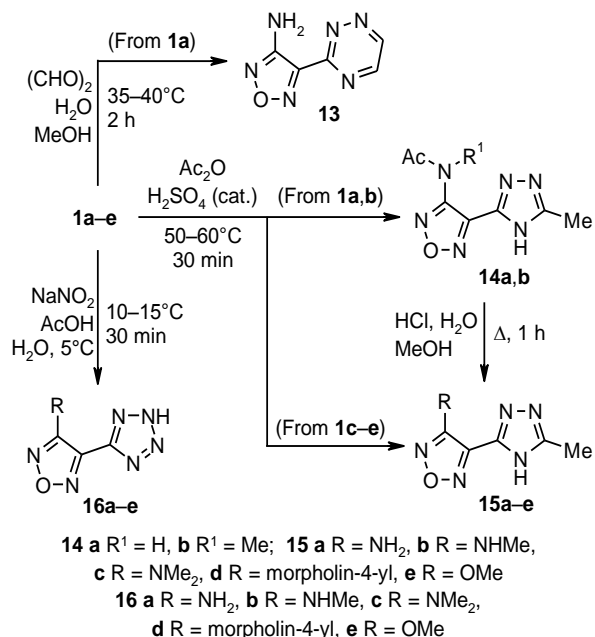
Схема 8



Окислением соединения **6c** перманганатом калия в кислой среде был получен диазен **11**, реакция которого с гидразином приводит не только к раскрытию 1,2,4-оксадиазольного цикла, но и к восстановлению азогруппы с образованием соединения **12** (схема 8).

Амидразоны фуразан-3-карбоновых кислот **1a–e** и **10a,b** могут быть использованы для синтеза гетероциклических соединений, содержащих в качестве заместителя 1,2,5-оксадиазольный цикл, например 1,2,4-триазолов и 1,2,4-триазинов, представляющих интерес как потенциальные биологически активные соединения, а также тетразолов в качестве энергоемких соединений. Так, конденсация амидразона **1a** с глиоксалем приводит к 1,2,4-триазину **13** (схемы 9); в свою очередь, в реакциях амидразонов **1a–e** и **10a,b** с уксусным ангидридом и с азотистой кислотой получены 1,2,4-триазолы **14a,b**, **15a–e** и тетразолы **16a–e**, **17a,b** (схемы 7, 9).

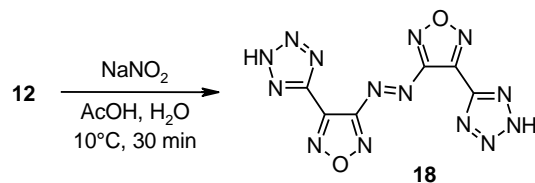
Схема 9



Поскольку тетразолы **16c,e** при комнатной температуре представляют собой вязкие масла, их выделение в кристаллическом виде осуществлялось превращением в аммониевые соли.

Действие азотистой кислоты на амидразон **12** сопровождается окислением фрагмента гидразина с образованием азобис(тетразолилфуразана) **18** (схема 10).

Схема 10



Строение полученных соединений подтверждено методами инструментального анализа. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и масс-спектры полученных соединений приведены в табл. 1–4, ИК спектры и данные элементного анализа приведены в экспериментальной части. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , в соединении **14b** метильные группы фрагмента  $\text{N}(\text{Me})\text{COMe}$  проявляются в виде двух пар сигналов с интегральными интенсивностями 2:1. Это, по-видимому, вызвано затрудненным вращением вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ , соединяющей фуразановый цикл и  $N$ -метилацетамидный заместитель за счет образования водородных связей между карбо-

нильным атомом кислорода и группой  $\text{NH}$  тетразольного цикла.

Таким образом, нами установлено, что реакция восстановительного раскрытия 1,2,4-оксадиазольного цикла незамещенных по атому  $\text{C}-5$  1,2,4-оксадиазольного цикла производных (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразанов гидразином может быть использована в качестве нового способа получения ряда амидразонов 4- $R$ -1,2,5-оксадиазол-3-карбоновых кислот и позволяет существенно расширить их библиотеку. Амидразоны 4- $R$ -1,2,5-оксадиазол-3-карбоновой кислоты могут быть использованы для синтеза различных гетероциклических соединений, включающих в качестве одного из заместителей 1,2,5-оксадиазольный цикл, например тетразолов, 1,2,4-триазолов, 1,2,4-диазинов, интересных как биологически активные, а также энергоёмкие соединения.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на ИК спектрометре ФСМ-1201 в таблетках  $\text{KBr}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{DMSO}-d_6$ , химические сдвиги определены относительно сигналов растворителя (2.51 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 40.0 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Perkin Elmer

Таблица 1. Спектральные характеристики амидразонов фуразан-3-карбоновых кислот **1a–e**, **10a,b**, **12**

