

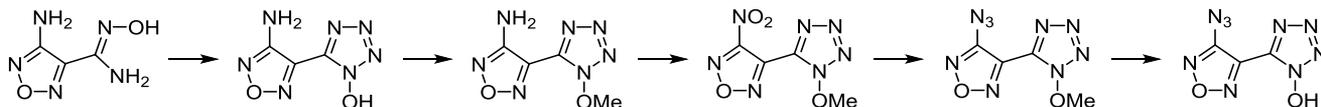
Рациональный метод синтеза и химические свойства 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола

Андрей И. Степанов^{1*}, Владимир С. Санников¹, Дмитрий В. Дашко¹,
Алексей Г. Росляков¹, Александр А. Астратьев¹, Елена В. Степанова²

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

² Российский государственный гидрометеорологический институт,
Малоохтинский пр., 98, Санкт-Петербург 195196, Россия
e-mail: stepanoffev@yandex.ru

Поступило 30.12.2016
Принято после доработки 16.03.2017



Исходя из амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты предложена приемлемая для масштабирования схема получения 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола. Предложены новые методы синтеза 1-гидрокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)-тетразола и 5-(4-азидофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола.

Ключевые слова: азидофуразан, аминифуразан, 1-гидрокситетразол, нитрофуразан, 1,2,5-оксадиазол.

Тенденции развития химии энергоемких соединений ориентированы на включение в их структуры гетероароматических полиазотистых систем.¹ Гетероциклические системы подобного типа характеризуются положительными энтальпиями образования; при их взрывном превращении выделение энергии происходит не только при окислении атомов углерода, но и за счет энергетически выгодного превращения химически связанных атомов азота гетероцикла в устойчивую молекулу азота.^{2–9} Другой особенностью азотистых гетероциклов является возможность повышения кислородного баланса энергоемкого соединения на их основе за счет образования *N*-оксидов.¹⁰ Введение *N*-оксидной группы обычно обеспечивает увеличение плотности энергоемкого соединения, а также в ряде случаев способствует повышению его стабильности.¹¹

Приведенные на рис. 1 значения энтальпий образования (в газовой фазе) некоторых азолов¹² свидетельствуют о перспективности введения тетразольного и фуразанового (1,2,5-оксадиазольного) циклов в структуру энергоемкого соединения. Существенный прогресс в химии как тетразола,^{13–16} так и фуразана^{17,18} во многом обусловлен этим аспектом их практического использования.

Концепция сочетания фуразанового и гидрокситетразольного циклов в структуре энергоемкого соединения^{12,19–23} была использована в синтезе соединений,

структуры которых отображены на рис. 2. Для практического применения преимущественно предлагались соли соединений **1–5** с азотсодержащими основаниями (аммиаком, гидроксиламином, гидразином, гуанидином и т. п.). Некоторые из полученных солей характеризуются высокой термической стабильностью, пониженной чувствительностью к механическим воздействиям и расчетной скоростью детонации на уровне гексогена.

В настоящей статье нами разработан рациональный метод синтеза и изучена реакционная способность 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**1**).

Отметим, что до появления публикаций по энергетическим свойствам 5,5'-бистетразол-1,1'-диолат дигидроксиламмония (ТКХ-50, рис. 3)^{24–26} производные 1-гидрокситетразола оставались относительно малоизученными соединениями.^{27–29} Например, в ряду про-

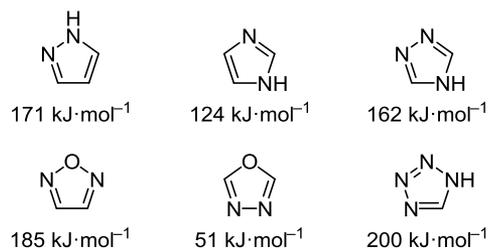


Рисунок 1. Энтальпии образования азолов в газовой фазе.

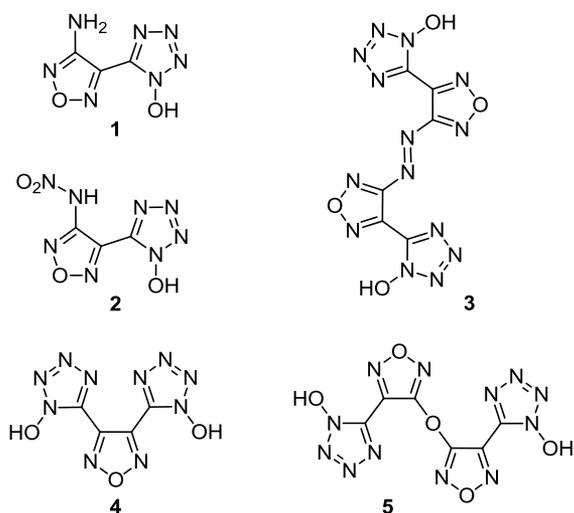


Рисунок 2. Известные энергоемкие производные 1-гидрокси-5-(4-R-фуразан-3-ил)тетразола.

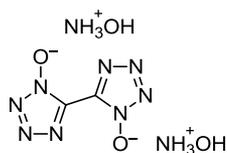


Рисунок 3. 5,5'-Бистетразол-1,1'-диолат дигидроксиламмония (TKX-50).