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.			Масс-спектр, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
		1,2,5-оксадиазол (C-3; C-4)	$\text{C}(\text{NH}_2)\text{NNH}_2$	R	
<b>1a</b>	6.39 (2H, c, $\text{NH}_2$ ); 5.84 (2H, c, $\text{NH}_2$ ); 5.69 (2H, c, $\text{NH}_2$ )	155.1; 137.2	141.2	–	142 $[\text{M}]^+$ (100), 85 (73), 68 (22), 58 (20), 55 (14), 53 (22), 43 (24), 42 (16), 31 (17), 30 $[\text{NO}]^+$ (26), 29 (15)
<b>1b</b>	6.42 (1H, к, $J = 4.5$ , $\text{NH}$ ); 5.86 (2H, c, $\text{NH}_2$ ); 5.67 (2H, c, $\text{NH}_2$ ); 2.86 (3H, д, $J = 5.3$ , $\text{CH}_3$ )	156.4; 137.0	140.8	30.8	156 $[\text{M}]^+$ (34), 85 (100), 68 (36), 58 (27), 57 (14), 55 (24), 53 (49), 43 (36), 42 (67), 41 (19), 40 (21), 31 (44), 30 $[\text{NO}]^+$ (76), 29 (36)
<b>1c</b>	5.88 (2H, уш. c, $\text{NH}_2$ ); 5.39 (2H, уш. c, $\text{NH}_2$ ); 2.90 (6H, c, $2\text{CH}_3$ )	159.3; 135.2	144.3	40.9	170 $[\text{M}]^+$ (67), 154 (16), 127 (36), 110 (12), 85 (18), 83 (11), 71 (16), 70 (27), 69 (50), 67 (53), 58 (30), 57 (25), 56 (47), 55 (25), 54 (17), 53 (23), 44 (76), 43 (36), 42 $[\text{NCO}]^+$ (100), 41 (24), 32 (88), 31 (36), 30 $[\text{NO}]^+$ (64), 29 (56)
<b>1d</b>	5.81(2H, уш. c, $\text{NH}_2$ ); 5.52 (2H, уш. c, $\text{NH}_2$ ); 3.73–3.67 (4H, м, $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ); 3.34–3.28 (4H, м, $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ )	158.8; 135.0	144.6	65.8; 49.2	212 $[\text{M}]^+$ (25), 197 (16), 196 $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$ (57), 181 (16), 179 (11), 140 (16), 127 (36), 111 (16), 110 (26), 97 (17), 86 $[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}]^+$ (79), 85 (21), 84 (19), 70 (32), 69 (27), 68 (20), 67 (28), 66 (24), 58 (42), 57 (32), 56 (54), 55 (57), 54 (60), 53 (29), 52 (12), 45 (70), 44 (35), 43 (72), 42 (90), 41 (66), 40 (36), 39 (15), 31 (63), 30 $[\text{NO}]^+$ (100), 29 (100)
<b>1e</b>	5.74 (2H, c, $\text{NH}_2$ ); 5.66 (2H, c, $\text{NH}_2$ ); 4.03 (3H, c, $\text{OCH}_3$ )	164.1; 133.9	142.5	59.7	157 $[\text{M}]^+$ (54), 84 (14), 69 (12), 67 (13), 58 (72), 57 (30), 56 (15), 55 (25), 54 (32), 53 (33), 44 (49), 43 (38), 42 (34), 41 (22), 40 (18), 31 (70), 30 $[\text{NO}]^+$ (100), 29 (68)
<b>10a</b>	6.70 (2H, c, $2\text{NH}$ ); 5.89 (4H, c, $2\text{NH}_2$ ); 5.66 (4H, c, $2\text{NH}_2$ ); 3.46 (4H, c, $2\text{CH}_2$ )	155.6; 137.0	140.8	43.0	310 $[\text{M}]^+$ (22), 155 $[\text{M}/2]^+$ (100), 138 (12), 85 (26), 68 (11), 58 (11), 43 (18), 42 (12), 31 (15), 30 $[\text{NO}]^+$ (19), 29 (10)
<b>10b</b>	5.82 (4H, c, $2\text{NH}_2$ ); 5.57 (4H, c, $2\text{NH}_2$ ); 3.45 (8H, c, $4\text{CH}_2$ )	158.7; 134.9	144.6	48.2	336 $[\text{M}]^+$ (9), 321 $[\text{M}-\text{NH}]^+$ (28), 320 (16), 181 (38), 179 (13), 169 (12), 155 (100), 110 (14), 85 (28), 84 (19), 81 (17), 70 (14), 69 (24), 68 (21), 67 (21), 58 (30), 57 (22), 56 (42), 55 (32), 54 (33), 53 (18), 44 (22), 43 (29), 42 (54), 41 (26), 31 (26), 30 $[\text{NO}]^+$ (43), 29 (23)
<b>12</b>	8.52 (2H, c, $2\text{NH}$ ); 5.98 (8H, c, $4\text{NH}_2$ )	156.2; 136.2	141.3	–	282 $[\text{M}]^+$ (34), 128 (25), 111 (11), 101 (12), 85 (67), 84 (22), 68 (39), 67 (38), 66 (11), 58 (46), 57 (27), 56 (16), 43 (100), 42 (37), 30 $[\text{NO}]^+$ (19)

Таблица 2. Спектральные характеристики 3-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фурананов **6a–g**, **8**, **9a,b**, **11**

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)			Масс-спектр, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
		1,2,5-оксадиазол (C-3; C-4)	1,2,4-оксадиазол (C-3'; C-5')	R	
<b>6a</b>	6.57 (2H, c, NH <sub>2</sub> )	155.9; 136.7	160.2; 166.0 (к, $J=44$ )	116.0 (к, $J=273$ )	221 [M] <sup>+</sup> (100), 202 [M-F] <sup>+</sup> (19), 191 [M-NO] <sup>+</sup> (21), 164 (22), 69 (62), 58 (61), 53 (23), 30 [NO] <sup>+</sup> (54)
<b>6b</b>	6.44 (2H, c, NH <sub>2</sub> ); 2.74 (3H, c, CH <sub>3</sub> )	155.8; 137.4	179.0; 159.4	12.4	167 [M] <sup>+</sup> (19), 110 (14), 43 [NHCO] <sup>+</sup> (100), 42 (14), 32 (19), 30 [NO] <sup>+</sup> (21)
<b>6c</b>	10.00 (1H, c, H-5'); 6.50 (2H, c, NH <sub>2</sub> )	158.6; 137.4	168.7; 156.0	–	153 [M] <sup>+</sup> (100), 123 [M-NO] <sup>+</sup> (23), 96 (94), 69 (20), 58 (91), 54 (13), 53 (28), 42 (15), 30 [NO] <sup>+</sup> (55), 29 [CHO] <sup>+</sup> (41)
<b>6d</b>	10.01 (1H, c, H-5'); 6.41 (1H, кв, $J=4.0$ , NH); 2.91 (3H, д, $J=5.0$ , CH <sub>3</sub> )	158.5; 136.7	168.7; 157.0	31.3	167 [M] <sup>+</sup> (100), 138 (20), 96 (45), 82 (40), 72 (91), 68 (15), 55 (16), 53 (40), 42 (99), 30 [NO] <sup>+</sup> (59), 29 (36)
<b>6e</b>	9.95 (1H, c, H-5'); 2.91 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> )	158.8; 137.6	168.7; 159.5	41.1	181 [M] <sup>+</sup> (22), 152 (18), 110 (17), 86 (19), 82 (25), 69 (30), 67 (32), 56 (65), 43 (18), 42 (58), 30 [NO] <sup>+</sup> (100), 29 (67)
<b>6f</b>	10.00 (1H, c, H-5'); 3.77–3.71 (4H, м, CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ); 3.33–3.27 (4H, м, CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> )	158.6; 138.8	169.0 (CH); 159.4	66.7; 49.4	223 [M] <sup>+</sup> (100), 192 (44), 180 (53), 166 (10), 138 (23), 135 (24), 108 (11), 107 (16), 86 [O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>+</sup> (26), 72 (11), 70 (22), 69 (13), 68 (11), 66 (14), 56 (57), 55 (41), 54 (53), 53 (20), 45 (46), 43 (28), 42 (38), 41 (27), 40 (21), 30 [NO] <sup>+</sup> (58), 29 (48)
<b>6g</b>	9.98 (1H, c, H-5'); 4.19 (3H, c, OCH <sub>3</sub> )	164.7; 137.7	168.9; 157.6	60.6	168 [M] <sup>+</sup> (5), 83 (19), 82 (20), 54 (18), 43 (60), 38 (12), 30 [NO] <sup>+</sup> (100), 29 (44)
<b>8</b>	10.08 (1H, c, H-5')	160.0; 141.1	169.2; 156.5	–	183 [M] <sup>+</sup> (1), 77 (22), 46 (100), 38 (13), 30 [NO] <sup>+</sup> (99)
<b>9a</b>	9.99 (2H, c, H-5',5''); 6.56 (2H, c, 2NH); 3.60 (4H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	158.5; 137.0	168.7; 156.4	43.1	332 [M] <sup>+</sup> (0.2), 179 (14), 167 (13), 166 [M/2] <sup>+</sup> (47), 136 (13), 123 (11), 96 (14), 69 (19), 55 (29), 54 (4), 53 (16), 43 (43), 42 (32), 41 (36), 40 (10), 30 [NO] <sup>+</sup> (100)
<b>9b</b>	10.00 (2H, c, H-5',5''); 3.48 (8H, c, 4CH <sub>2</sub> )	159.2; 139.0	168.9; 158.6	48.3	358 [M] <sup>+</sup> (31), 221 (68), 192 (62), 180 (21), 110 (31), 96 (20), 81 (35), 70 (23), 69 (37), 68 (35), 56 (88), 55 (53), 54 (67), 53 (28), 43 (32), 42 (78), 41(42), 40 (28), 30 [NO] <sup>+</sup> (100), 29 (55)
<b>11</b>	10.04 (2H, c, H-5',5'')	169.2; 141.5	162.3; 157.4	–	302 [M] <sup>+</sup> (2), 165 [M/2+N] <sup>+</sup> (14), 77 (7), 30 [NO] <sup>+</sup> (100), 29 (19)

Таблица 3. Спектральные характеристики 3-(5-метил-1,2,4-триазол-3-ил)фурананов **14a,b**, **15a–e**

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.				Масс-спектр, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
		1,2,5-оксадиазол (C-3; C-4)	1,2,4-триазол (C-3'; C-5')	CH <sub>3</sub>	R	
<b>14a</b>	14.41 (1H, c, NH); 10.32 (1H, c, NH); 2.48 (3H, c, 5'-CH <sub>3</sub> ); 2.19 (3H, c, COCH <sub>3</sub> )	150.4; 143.0	155.0; 149.7	12.0	168.9 (C=O); 208 [M] <sup>+</sup> (5), 193 (12), 166 (22), 109 (75), 43 (23.8) (COCH <sub>3</sub> )	[CH <sub>3</sub> CO] <sup>+</sup> (100), 42 (46), 32 (26), 30 (20), 29 (11)
<b>14b</b>	14.39 (1H, уш. c, NH); 3.35 (1H, c) и 3.17 (2H, уш. c, NCH <sub>3</sub> ); 2.46 (3H, c, 5'-CH <sub>3</sub> ); 2.19 (1H, уш. c) и 1.84 (2H, уш. c, COCH <sub>3</sub> )	155.3; 145.9	155.1; 149.9	12.0	169.5 (C=O); 222 [M] <sup>+</sup> (3), 180 [M-CH <sub>2</sub> CO] <sup>+</sup> (21), 109 (59), 35.4 (NCH <sub>3</sub> ); 43 [CH <sub>3</sub> CO] <sup>+</sup> (100), 42 (37), 30 (19) 22.2 (COCH <sub>3</sub> )	
<b>15a</b>	14.30 (1H, уш. c, NH); 6.32 (2H, уш. c, NH <sub>2</sub> ); 2.47 (3H, c, CH <sub>3</sub> )	155.7; 139.9	155.1; 151.2	12.0	–	166 [M] <sup>+</sup> (12), 109 (100), 95 (17), 69 (17), 56 (13), 53 (20), 42 (64), 41 (10), 40 (10), 30 (43), 29 (20)
<b>15b</b>	14.34 (1H, c, NH триазол); 6.30 (1H, к, $J=3.5$ , NHCH <sub>3</sub> ); 2.93 (3H, д, $J=5.0$ , NHCH <sub>3</sub> ); 2.47 (3H, c, 5'-CH <sub>3</sub> )	157.0; 139.4	155.0; 151.4	12.0	31.2	180 [M] <sup>+</sup> (25), 110 (10), 109 (100), 56 (15), 55 (13), 53 (21), 42 (76), 30 (37), 29 (17)
<b>15c</b>	14.24 (1H, уш. c, NH); 2.87 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2.46 (3H, c, 5'-CH <sub>3</sub> )	159.7; 141.6	154.8; 151.0	12.0	41.1	194 [M] <sup>+</sup> (36), 151 (79), 125 (13), 121 (77), 109 (27), 69 (36), 67 (22), 56 (69), 55 (18), 54 (11), 53 (17), 52 (14), 44 (100), 43 (22), 42 (94), 41 (18), 40 (19), 30 (54), 29 (59)
<b>15d</b>	14.31 (1H, c, NH); 3.77–3.68 (4H, м, CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ); 3.37–3.27 (4H, м, CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ); 2.45 (3H, м, CH <sub>3</sub> )	159.3; 142.2	154.9; 150.9	12.0	65.7; 49.2	236 [M] <sup>+</sup> (4), 218 (21), 151 (22), 148 (22), 121 (47), 109 (30), 86 [N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> (23), 69 (10), 68 (19), 67 (10), 56 (65), 55 (38), 54 (43), 53 (18), 52 (17), 45 (42), 44 (14), 43 (35), 42 (100), 41 (49), 40 (35), 39 (11), 30 (91), 29 (86)
<b>15e</b>	14.27 (1H, c, NH); 4.13 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.45 (3H, c, 5'-CH <sub>3</sub> )	164.6; 140.5	155.0; 149.9	11.9	60.1	181 [M] <sup>+</sup> (13), 180 [M-H] <sup>+</sup> (53), 125 (14), 121 (25), 109 (16), 82 (16), 56 (56), 43 (40), 42 (58), 32 (46), 30 (100), 29 (53)

Таблица 4. Спектральные характеристики 3-(тетразол-5-ил)фуразанов **16a–e**, **17a,b**

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.			Масс-спектр, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
		1,2,5-оксадиазол (C-3; C-4)	тетразол (C-5')	R	
<b>16a</b>	10.00 (1H, уш. с, NH); 6.60 (2H, с, NH <sub>2</sub> )	155.2; 136.3	147.7	–	153 [M] <sup>+</sup> (11), 125 [M–N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (7), 96 [M–2N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (36), 58 (17), 54 (21), 53 (70), 44 (35), 43 (30), 40 (23), 39 (24), 38 (25), 30 [NO] <sup>+</sup> (100), 29 (48)
<b>16b</b>	7.51 (1H, уш. с, NH); 6.57 (1H, уш. с, NH); 2.94 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	156.9; 136.1	147.7	31.3	167 [M] <sup>+</sup> (16), 96 (27), 82 (10), 72 (29), 68 (18), 67 (22), 55 (19), 53 (67), 52 (12), 44 (28), 43 (16), 42 (100), 41 (21), 40 (18), 39 (18), 38 (22), 30 (92), 29 (50)
<b>16c*</b>	7.21 (4H, уш. с, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 2.81 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )	159.9; 142.6	150.2	40.9	181 [M] <sup>+</sup> (26), 152 [M–N <sub>2</sub> –H] <sup>+</sup> (16), 86 (17), 82 (48), 69 (34), 67 (47), 56 (46), 55 (18), 54 (11), 53 (25), 52 (18), 44 (47), 43 (39), 42 (100), 41 (24), 40 (22), 39 (14), 38 (15), 30 (98), 29 (63)
<b>16d</b>	17.00 (1H, уш. с, NH); 3.75–3.69 (4H, м, CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ); 3.36–3.29 (4H, м, CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> )	160.3; 142.6	159.3	65.7; 49.3	223 [M] <sup>+</sup> (1), 155 [M–CHN <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (10), 125 (12), 96 (34), 86 [N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> (28), 85 (19), 70 (20), 69 (13), 67 (14), 66 (26), 57 (16), 56 (78), 55 (56), 54 (59), 45 (81), 44 (71), 42 (86), 41 (51), 40 (51), 39 (14), 30 (100)
<b>16e*</b>	6.80 (4H, уш. с, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 4.12 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	164.7; 138.7	141.0	59.9	168 [M] <sup>+</sup> (1), 167 (6), 140 [M–N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (16), 67 (11), 55 (19), 54 (27), 53 (13), 45 (20), 44 (17), 43 (42), 42 (18), 39 (11), 38 (24), 36 (30), 30 (100), 29 (58)
<b>17a</b>	6.76 (2H, с, 2NH); 5.85 (6H, с, 2CH <sub>2</sub> , 2NH)	156.2; 136.3	147.7	43.2	179 [M/2+CH] <sup>+</sup> (42), 167 [M/2+H] <sup>+</sup> (27), 166 [M/2] <sup>+</sup> (100), 123 (19), 96 (21), 84 (20), 69 [CN <sub>4</sub> H] <sup>+</sup> (30), 55 (25), 53 (27), 44 (27), 43 (29), 42 (22), 30 [NO] <sup>+</sup> (60), 29 (22), 28 [N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (43)
<b>17b</b>	5.35 (2H, уш. с, 2NH); 3.56 (8H, с, 4CH <sub>2</sub> )	159.0; 138.6	148.1	48.2	192 [M/2+CH] <sup>+</sup> (54), 180 (14), 179 [M/2] <sup>+</sup> (15), 166 (31), 69 (24), 68 (12), 67 (36), 56 (39), 55 (50), 53 (20), 52 (17), 44 (91), 43 (40), 42 (93), 41 (38), 40 (14), 30 [NO] <sup>+</sup> (100), 29 (54)