изводных оксадиазола, кроме рассматриваемого в настоящей публикации соединения **1**,^{30,31} обсуждалось получение соединений с сочетанием в структуре 1-гидрокситетразольной гетероциклической системы с 1,2,4-оксадиазолом,³² 1,3,4-оксадиазолом,³³ а также фуразановым и фуроксановым циклами.^{21,22}

Общий метод синтеза 5-R-замещенных производных 1-гидрокситетразола основан на внутримолекулярной циклизации карбоксазидоксимов **7**.^{30,34,35} Необходимые для синтеза азидоксимины **7** получают нуклеофильным замещением атома галогена соответствующих галоген-оксиминов **6** на азидную группу в реакции с азидом натрия.^{30,31} Под действием безводного хлороводорода в среде диэтилового эфира происходит изомеризация устойчивой (*Z*)-формы оксима **7** в лабильную (*E*)-форму **8**, которая в результате протекания самопроизвольной внутримолекулярной циклизации азидной и оксимной групп замыкается в 1-гидрокситетразольный цикл (схема 1).

Синтез гидрокситетразола **1** впервые был осуществлен в 1992 г. Андриановым и соавторами.³¹ В более поздних работах соединение **1** получали по аналогичной методике (см., например,^{20,34}). Синтез трудоемок, небезопасен и с этой точки зрения неприемлем для масштабирования. В этой связи мы начали свое исследование с усовершенствования известной схемы синтеза соединения **1**, включающей получение хлороксима **6a**, реакцию с азидом натрия (схема 2) и изомеризацию азидоксима **7a**.

Получение хлороксима **6a** основано на диазотировании амидоксима **9** в разбавленной соляной кислоте

Схема 1

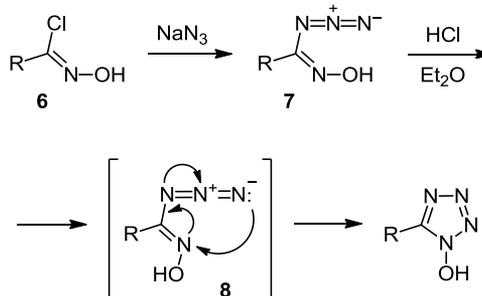
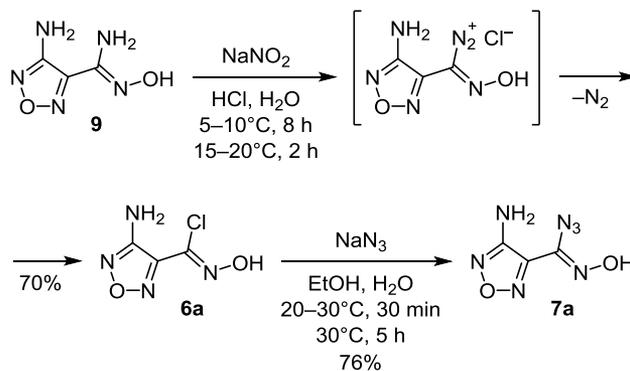


Схема 2



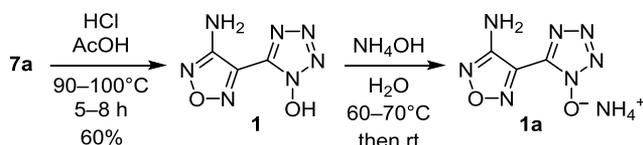
раствором NaNO_2 при температуре 0–5 °С.^{36–38} Выход соединения **6a** составляет 53–59%, модуль по растворителю (отношение массы используемых в реакции растворителей к массе исходного соединения) находится в интервале 17–24. Сообщалось,³⁹ что модуль по растворителю может быть уменьшен до 10.8, при этом выход неочищенного продукта (т. пл. 192–194 °С) составил 76%. Описана также возможность увеличения выхода хлороксима **6a** до 80% за счет дальнейшего уменьшения модуля по соляной кислоте.⁴⁰ Проведенные нами на гектограммовых количествах соединения **9** эксперименты показали, что при проведении реакции в концентрированной соляной кислоте модуль по растворителю может быть снижен до 3. В этом случае выход неочищенного хлороксима **6a** составляет 65–70% (т. пл. 195–198 °С, схема 2). Отфильтрованный и промытый водой технический продукт содержит 20–25% влаги и может быть использован на следующей стадии синтеза во влажном состоянии. Содержание влаги в продукте определяли по потере в массе образца сушкой в термостате при 90–100 °С.

Стадия получения тетразола **1** предполагает использование потенциально небезопасного в обращении в безводном виде азидоксима **7a**, который был получен с выходом 76% реакцией хлороксима **6a** с азидом натрия в смеси этанола и воды. Полученный азидоксим **7a** содержал 24% влаги и был использован без дополнительного высушивания.

Согласно описанной ранее методике, циклизация соединения **7a** проводится насыщением сухим хлороводородом его суспензии в диэтиловом эфире.^{31,40}

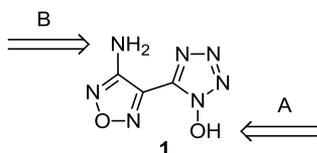
Нами было показано, что циклизация азидоксида **7a** может быть успешно проведена в смеси уксусной кислоты и концентрированной соляной кислоты (1:1 по объему) при температуре 90–100 °С в течение 5–8 ч. Выход тетразола **1** после перекристаллизации из воды составил около 60%. Обработка фильтратов и маточных растворов 25% водным раствором аммиака до pH 8–9 позволяет увеличить суммарный выход тетразола **1** до 82–85% за счет осаждения его остатков в виде малорастворимой в воде аммониевой соли **1a** (схема 3).

Схема 3



Суммарный выход гидрокситетразола **1** составляет 40–45% в пересчете на амидоксим **9** и коррелирует с приводимыми ранее значениями.^{20,31,34} Предложенная схема синтеза гидрокситетразола **1** существенно увеличивает его синтетическую доступность для расширенного изучения реакционной способности.

Соединение **1** имеет два реакционных центра – гидроксигруппа тетразольного цикла (A) и аминогруппа при фуразановом цикле (B) (рис. 4). Мы изучили некоторые реакции гидрокситетразола **1** с участием этих реакционных центров.

Рисунок 4. Два реакционных центра в молекуле 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**1**).

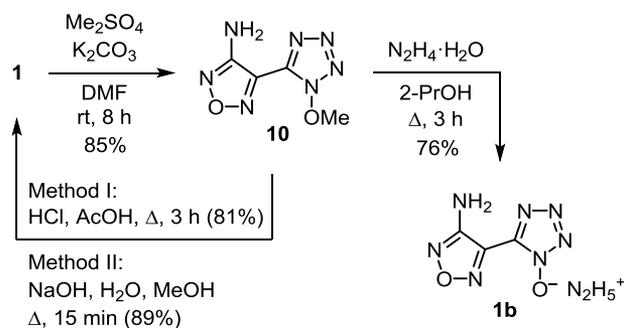
Реакции соединения **1 с участием гидроксигруппы.** Согласно данным потенциометрического титрования, соединение **1** проявляет свойства сильной OH-кислоты (pK_a 2.45) и дает устойчивые соли, свойства которых рассмотрены ранее в работах.^{19,20} Аммониевая соль **1a** плохо растворима в воде, что может быть использовано для выделения и очистки тетразола **1**.

Изучение реакции алкилирования тетразола **1** показало, что получение 1-алкоксипроизводных возможно, лишь используя такой мощный алкилирующий реагент, как диметилсульфат в системе ДМФА–K₂CO₃ (схема 4). Проведение реакции с менее активными алкилирующими агентами (ClCH₂CONH₂, MeI, CH₂I₂, PhCH₂Cl) в системах ДМФА–K₂CO₃ или MeONa–MeOH не приводит к продуктам алкилирования. Следует отметить, что амбидентный характер аниона 1-гидрокситетразола⁴¹ допускает возможность протекания реакции алкилирования как по атому кислорода гидроксигруппы, так и по атомам азота тетразольного

цикла. Согласно работе,⁴² необходимо также учитывать, что в условиях межфазного катализа возможно алкилирование аминогруппы при фуразановом цикле. Спектры ЯМР продукта, полученного при алкилировании соединения **1** диметилсульфатом в системе ДМФА–K₂CO₃, однозначно указывают на образование исключительно продукта *O*-алкилирования **10** (выход 85%).

Результаты изучения химических свойств соединения **10** указывают на низкую гидролитическую стабильность метоксигруппы и на возможность ее гидролиза как в кислой, так и в щелочной средах. Так, кипячение раствора соединения **10** в уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты сопровождается регенерацией гидроксигруппы. Аналогичным образом протекает реакция соединения **10** с водными щелочами и гидразином (схема 4).

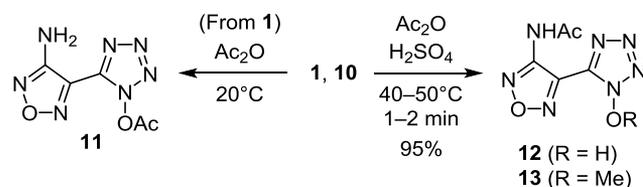
Схема 4



Реакции соединения **1 и метоксипроизводного **10** с участием аминогруппы.** *N*-Ацилирование и *N*-нитрование, а также окисление до нитро- или азогрупп являются типичными реакциями аминогруппы, связанной с фуразановым циклом.^{17,18,43}

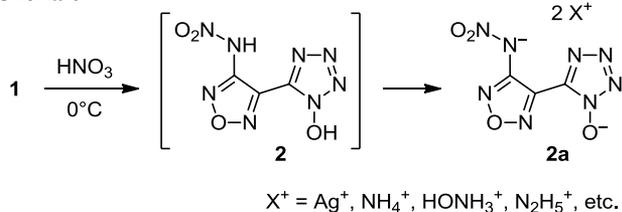
Ранее сообщалось,³⁰ что ацилирование соединения **1** уксусным ангидридом без добавления катализатора протекает по гидроксигруппе тетразольного цикла с образованием соединения **11**. Нами было установлено, что ацилирование тетразола **1**, а также его *O*-метилпроизводного **10** уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств серной кислоты или ацетата натрия приводит к продуктам *N*-ацилирования **12** и **13** с выходами 95% (схема 5).

Схема 5



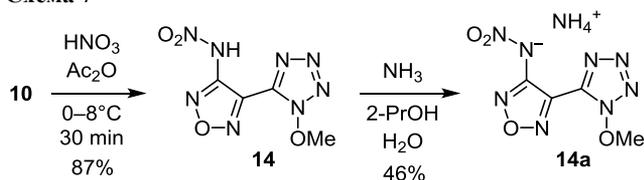
Нитрование тетразола **1** в 100% HNO₃ было применено для получения нитрамина **2**¹² (устойчив лишь в растворе), выделенного в виде солей **2a** с катионами серебра, аммония, гидроксиламмония, гидразония и производных гуанидинаммония (схема 6).

Схема 6



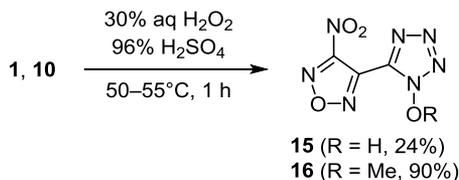
Для нитрования соединения **10** нами была использована система HNO_3 – Ac_2O . Выпадающий при вылипании нитрующей смеси на лед нитрамин **14** при попытке его перекристаллизации из органических растворителей разлагается и был выделен в виде аммониевой соли **14a** (схема 7).