\* Спектры зарегистрированы для аммониевой соли данного соединения.

2400. Температуры плавления определены на столике Кофлера. Амидоксим 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**)<sup>41</sup> и 4-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (**6b**)<sup>39</sup> синтезированы по литературным методикам.

Внимание! Многие из соединений, описываемых в данной статье, являются потенциально взрывоопасными. Особую осторожность следует соблюдать при синтезе содержащих эксплозифорные группы производных фуразана, в частности соединений **8**, **11**, **16a**, **18**. Хотя у нас не было проблем с синтезом этих соединений, соответствующие защитные меры должны быть приняты.

**Амидразон 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (1a)**. В 1 л MeOH растворяют 200.0 г (1.30 моль) 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (**6c**), смесь нагревают до 40–45 °С и при этой температуре добавляют 12.6 мл (0.26 моль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. После окончания тепловыделения смесь перемешивают при 40–45 °С в течение 30 мин, упаривают в вакууме до 1/3 объема, добавляют 50 мл горячей воды, нагревают до кипения и после охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают выпавший осадок. Выход 15.5 г (84%), белые игольчатые кристаллы, т. пл. 170–171 °С (т. пл. 171 °С<sup>18</sup>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3470, 3415, 3354, 3333, 2918, 2849, 1660, 1611, 1555, 1466, 1440, 1405, 1323, 1194, 1144, 1049, 992, 871, 841, 787, 754, 721, 574, 419.

**Амидразоны 4-замещенных фуразан-3-карбоновых кислот 1b–e**. К нагретому до 50–60 °С раствору 0.10 моль 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана **6d–g** в 50 мл MeOH по каплям добавляют 10.7 мл (0.22 моль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. После окончания тепловыделения смесь перемешивают при 40–45 °С в течение 30 мин, затем разбавляют в 2 раза водой и отгоняют в вакууме большую часть метанола до начала кристаллизации

продукта. Смесь охлаждают до 10–15 °С, выпавший осадок отфильтровывают.

**Амидразон 4-(метиламино)фуразан-3-карбоновой кислоты (1b)**. Выход 11.5 г (73%), очень мелкие светлорубежевые иглы, т. пл. 126–127 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3402, 3377, 3322, 3226, 2949, 2915, 2814, 1659, 1632, 1614, 1579, 1557, 1417, 1330, 1295, 1147, 1032, 1000, 875, 864, 792, 563, 482, 425, 403. Найдено, %: C 30.54; H 5.32; N 53.96. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: C 30.77; H 5.16; N 53.82.

**Амидразон 4-(N,N-диметиламино)фуразан-3-карбоновой кислоты (1c)**. Выход 13.3 г (78%), светлорубежевые мелкие иглы, т. пл. 149–151 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3382, 3323, 3166, 2956, 2872, 2799, 1658, 1605, 1575, 1536, 1448, 1427, 1405, 1328, 1212, 1154, 1061, 1012, 905, 785, 639, 600, 561, 520, 420. Найдено, %: C 35.41; H 6.03; N 49.24. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: C 35.29; H 5.92; N 49.38.

**Амидразон 4-(морфолино)фуразан-3-карбоновой кислоты (1d)**. Выход 17.4 г (82%), бесцветные кристаллы неправильной формы, т. пл. 136–137 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3438, 3359, 2999, 2960, 2931, 2877, 2849, 1647, 1547, 1509, 1448, 1314, 1269, 1223, 1192, 1120, 1075, 1029, 995, 925, 846, 770, 704, 572, 557. Найдено, %: C 39.41; H 6.01; N 39.76. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 39.62; H 5.70; N 39.60.

**Амидразон 4-метоксифуразан-3-карбоновой кислоты (1e)**. Выход 11.1 г (71%), светло-желтые пластины неправильной формы, т. пл. 111–112 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3410, 3394, 3219, 2999, 2944, 2920, 1652, 1570, 1538, 1437, 1372, 1211, 1174, 1043, 983, 920, 874, 785, 701, 659, 579, 431. Найдено, %: C 30.34; H 4.56; N 44.72. C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 30.58; H 4.49; N 44.57.

**4-(1,2,4-Оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (6с)** получают по модифицированной литературной методике.<sup>40</sup> К раствору 163 г (1.1 моль)  $\text{HC}(\text{OEt})_3$  в 300 мл PhMe при перемешивании добавляют 143 г (1.0 моль) амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**). К смеси приливают 1 мл (7.9 ммоль)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и медленно при интенсивном перемешивании нагревают до начала кипения. При перемешивании отгоняют около 150 мл азеотропной смеси  $\text{EtOH}-\text{PhMe}$ . Остаток охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-PrOH. Выход 138 г (90%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 126–127 °С (т. пл. 126–127 °С<sup>40</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3438, 3057, 2971, 2918, 2743, 2682, 1636, 1603, 1483, 1470, 1429, 1417, 1320, 1223, 1170, 1092, 1078, 1056, 1011, 997, 860, 704, 626, 611.

**Синтез 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразанов 6d–f.** К раствору 18.3 г (0.10 моль) 3-нитро-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана (**8**) в 100 мл MeCN при интенсивном перемешивании и охлаждении до 5–10 °С по каплям добавляют 18.5 мл (0.21 моль) морфолина (для соединения **6f**) или 0.21 моль  $\text{MeNH}_2$  или  $\text{Me}_2\text{NH}$  (в виде коммерчески доступных 27–33% водных растворов). После добавления амина смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1–2 ч, затем в вакууме отгоняют растворитель при температуре не выше 40–45 °С, остаток обрабатывают холодной водой. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ , 1:1.

**N-Метил-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (6d).** Выход 10.5 г (63%), светло-бежевые дендриты, т. пл. 206–207 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3432, 3410, 3371, 3312, 3075, 2957, 1659, 1634, 1570, 1547, 1417, 1331, 1217, 1185, 1028, 1010, 942, 866, 819, 573, 462, 436. Найдено, %: С 35.78; Н 3.27; N 42.03.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 35.93; Н 3.02; N 41.90.