Схема 7



Согласно литературным данным, окисление аминофуразанов до нитрофуразанов может быть проведено двухэлектронными окислителями на основе пероксидного кислорода.⁴⁴ Окисление соединений **1** и **10** до соответствующих нитропроизводных нами было успешно выполнено в системе 30% H_2O_2 – 96% H_2SO_4 в условиях, использованных ранее для синтеза 4-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-нитрофуразана⁴⁵ (схема 8). Выделение из реакционной смеси 1-гидрокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразола (**15**) весьма сложно из-за его высокой растворимости в окислительной смеси и воде, а также низкого сродства к органическим растворителям. Процедура выделения соединения **15** включает частичную нейтрализацию реакционной смеси кристаллическим ортофосфатом натрия с последующей многократной экстракцией полученного раствора этилацетатом. Напротив, процедура выделения 1-метокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразола (**16**) из реакционной смеси проста и эффективна. Продукт **16** осаждается при разбавлении реакционной смеси водой в виде тяжелого масла, которое может быть отделено от водной фазы экстракцией дихлорметаном. Выход соединения **16** составил 90%.

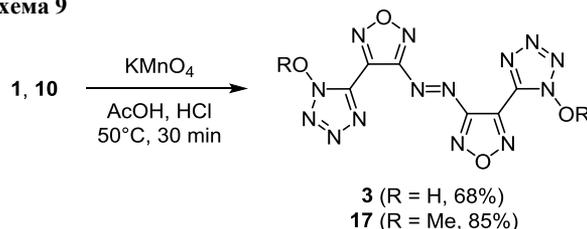
Схема 8



Окисление аминофуразанов **1** и **10** перманганатом калия в кислой среде сопровождается окислительной димеризацией аминогрупп до азогруппы (схема 9), что характерно для фуразанов.^{43,46–48} Синтез 3,3'-бис-

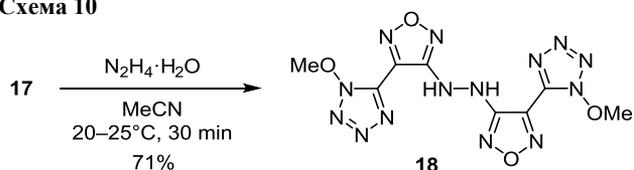
(1-гидрокситетразол-5-ил)-4,4'-азофуразана (**3**) описан ранее.¹² Соединение **3** устойчиво только в виде раствора в диэтиловом эфире и было выделено в виде диаммониевой соли. Напротив, проведение аналогичной реакции окисления метокситетразола **10** показало, что получаемый продукт окисления – 3,3'-бис(1-метокситетразол-5-ил)-4,4'-азофуразан (**17**) – может быть выделен в кристаллическом виде.

Схема 9



Отличия в химических свойствах соединений **3** и **17** были нами отмечены и при попытке получения их солей. Так, если обработка раствора соединения **3** в диэтиловом эфире гидразином или гидроксиламином сопровождается интенсивным газовыделением и деструкцией молекулы исходного соединения, то реакция раствора диметоксипроизводного **17** в ацетонитриле с гидразином приводит к восстановлению азогруппы с образованием симметричного 1,2-ди-(фуразанил)гидразина **18** с выходом 71% (схема 10).

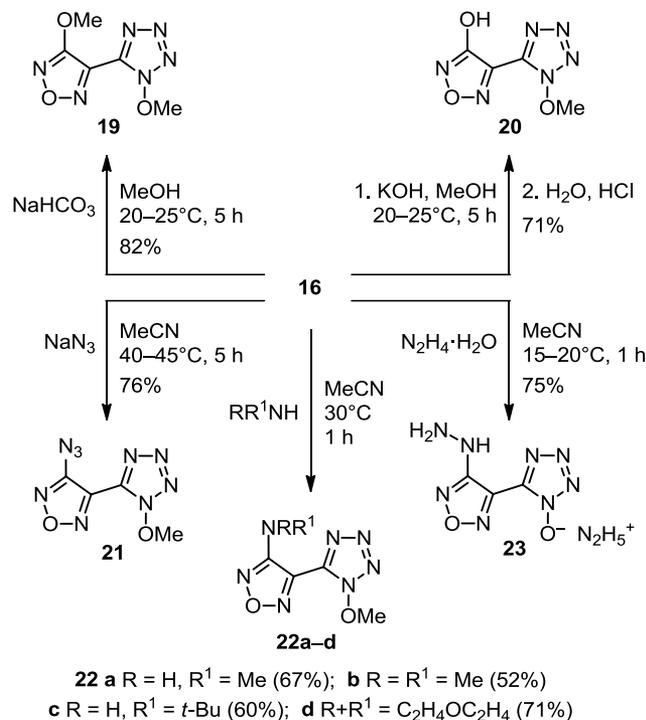
Схема 10



Доступность нитропроизводного **16** позволила использовать его в качестве прекурсора для синтеза ряда производных 1-гидрокси-5-(4-R-фуразан-3-ил)-тетразола. В частности, аналогично другим нитрофуразанам^{49,50} нитрогруппа соединения **16** замещается на *N*- и *O*-нуклеофилы (схема 11).

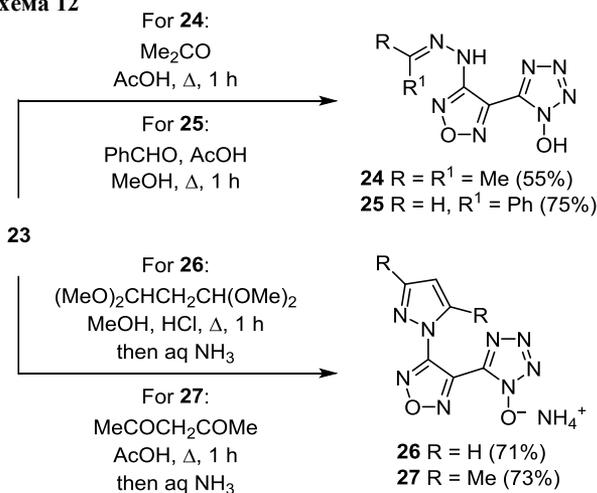
Так, в мягких условиях ($NaHCO_3$, $MeOH$, 20–25 °C) происходит замещение нитрогруппы на метоксигруппу (схема 11, соединение **19**). При использовании более сильных щелочных агентов (K_2CO_3 или KOH в $MeOH$) происходит образование гидроксифуразана **20**. Взаимодействие соединения **16** с NaN_3 в $MeCN$ при 40–45 °C приводит к образованию азидофуразана **21**. Гладко протекает замещение нитрогруппы в реакции с высокоосновными аминами, приводя к образованию аминофуразанов **22a–d**. Реакция раствора соединения **16** в ацетонитриле с гидразингидратом затрагивает не только нитрогруппу фуразанового цикла, но сопровождается гидролизом метоксигруппы и образованием соответствующей гидразиниевой соли гидразинофуразана **23**. Соль **23** малорастворима в ацетонитриле и выпадает из реакционной смеси. Высокая растворимость в воде и низкое сродство к органическим раство-

Схема 11



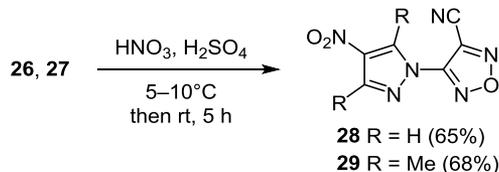
рителям не позволило нам выделить из соли **23** 5-(4-гидразинофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразол в свободном виде. Наличие в соединении **23** первичной гидразиногруппы подтверждено реакциями конденсации с карбонильными и β-дикарбонильными соединениями (образование соответствующих гидразонов **24**, **25** и пиразолов **26**, **27**, схема 12). Поскольку соединение **23** представляет собой гидразиниевую соль, в побочных реакциях карбонильных соединений с катионом гидразина образовывались также соответствующие *N*-незамещенные гидразоны и производные пиразола. Эти примеси удалось отделить, благодаря их лучшей растворимости в органических растворителях, в ходе перекристаллизации полученных продуктов. Пиразолы **26** и **27** выделены в виде аммониевых солей.

Схема 12



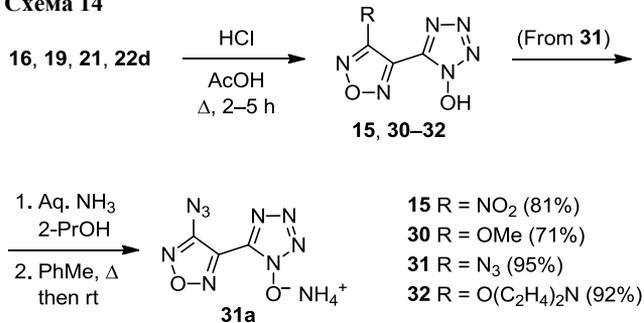
Весьма необычно протекает нитрование пиразолов **26** и **27** в системе конц. HNO₃ (*d* 1.5) – конц. H₂SO₄ (*d* 1.84) при температуре 5–10 °С. Наряду с нитрованием пиразольного цикла в этих условиях наблюдается деструкция 1-гидрокситетразольного цикла, приводящая к образованию нитрильной группы (схема 13).

Схема 13



Отмеченная выше гидролитическая лабильность метоксигруппы тетразольного цикла позволяет рассматривать ее в качестве защитной группы при проведении синтеза соответствующих гидрокситетразолов. Схема 14 демонстрирует возможности этого подхода. Метоксигруппа может быть удалена кипячением растворов метокситетразолов **16**, **19**, **21**, **22d** в смеси AcOH и конц. HCl (1:1 по объему) в течение 2–5 ч.

Схема 14



Получаемый при гидролизе метоксипроизводного **16** маслообразный нитрофуразан **15** по данным ВЭЖХ и спектров ЯМР содержит 15–20% примесей. Его кристаллическая аммониевая соль с выходом 65% была получена обменной реакцией с ацетатом аммония в уксусной кислоте. Обработка нитрофуразана **15** водным раствором аммиака или гидрокарбонатом аммония сопровождается замещением нитрогруппы на аминогруппу и не приемлема для получения его аммониевой соли. Азидопроизводное **31** является сильной OH-кислотой (*pK*_a 2.07) и может быть выделено в свободном виде или переведено в устойчивую аммониевую соль **31a**.