**N,N-Диметил-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (6e).** Выход 12.5 г (69%), светло-желтая подвижная жидкость,  $n_D^{25}$  1.514. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3127, 2965, 2924, 2884, 2811, 1596, 1570, 1526, 1453, 1426, 1343, 1282, 1213, 1111, 1061, 1015, 963, 894, 874, 823, 764, 614, 570, 457. Найдено, %: С 39.64; Н 3.99; N 38.78.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 39.78; Н 3.89; N 38.66.

**4-[4-(1,2,4-Оксадиазол-3-ил)фуразан-3-ил]морфолин (6f).** Выход 18.7 г (84%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 135–136 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3123, 3035, 2983, 2913, 2870, 2849, 1593, 1535, 1524, 1449, 1439, 1283, 1266, 1139, 1112, 1088, 1050, 1016, 966, 895, 842, 770, 723, 696, 613, 556, 411. Найдено, %: С 42.87; Н 4.20; N 31.14.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 43.05; Н 4.06; N 31.38.

**3-Метокси-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан (6g).** К раствору 18.3 г (0.1 моль) 3-нитро-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана (**8**) в 75 мл MeOH добавляют 15.1 г (1.8 моль)  $\text{NaHCO}_3$ . Реакционную смесь перемешивают при 20 °С в течение 12 ч, затем смесь фильтруют и упаривают в вакууме до 1/3 объема. Остаток разбавляют 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , выпавший осадок отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из смеси  $\text{MeOH}-$

$\text{H}_2\text{O}$ , 1:1. Выход 11.4 г (68%), мелкие белые иглы, т. пл. 103–104 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3122, 3036, 2954, 2919, 1621, 1566, 1521, 1450, 1415, 1349, 1272, 1200, 1127, 1094, 1030, 1016, 982, 958, 893, 868, 767, 705, 616, 434. Найдено, %: С 35.59; Н 2.25; N 33.48.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 35.72; Н 2.40; N 33.33.

**Синтез 4-(5-трифторметил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (6a) и его реакция с гидразином.** К 25 мл PhMe при перемешивании присыпают 2.0 г (0.014 моль) амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**), добавляют 8.8 г (0.042 моль)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 10 мл MeOH, добавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок соединения **6a** отфильтровывают. Выход 2.23 г (72%), бесцветные пластинки, т. пл. 126–127 °С (MeOH) (т. пл. 126–128 °С (2-PrOH)<sup>40</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3469, 3339, 1628, 1612, 1554, 1463, 1335, 1216, 1177, 997, 967, 930, 775, 762, 575, 530.

К нагретому до 50 °С раствору 2.0 г (9 ммоль) соединения **6a** в 10 мл MeOH добавляют 0.5 мл (10 ммоль)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивают при 40–45 °С в течение 30 мин, затем разбавляют в 2 раза водой и отгоняют в вакууме метанол до начала кристаллизации продукта. Смесь охлаждают до 10–15 °С, выпавший осадок отфильтровывают. ИК спектр полученного соединения идентичен спектру амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**). Выход 0.84 г (65%), бежевые иглы, т. пл. 190–191 °С.

**Реакция соединения 6b с гидразином.** К 20 мл MeOH добавляют 1.67 г (0.01 моль) соединения **6b** и 2.9 мл (0.06 моль)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч, охлаждают до комнатной температуры и упаривают досуха в вакууме. Остаток обрабатывают 5 мл воды, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH. ИК спектр полученного соединения идентичен спектру исходного соединения **6b**. Выход 1.52 г (91%), т. пл. 162–163 °С.

**Амид и N-метиламид 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты 7a,b.** В 50 мл MeCN растворяют 4.5 г (0.03 моль) соединения **6с**, к полученному раствору добавляют 10 мл 25% водного раствора соответствующего амина. Колбу герметично закрывают, помещают в термостат и оставляют при 30–35 °С на 5 сут. Затем содержимое колбы упаривают в вакууме до 1/4 первоначального объема, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Амид 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (7a).** Выход 2.07 г (54%), светло-коричневый аморфный порошок, т. пл. 190–191 °С (т. пл. 190–191 °С<sup>42</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.89 (1H, с) и 9.68 (1H, с, CONH<sub>2</sub>); 6.83 (2H, с, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 160.4; 159.5; 140.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ ): 128 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (10), 71 (13), 55 (15), 54 (28), 53 (34), 44 (100), 43 (22), 42 (15), 30 [ $\text{NO}$ ]<sup>+</sup> (80), 28 (52).

**N-Метиламид 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (7b).** Выход 2.94 г (69%), белые прямоугольные

пластинки, т. пл. 200–202 °С (т. пл. 202 °С<sup>43</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 8.96 (1H, д, J = 3.5, NH); 6.34 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 2.79 (3H, д, J = 4.5, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 158.8; 156.5; 140.9; 26.2.

**3-Нитро-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан (8).** К окислительной смеси, приготовленной из 150 мл (1.59 моль) 36% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 170 мл 94–96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, порциями по 10–15 г при интенсивном перемешивании добавляют 76.5 г (0.50 моль) аминофуразана **6с**, поддерживая температуру реакционной смеси 50–60 °С. По окончании экзотермической реакции смесь перемешивают при температуре 50–55 °С еще 30 мин, охлаждают до комнатной температуры и добавляют 400 мл H<sub>2</sub>O. Продукт экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 100 мл), органический экстракт промывают H<sub>2</sub>O (2 × 100 мл), упаривают в вакууме, твердый остаток перекристаллизовывают из MeOH, а затем из CCl<sub>4</sub>. Выход 76.9 г (84%), белые округлые кристаллы, т. пл. 54–55 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3430, 3138, 1609, 1564, 1539, 1505, 1422, 1408, 1307, 1270, 1116, 1035, 965, 910, 883, 823, 773, 742, 616, 586, 475, 418, 404. Найдено, %: С 26.37; Н 0.67; N 38.16. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 26.24; Н 0.55; N 38.25.

**N,N'-Бис[4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-ил]этан-1,2-диамин (9a).** К раствору 18.3 г (0.10 моль) нитрофуразана **8** в 100 мл MeCN при интенсивном перемешивании и охлаждении до 5–10 °С в течение 1 ч по каплям добавляют раствор 6.5 г (0.11 моль) этилендиамина в 30 мл MeCN. По окончании добавления смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1–2 ч, подкисляют AcOH до pH 6, растворитель отгоняют в вакууме, остаток перемешивают с 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси MeOH–AcOH, 1:1. Выход 10.6 г (64%), светло-серый мелкокристаллический порошок, т. пл. 235–236 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3383, 3107, 3036, 2991, 2945, 1624, 1586, 1524, 1499, 1454, 1330, 1284, 1229, 1139, 1096, 1020, 963, 901, 872, 765, 714, 612, 584, 575, 522, 421. Найдено, %: С 36.43; Н 2.66; N 42.02. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 36.15; Н 2.43; N 42.16.