Строение синтезированных соединений доказано методами ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, данными элементного анализа или масс-спектрометрией высокого разрешения. Отнесение сигналов атомов углерода в фуразановом цикле выполнено с учетом литературных данных.⁵¹ Азидопроизводное **31** также охарактеризовано спектром ЯМР ¹⁵N (рис. 5). Отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹⁵N выполнено сравнением данных^{12,20,52} по аналогичным структурам: 422.0 (N-5); 388.1 (N-3); 365.5 (N-6); 360.0 (N-2); 331.0 (N-4); 269.7

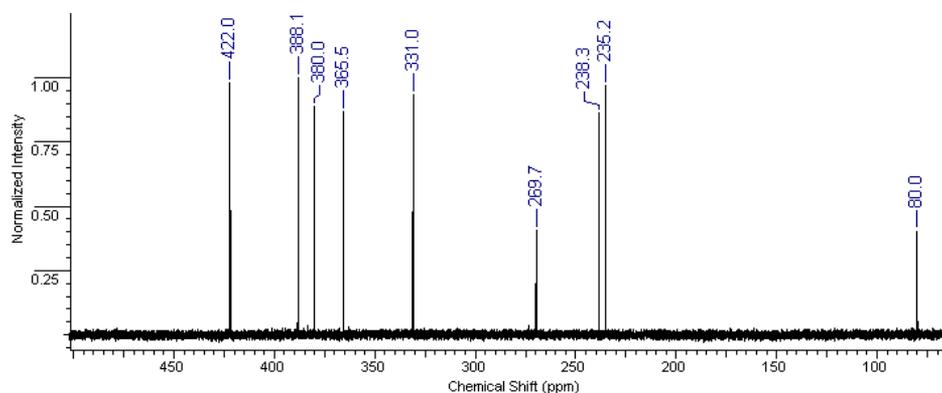


Рисунок 5. Спектр ЯМР ^{15}N соединения **31** ($\text{DMSO-}d_6$, химические сдвиги сигналов атомов азота приведены относительно NH_3).

(N-1); 238.3 (N-8); 235.2 (N-9); 80.0 (N-7) (нумерация атомов – рис. 6).

В результате разложения в устройстве ввода при записи масс-спектров ряд полученных соединений не удалось охарактеризовать методами масс-спектрометрического анализа.

Нитро- и азидопроизводные **15a**, **16**, **21**, **31**, представляющие потенциальный интерес в качестве энергоемких соединений, были охарактеризованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Согласно данным ТГА и ДСК, потеря в массе аммониевой соли 5-(4-нитрофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**15a**) начинается при 160 °С, а максимум экзотермы разложения находится при 175 °С. 1-Метокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразол (**16**) представляет собой жидкое вещество, испарение которого заметно уже при 120–130 °С, а полностью образец испаряется при 175 °С без разложения. 5-(4-Азидофуразан-3-ил)-1-метокситетразол (**21**) плавится при 84 °С, процесс испарения наблюдается выше 100 °С, две экзотермы разложения находятся при 183 и 197 °С. Для моногидрата 5-(4-азидофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**31**) наблюдается потеря в массе после 55 °С (потеря сольватированной воды), экзотерма разложения находится при 187–188 °С. Аммониевая соль 5-(4-азидофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**31a**) начинает интенсивно возгоняться при

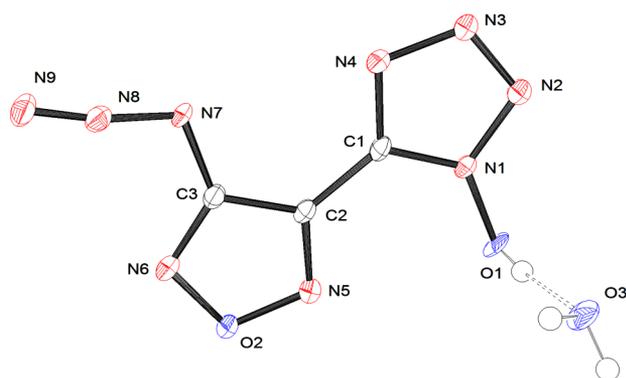


Рисунок 6. Молекулярное строение соединения **31** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений **31** и **31a**

Соединение	$T_{\text{нир}}$, °С	Кислородный баланс, %	Чувствительность	
			к удару* %	к трению** кг·см $^{-2}$
31	187–188	–36.9	20 ± 4	3600 ± 200
31a	179	–45.3	20 ± 4	2200 ± 200
ТЭН	140–145	–10.1	20–36	1500

* Копер К-44-II (прибор № 1, груз 2 кг при высоте 25 см), частота взрывов.⁵³

** Копер К-44-III (нижний предел).⁵⁴

163 °С и разлагается со взрывом при 179 °С. Чувствительность соединений **31** и **31a** к удару находится на уровне тетранитрата пентаэритрита (ТЭН), а к трению – значительно ниже (табл. 1).

Кристаллические структуры 5-(4-азидофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**31**) и его аммониевой соли **31a** были однозначно подтверждены рентгеноструктурным анализом. Пригодные для анализа кристаллы получены медленным испарением растворителя из водных растворов соответствующих соединений. Общий вид молекул соединений **31** и **31a** приведен на рис. 6, 7.

Обе молекулы практически плоские: торсионные углы N(1)–C(1)–C(2)–N(5) составляют –3.25° (соеди-

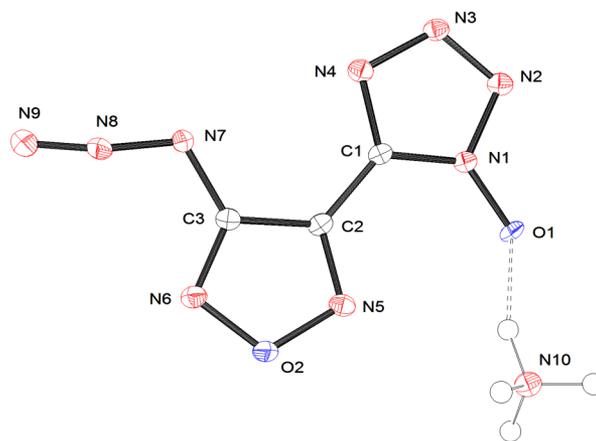


Рисунок 7. Молекулярное строение соединения **31a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

нение **31**) и -0.75° (соединение **31a**). Длины связей и валентные углы в фуразановом цикле с локализованными двойными связями $C=N$ хорошо согласуются с данными, полученными для производных азидофуразана^{55–58} и имеют обычные для соответствующих атомов значения.⁵⁹ Соединение **31** содержит кристаллизационную воду, которая образует с основным веществом сетку из водородных связей, формируя пакетную структуру в плоскости (1 0 0). Расчетная плотность монокристалла соединения **31**·H₂O составляет $1.760 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (100 К). Расчетная плотность монокристалла соединения **31a** – $1.757 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (100 К).

Таким образом, разработан безопасный метод получения 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола для его наработок в гектаграммовых количествах. На основании изучения реакционной способности 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола и его 1-*O*-метильного производного предложены новые пути для расширения библиотеки энергоемких производных фуразанотетразола. Осуществлен синтез ряда ранее неизвестных 5-фуразанилзамещенных производных 1-гидрокситетразола. Предложенные схемы синтеза 1-гидрокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразола и 5-(4-азидофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола позволяют рассматривать полученные соединения не только с теоретической точки зрения, но как реальные соединения для дальнейшего практического изучения их энергетических характеристик.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400, 100 и 40 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆. Химические сдвиги ядер ¹H и ¹³C определены относительно сигнала растворителя (2.51 и 40.0 м. д. соответственно), химические сдвиги ядер ¹⁵N – относительно жидкого NH₃. Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II, ионизации электрораспылением. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе PerkinElmer 2400. Калориметрические исследования проведены в алюминиевом тигле на анализаторе Netzsch TG 209F1 в токе аргона (100 мл/мин), скорость нагрева 5 К/мин. Температуры плавления определены в капилляре. Константы диссоциации соединений **1**, **31** определены методом потенциометрического титрования в водных растворах 0.1 н. раствором NaOH. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu 20 с диодно-матричным детектором. Условия анализа: колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 мм, 5 μ Phenomenex, подвижная фаза MeOH–H₂O–CF₃COOH (74.95:24.95:0.10), температура термостата и детектора 40 °С. Детектирование – на длинах волн 209, 230 и 254 нм.

Синтез соединения **9** осуществлен согласно работе.⁶⁰

4-Амино-*N*-гидроксифуразан-3-карбоксимидоил-хлорид (6a**)**. При интенсивном перемешивании и внеш-

нем охлаждении на водяной бане к 1 л 38% HCl (452 г HCl, 12.40 моль) добавляют 350 г (2.45 моль) амидоксима **9**, поддерживая температуру в смеси не выше 20 °С. Затем реакционную смесь охлаждают до 5–10 °С и при этой температуре в течение 8 ч по каплям дозируют насыщенный водный раствор 169 г (2.45 моль) NaNO₂. По окончании добавления NaNO₂ реакционную смесь выдерживают при температуре 15–20 °С в течение 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре 250–300 мл холодной воды. Выход технического соединения **6a** с влажностью 20–25% составляет 259–279 г (65–70% в пересчете на сухой продукт), т. пл. 195–198 °С. Этот продукт без дополнительной очистки используют в получении азида **7a**. Аналитически чистый образец соединения **6a** получают перекристаллизацией из смеси AcOH–H₂O, 1:1, т. пл. 204–205 °С (с разл.) (т. пл. 203–206 °С (с разл., Et₂O – петролейный эфир),³⁰ т. пл. 197–212 °С (с разл., ДСК)⁶¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3460; 3338; 3250; 1640; 1628 1532; 1435; 1332; 1301; 1040; 1010; 945; 915; 868; 739; 718; 438. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 154.0; 141.9; 126.5.

4-Амино-*N*-гидроксифуразан-3-карбоксимидоил-азид (7a**)**. При интенсивном перемешивании к 300 мл EtOH добавляют 195 г полученного на предыдущей стадии соединения **6a** с содержанием влаги 20% (162.5 г, 1 моль в пересчете на безводный продукт), добавляют 100 мл H₂O и затем к полученной суспензии, поддерживая температуру в смеси 20–30 °С внешним охлаждением на водяной бане, порциями по 10–20 г в течение 30 мин добавляют 80 г (1.23 моль) NaN₃. После окончания теплового эффекта смесь перемешивают при 30 °С в течение 5 ч и разбавляют 1 л воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и отжимают на фильтре. Получают 159 г (76%) азида **7a** с влажностью 24%, который без дополнительного высушивания используют в синтезе соединения **1**. Аналитически чистый образец соединения **7a** получают перекристаллизацией влажного продукта из смеси AcOH–H₂O, 1:2, т. пл. 176–177 °С (т. пл. 170–171 °С³⁰, т. пл. 177–178 °С³¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3451, 3339, 2155, 2096, 1630, 1593, 1538, 1419, 1356, 1252, 1029, 959, 910, 858, 692, 561, 439. (ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 3461 и 3322 (NH₂), 3248 (OH), 2169 (N₃), 986 (фуразан).³¹) Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 12.57 (1H, с, OH); 6.24 (2H, с, NH₂). (Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ , м. д.: 11.30 (1H, с, OH); 5.75 (2H, с, NH₂).³⁰) Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 154.9; 140.1; 135.7. Найдено, *m/z*: 192.0247 [M+Na]⁺. C₃H₃N₇NaO₂. Вычислено, *m/z*: 192.0240.