**N,N'-Бис[4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-ил]-пиперазин (9b).** К раствору 18.3 г (0.10 моль) нитрофуразана **8** в 100 мл MeCN добавляют 10.0 г (0.12 моль) NaHCO<sub>3</sub> и затем при интенсивном перемешивании и охлаждении до 5–10 °С в течение 1 ч по каплям добавляют раствор 10.7 г (0.05 моль) гексагидрата пиперазина в 30 мл MeCN. По окончании добавления смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1–2 ч, затем подкисляют AcOH до pH 6. Смесь разбавляют 100 мл H<sub>2</sub>O и отгоняют в вакууме около 50 мл MeCN. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из AcOH. Выход 14.1 г (79%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 235–236 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3118, 3037, 2973, 2918, 2888, 2855, 1590, 1541, 1525, 1445, 1437, 1390, 1282, 1262, 1143, 1098, 1044, 1014, 965, 894, 767, 697, 613, 562, 444. Найдено, %: С 40.02; Н 2.94; N 38.95. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 40.23; Н 2.81; N 39.09.

**Амидразон 4,4'-(этан-1,2-диимино)бис(фуразан-3-карбоновой кислоты) (10a).** К нагретому до 50–60 °С раствору 3.3 г (10 ммоль) соединения **9a** в 25 мл MeOH по каплям добавляют 2.1 мл (44 ммоль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. После окончания тепловыделения реакционную смесь перемешивают при 40–45 °С в течение 30 мин, затем разбавляют в 2 раза водой и отгоняют в вакууме метанол до начала кристаллизации продукта. Смесь охлаждают до 10–15 °С, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 2.1 г (68%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 223–224 °С (с разл., MeOH). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3403, 3362, 3230, 3141, 2933, 1643, 1599, 1557, 1452, 1331, 1316, 1241, 1201, 1141, 1038, 890, 865, 789, 754, 733, 695, 647, 586, 563, 512, 429, 417. Найдено, %: С 31.14; Н 4.69; N 53.88. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 30.97; Н 4.55; N 54.17.

**Амидразон 4,4'-(пиперазин-1,4-дил)бис(фуразан-3-карбоновой кислоты) (10b).** К нагретой до 50–60 °С суспензии 3.6 г (10 ммоль) соединения **9b** в 50 мл MeOH по каплям добавляют 2.1 мл (44 ммоль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. После окончания тепловыделения реакционную смесь перемешивают при 40–45 °С в течение 30 мин, затем разбавляют в 2 раза водой и отфильтровывают выпавший продукт. Выход 2.9 г (87%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 221–222 °С (MeOH). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3377, 3298, 3239, 3192, 3001, 2973, 2915, 2868, 1666, 1509, 1448, 1439, 1384, 1275, 1269, 1180, 1145, 1006, 927, 892, 865, 781, 718, 485, 440. Найдено, %: С 35.38; Н 4.98; N 49.64. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 35.71; Н 4.80; N 49.98.

**Бис[4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-ил]диазен (11).** К 40 мл 10% водного раствора HCl добавляют 3.06 г (0.02 моль) аминофуразана **6с**. Смесь нагревают до 30 °С и при этой температуре порциями добавляют 3.16 г (0.02 моль) KMnO<sub>4</sub>. Смесь перемешивают при 30–40 °С в течение 30 мин, избыток KMnO<sub>4</sub> разлагают добавлением щавелевой кислоты. Охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок продукта отфильтровывают и перекристаллизовывают из AcOH. Выход 2.46 г (82%), мелкие желтые кристаллы, т. пл. 127–128 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3125, 3046, 2920, 2851, 1530, 1495, 1428, 1341, 1268, 1127, 1092, 1024, 965, 904, 697, 614, 596, 490, 413. Найдено, %: С 31.64; Н 0.80; N 46.53. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 31.80; Н 0.67; N 46.35.

**Амидразон 4,4'-(гидразин-1,2-дил)бис(фуразан-3-карбоновой кислоты) (12).** К раствору 4.9 мл (0.10 моль) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в 40 мл MeOH при температуре 10–15 °С порциями по 0.5 г добавляют 6.00 г (0.02 моль) азосоединения **11**. По окончании выделения газа реакционную смесь нагревают до 50 °С и перемешивают при этой температуре в течение 1 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O и перекристаллизовывают из смеси ДМФА–2-PrOH, 1:1. Выход 4.62 г (82%), светло-серые сростки мелких кристаллов, т. пл. 273–274 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3431, 3370, 2922, 1636, 1541, 1385, 1310, 1177, 1020, 921, 873, 799, 714, 572. Найдено, %: С 25.34; Н 3.70; N 59.38. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 25.54; Н 3.57; N 59.56.



**4-Амино-3-(1,2,4-триазин-3-ил)фуразан (13).** К 7 мл H<sub>2</sub>O добавляют 3.0 г (46 ммоль) 40% водного раствора глиоксала. Если полученный раствор имеет pH <6, его нейтрализуют до pH 6 добавлением кристаллического K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученную смесь разбавляют 10 мл MeOH. В полученный раствор добавляют 2.0 г (14 ммоль) амидразона 3-аминофуразан-4-карбоновой кислоты (**1a**). Смесь перемешивают при 35–40 °С в течение 2 ч, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси AcOH–2-PrOH, 1:1. Выход 1.6 г (71%), светло-желтый аморфный порошок, т. пл. 196–197 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3413, 3307, 3243, 3188, 3102, 3037, 2920, 2853, 1756, 1642, 1620, 1534, 1404, 1337, 1131, 1090, 1059, 1003, 970, 881, 865, 770, 724, 566, 510, 402. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 9.57 (1H, с) и 9.07 (1H, с, H-5',6'); 6.71 (2H, с, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 157.7; 156.4; 151.1; 150.6; 143.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 164 [M]<sup>+</sup> (21), 136 (14), 110 (49), 107 (40), 58 (50), 54 (20), 53 (100), 52 (32), 38 (21), 30 [NO]<sup>+</sup> (97), 29 (16). Найдено, %: С 36.33; Н 2.58; N 51.47. C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 36.59; Н 2.46; N 51.20.

**Синтез 3-(5-метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразанов 14a,b, 15c–e.** К 10 мл Ac<sub>2</sub>O добавляют 0.01 моль амидразона фуразан-3-карбоновой кислоты **1a–e** и 1 каплю конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакционную смесь выдерживают при 50–60 °С в течение 30 мин, разбавляют 20 мл MeOH и упаривают в вакууме. Остаток промывают H<sub>2</sub>O и перекристаллизовывают из MeOH.

**N-[4-(5-Метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан-3-ил]ацетамид (14a).** Выход 1.9 г (91%), белые мелкие пластины неправильной формы, т. пл. 288–289 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3396, 3302, 3220, 1703 (C=O), 1563, 1546, 1532, 1373, 1320, 1237, 1173, 1048, 1035, 979, 889, 874, 839, 675, 665, 592, 524. Найдено, %: С 40.58; Н 4.03; N 40.19. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 40.39; Н 3.87; N 40.37.

**N-Метил-N-[4-(5-Метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан-3-ил]ацетамид (14b).** Выход 1.6 г (74%), бежевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 206–207 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3374, 3135, 3026, 2920, 2851, 1696 (C=O), 1563, 1539, 1439, 1372, 1310, 1292, 1215, 1157, 1125, 1087, 1057, 1016, 987, 891, 868, 729, 701, 653, 594, 562, 499, 478, 434. Найдено, %: С 43.47; Н 4.81; N 37.59. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 43.24; Н 4.54; N 37.82.

**N,N-Диметил-4-(5-метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан-3-амин (15c).** Выход 1.4 г (73%), светло-бежевые мелкие кристаллы неправильной формы, т. пл. 213–214 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3141, 3028, 2962, 2918, 2850, 2807, 2718, 1584, 1570, 1542, 1442, 1425, 1374, 1198, 1160, 1113, 1059, 1018, 985, 883, 704, 575, 478. Найдено, %: С 43.38; Н 5.31; N 43.05. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 43.30; Н 5.19; N 43.28.

**4-[4-(5-Метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан-3-ил]-морфолин (15d).** Выход 1.9 г (82%), бесцветные длинные иглы, т. пл. 238–239 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3437, 3144, 3005, 2972, 2919, 2853, 1577, 1533, 1451, 1275, 1264, 1176, 1123, 1064, 1016, 985, 918, 887, 705, 554. Найдено, %: С 45.51; Н 5.42; N 35.69. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.76; Н 5.12; N 35.57.

**4-(5-Метил-1,2,4-триазол-3-ил)-3-метоксифуразан (15e).** Выход 1.4 г (76%), белые мелкоигльчатые кристаллы, т. пл. 235–236 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3437, 3146, 3036, 3002, 2950, 2854, 2824, 1616, 1569, 1549, 1449, 1419, 1373, 1199, 1170, 1132, 1059, 1020, 995, 897, 869, 718, 581, 451. Найдено, %: С 40.02; Н 3.99; N 38.43. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 39.78; Н 3.89; N 38.66.

**4-(5-Метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан-3-амин (15a).** К смеси 5 мл MeOH, 5 мл H<sub>2</sub>O и 0.1 мл конц. HCl добавляют 1.60 г (7.5 моль) амида **14a**. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч, затем из полученного раствора при атмосферном давлении отгоняют метанол и оставляют кристаллизоваться. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 1.10 г (87%), белые переплетенные иглы, т. пл. 232–233 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3499, 3393, 3154, 2919, 2850, 1635, 1603, 1445, 1402, 1375, 1179, 1137, 1058, 1011, 981, 892, 854, 567, 411. Найдено, %: С 35.89; Н 3.92; N 50.21. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 36.15; Н 3.64; N 50.58.

**N-Метил-4-(5-метил-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан-3-амин (15b).** К смеси 5 мл MeOH, 5 мл H<sub>2</sub>O и 0.5 мл конц. HCl добавляют 0.90 г (4.0 ммоль) амида **14b**. Реакционную смесь обрабатывают по методике, описанной в синтезе соединения **15a**. Выход 0.58 г (81%), мелкие белые призмы, т. пл. 227–228 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3422, 3399, 3153, 3024, 2923, 2806, 1621, 1586, 1568, 1438, 1414, 1310, 1182, 1141, 1061, 1006, 985, 901, 857, 572, 427, 412. Найдено, %: С 39.84; Н 4.59; N 46.79. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 40.00; Н 4.48; N 46.64.

**Синтез 3-(тетразол-5-ил)фуразанов 16a–e.** К 20 мл AcOH добавляют 20.0 ммоль амидразона фуразан-3-карбоновой кислоты **1a–e**. Реакционную смесь охлаждают до 5 °С и при этой температуре при интенсивном перемешивании по каплям добавляют раствор 1.5 г (21.7 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 5 мл H<sub>2</sub>O. По окончании добавления NaNO<sub>2</sub> реакционную смесь перемешивают при 10–15 °С в течение 30 мин, подкисляют конц. HCl до pH 1, растворитель отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 20 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH. Если продукт выпадает в виде масла, его выделяют в виде аммониевой соли. В этом случае выпавшее масло экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 20 мл), объединенные органические экстракты промывают водой (2 × 20 мл) и экстрагируют 20 мл 10% водного раствора аммиака. Водный слой отделяют, упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из MeOH.

**4-(Тетразол-5-ил)фуразан-3-амин (16a).** Выход 2.3 г (75%), белые мелкие кристаллы неправильной формы, т. пл. 211–212 °С (т. пл. 211–212 °С<sup>18</sup>, т. пл. 215.8 °С<sup>26</sup>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3459, 3357, 3122, 3029, 2939, 2840, 2777, 2725, 2629, 2575, 2483, 1699, 1641, 1622, 1503, 1450, 1408, 1392, 1187, 1086, 1034, 996, 982, 883, 516, 481, 419.

**N-Метил-4-(тетразол-5-ил)фуразан-3-амин (16b).** Выход 2.1 г (63%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 145–146 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>:

3382, 3087, 3035, 2997, 2918, 2901, 2881, 2831, 2803, 1626, 1598, 1528, 1497, 1418, 1322, 1225, 1180, 1038, 1019, 989, 882, 583, 573, 522, 425, 410. Найдено, %: С 28.56; Н 3.18; N 58.95.  $C_4H_5N_7O$ . Вычислено, %: С 28.75; Н 3.02; N 58.66.

**N,N-Диметил-4-(тетразол-5-ил)фуразан-3-амин (16c).** Выход 2.2 г (56%), вязкое светло-желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3226, 3169, 2965, 2851, 1587, 1563, 1466, 1439, 1410, 1144, 1134, 1038, 1001, 933, 889, 591, 577. Найдено, %: С 32.89; Н 3.97; N 54.39.  $C_5H_7N_7O$ . Вычислено, %: С 33.15; Н 3.89; N 54.12. **Аммониевая соль соединения 16c**, белые мелкие пластины неправильной формы, т. пл. 170–171 °С (2-PrOH).

**4-[4-(Тетразол-5-ил)фуразан-3-ил]морфолин (16d).** Выход 4.0 г (89%), длинные бесцветные иглы, т. пл. 201–203 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3457, 2931, 2850, 2733, 2685, 2576, 1739, 1551, 1498, 1453, 1376, 1323, 1311, 1267, 1153, 1106, 1068, 1052, 1014, 919, 879, 837, 748, 566, 555. Найдено, %: С 37.43; Н 3.84; N 44.23.  $C_7H_9N_7O_2$ . Вычислено, %: С 37.67; Н 4.06; N 43.93.

**3-Метокси-4-(тетразол-5-ил)фуразан (16e).** Выход 2.5 г (68%), светло-серый аморфный порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3156, 3045, 3035, 2837, 1629, 1570, 1512, 1452, 1396, 1214, 1180, 1153, 1040, 993, 982, 866, 813, 709, 700, 582, 447, 430, 409. Вычислено, %: С 28.58; Н 2.40; N 49.99.  $C_4H_4N_6O_2$ . Найдено, %: С 28.34; Н 2.58; N 50.21. **Аммониевая соль соединения 16e**, светло-серые мелкие агломераты округлой формы, т. пл. 184–185 °С (2-PrOH).

**Синтез бис[4-(тетразол-5-ил)фуразан-3-ил]замещенных диаминов 17a,b** проводят аналогично синтезу тетразолилфуразанов **16a–e** взаимодействием 0.01 моль амидразона **10a,b** с 1.73 г (0.025 моль)  $NaNO_2$ . Продукт реакции перекристаллизовывают из AcOH.

**1,4-Бис[4-(тетразол-5-ил)фуразан-3-ил]этан-1,2-диамин (17a).** Выход 2.72 г (82%), мелкие бледно-желтые кристаллы неправильной формы, т. пл. 142–143 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2933, 1637, 1596, 1446, 1317, 1185, 1077, 1028, 986, 913, 469. Найдено, %: С 28.79; Н 2.58; N 58.90.  $C_8H_8N_{14}O_2$ . Вычислено, %: С 28.92; Н 2.43; N 59.02.

**1,4-Бис[4-(тетразол-5-ил)фуразан-3-ил]пиперазин (17b).** Выход 3.00 г (90%), белый рыхлый порошок, т. пл. 236–237 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3469, 2919, 2853, 1608, 1552, 1451, 1422, 1407, 1271, 1141, 1068, 1059, 1016, 981, 573, 486. Найдено, %: С 33.37; Н 2.95; N 54.91.  $C_{10}H_{10}N_{14}O_2$ . Вычислено, %: С 33.52; Н 2.81; N 54.73.

**3,3'-Бис(тетразол-5-ил)-4,4'-азофуразан (18).** К 30 мл AcOH добавляют 2.80 г (10 ммоль) амидразона **12**, полученный раствор охлаждают до 10 °С и при этой температуре по каплям добавляют раствор 2.90 г (42 ммоль)  $NaNO_2$  в 15 мл  $H_2O$ . По окончании добавления  $NaNO_2$  раствор перемешивают в течение 30 мин при 10 °С, затем подкисляют конц. HCl до pH 1. Растворители отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси MeOH– $H_2O$ , 1:1. Выход 2.34 г (84%), мелкие оранжевые иглы неправильной формы, т. пл. 248–250 °С (т. пл. 249–250 °С<sup>23</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3468, 1639,

1607, 1519, 1448, 1384, 1372, 1269, 1128, 1087, 1015, 962, 900, 870, 768, 611, 578, 523, 410. ИК спектр полученного соединения идентичен спектру соединения, полученного окислением аминотетразола **16a** по литературному методу.<sup>24</sup>

### Список литературы

1. Neilson, D. G.; Roger, R.; Heatlie, J. W. M.; Newlands, L. R. *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 151.
2. Rusanov, A. L. *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 795. [*Ученые химии* **1974**, *43*, 1669.]
3. Watson, K. M.; Neilson, D. G. In *PATAI'S Chemistry of Functional Groups. Amidines and Imidates: Vol. 1*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 1975, p. 492.
4. Zelenin, K. N.; Solod, O. V.; Khrustalev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, *25*, 717. [*Химия гетероцикл. соединений* **1989**, 867.]
5. Aly, A. A.; Nour-El-Din, A. M. *ARKIVOC* **2008**, (i), 153.
6. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, *20*, 937. [*Химия гетероцикл. соединений* **1984**, 1155.]
7. Sliwa, W. *Heterocycles*, **1984**, *22*, 1571.
8. Paton, R. M. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1984, vol. 6, p. 393.
9. Paton, R. M. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry-II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1996, vol. 4, p. 229.
10. Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 137. [*Ученые химии* **1999**, *68*, 154.]
11. Sheremetev, A. B.; Makhova, N. N.; Friedrichsen, W. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press, 2001, vol. 78, p. 65.
12. Шереметев, А. Б. *Российский хим. журн. (Журн. Росс. хим. общества им. Д. И. Менделеева)* **1997**, *41*(2), 43 (1997).
13. Астратъев, А. А.; Степанов, А. И.; Дашко, Д. В.; Санников, В. С. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, **2013**, (21), 4.
14. Мельникова, С. Ф.; Целинский, И. В. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **2013**, (21), 25.
15. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, 608. [*Химия гетероцикл. соединений* **1994**, 693.]
16. Целинский, И. В.; Мельникова, С. Ф.; Пирогов, С. В.; Сергиевский, А. В. *Журн. орган. химии*, **1999**, *35*, 315.
17. Godovikova, T. I.; Vorontsova, S. K.; Konyushkin, L. D.; Firgang, S. I.; Rakitin, O. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 406. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 400.]
18. Godovikova, T. I.; Vorontsova, S. K.; Konyushkin, L. D.; Firgang, S. I.; Rakitin, O. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, 483. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2010**, 473.]
19. Sergievskii, A. V.; Pirogov, S. V.; Mel'nikova, S. F.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 717. [*Журн. орган. химии* **2001**, *37*, 755.]
20. Godovikova, T. I.; Vorontsova, S. K.; Konyushkin, L. D.; Firgang, S. I.; Rakitin, O. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, *57*, 2440. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 2390].
21. Wang, R.; Guo, Y.; Zeng, Z.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 2625.
22. Gao, H.; Shreeve, J. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7377.
23. Wang, B.; Zhang, G.; Huo, G.; Fan, Y.; Fan, X. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 919.
24. Gao, L.; Yang, H.; Wu, B.; Cheng, G.; Lü, C. *Chin. J. Energet. Materials* **2013**, *21*, 226.
25. Come, J. H.; Green, J.; Marhefka, C.; Harbeson, S. L.; Eur. Patent 1660467.

26. Pace, A.; Pierro, P. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4337.
27. Paolini, L.; Cignitti, M. *Tetrahedron.* **1968**, 24, 485.
28. Ruccia, M.; Vivona, N.; Spinelli, D. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R.; Boulton, A. J., Eds.; Elsevier: New York, 1981, vol. 29, p. 141.
29. Тырков, А. Г. *Изв. вузов, Химия и хим. технология* **2003**, 46(5), 3.
30. Eloy, F. *Fortschr. Chem. Forsch.* **1965**, 4, 807.
31. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V.; Sheremet, Yu. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, 6, 707. [*Химия гетероцикл. соединений* **1988**, 856.]
32. Buscemi, S.; Pace, A.; Palumbo Piccionello, A.; Pibiri, I.; Vivona, N.; Giorgi, G.; Mazzanti, A.; Spinelli, D. *J. Org. Chem.* **2006**, 1, 8106.
33. Palumbo Piccionello, A.; Pace, A.; Pibiri, I.; Buscemi, S.; Vivona, N. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8792.
34. Buscemi, S.; Pace, A.; Pibiri, I.; Vivona, N.; Spinelli, D. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 605.
35. Buscemi, S.; Pace, A.; Palumbo Piccionello, A.; Macaluso, G.; Vivona, N.; Spinelli, D.; Giorgi, G. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3288.
36. Palumbo Piccionello, A.; Pace, A.; Buscemi, S.; Vivona, N. *ARKIVOC* **2009**, (vi), 235.
37. Palumbo Piccionello, A.; Guarcello, A.; Buscemi, S.; Vivona, N.; Pace, A. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8724.
38. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 714. [*Химия гетероцикл. соединений* **1990**, 853.]
39. Степанов, А. И.; Санников, В. С.; Дашко, Д. В.; Астратъев, А. А. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **2014**, (26), 42.
40. Andrianov, V. G.; Rozhkov, E. N.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, 30, 470. [*Химия гетероцикл. соединений* **1994**, 534.]
41. Степанов, А. И.; Санников, В. С.; Дашко, Д. В.; Астратъев, А. А. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **2014**, (25), 32.
42. Ichikawa, T.; Kato, T.; Takenishi, T. *J. Heterocycl. Chem.* **1965**, 2, 253.
43. Taylor, E. C.; Beardsley, G. P.; Maki, Y. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3211.
44. Li, H.; Yu, Q.; Wang, B.; Lai, W.; Ge, Z.; Li, Y.; Liu, N. *Chin. J. Energet. Mater.* **2013**, 21, 821.