5-(4-Аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразол (1**) и его аммониевая соль **1a****. При перемешивании к 200 мл AcOH добавляют 150 г (0.71 моль) влажного азидоксима **7a** (содержит 20% H₂O), 200 мл конц. HCl и нагревают смесь до 90–100 °С. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре в течение 5–8 ч до полного растворения исходного соединения. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок продукта отфильтровывают, фильтрат упаривают при пониженном давлении до половины первоначального объема, выпавший осадок

отфильтровывают, объединяют с первым осадком и перекристаллизовывают из воды. Выход 72 г (60%), сростки мелких кристаллов неправильной формы, т. пл. 182–183 °С (т. пл. 182–183 °С³¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3459, 3340, 2548, 1642, 1612, 1538, 1471, 1434, 1393, 1262, 1107, 1049, 989, 907, 860, 714, 448. (ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 3463, 3325 (NH₂), 3250 (NH), 1670 (C=N), 999 (фуразан).³¹) Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.94 (3H, уш. с, OH, NH₂). (Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 7.36 (2H, с, NH₂); 7.06 (1H, с, OH).²⁰ Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ , м. д.: 6.58 (2H, с, NH₂); 11.20 (1H, с, OH).³⁰) Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 156.0 (C-4'); 138.0 (C-3'); 134.6 (C-5)* (Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 156.1; 138.0; 134.7.²⁰) Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 169 [M]⁺ (1), 111 [M-N₂-NO]⁺ (44), 53 [HNCCN]⁺ (40), 42 [CNO]⁺ (15), 30 [NO]⁺ (100).

Для выделения дополнительного количества тетразола **1** в виде малорастворимой в воде аммониевой соли **1a** фильтраты объединяют, упаривают при пониженном давлении досуха, остаток растворяют в 100 мл горячей воды (60–70 °С) и подщелачивают до pH 8 добавлением 25% водного раствора аммиака. Смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход аммониевой соли **1a** 30–35 г (16–19%) в виде белой ваты, т. пл. 266–267 °С (с разл.) (т. пл. 257 °С (с разл., ДСК)²⁰). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3455, 3339, 3157, 3058, 2994, 2920, 1861, 1634, 1603, 1478, 1461, 1430, 1397, 1302, 1239, 1148, 1059, 984, 896, 867, 769, 584, 568, 446. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.21 (4H, уш. с, NH₄⁺); 7.08 (2H, с, NH₂). (Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 7.10 (6H, с, NH₂, NH₄⁺).²⁰) Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 156.2 (C-4'); 137.7 (C-3'); 135.0 (C-5). (Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 156.3; 137.9; 135.0.²⁰)

5-(4-Аминофуразан-3-ил)-1-метокситетразол (**10**).

При интенсивном перемешивании к 300 мл ДМФА присыпают 169 г (1.0 моль) тетразола **1** и 207 г (1.5 моль) K₂CO₃. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до окончания выделения CO₂ (около 30 мин), охлаждают до 10 °С и при этой температуре по каплям добавляют 176 г (1.4 моль) Me₂SO₄. По окончании дозировки Me₂SO₄ продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 8 ч. Затем смесь разбавляют 1000 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой (2 × 500 мл) и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 155 г (85%), белые пластинки, т. пл. 140–141 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3453, 3340, 2956, 2920, 2853, 1642, 1615, 1468, 1451, 1427, 1269, 1094, 1034, 987, 951, 867, 559, 480, 419. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.65 (2H, с, NH₂); 4.40 (3H, с, OCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 156.1 (C-4'); 138.9 (C-3'); 134.2 (C-5); 69.8 (OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 184 [M+1]⁺ (2), 183 [M]⁺ (22), 153 [M-NO]⁺ (18), 126 [M-NHCNO]⁺ (99), 53 [HNCCN]⁺ (24), 43 [HN₃]⁺ (100), 30 [NO]⁺ (64), 15 [CH₃]⁺ (21). Найдено, m/z : 184.0578 [M+H]⁺, 206.0401 [M+Na]⁺. C₄H₆N₇O₂, C₄H₅N₇NaO₂. Вычислено, m/z : 184.0578, 206.0397.

* В спектрах ЯМР ¹³C атомы углерода фуразанового цикла обозначены как C-3' и C-4', атом углерода тетразольного цикла – C-5.

Гидролиз 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-метокситетразола (10**).** Метод I (гидролиз в кислой среде). В 5 мл AcOH растворяют 2.00 г (11 ммоль) соединения **10**, добавляют 5 мл конц. HCl. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч, охлаждают до комнатной температуры, растворители упаривают при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывают из воды. Выход соединения **1** 1.50 г (81%).

Метод II (гидролиз в щелочной среде). К раствору 0.50 г (12.5 ммоль) NaOH в смеси 2 мл H₂O и 2 мл MeOH добавляют 2.00 г (11 ммоль) соединения **10**. Полученный раствор кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 15 мин, охлаждают до комнатной температуры и подкисляют конц. HCl до pH 1. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход соединения **1** 1.65 г (89%).

Гидразиниевая соль 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**1b**).

Метод I. В 50 мл 2-PrOH растворяют 5.00 г (27 ммоль) тетразола **10**, добавляют 2.00 г (40 ммоль) N₂H₄·H₂O, реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч, затем отгоняют около 20–25 мл растворителя. Остаток охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 4.10 г (76%), мелкие бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 213–214 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3718, 3697, 3401, 3348, 3166, 2617, 1639, 1625, 1604, 1589, 1566, 1458, 1399, 1303, 1236, 1145, 1092, 980, 932, 888, 862, 771, 681, 590, 572, 495, 454. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.07 (7H, уш. с, NH₂, N₂H₅⁺). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 156.2 (C-4'); 137.7 (C-3'); 135.1 (C-5). Найдено, %: C 17.71; H 3.68; N 62.31. C₃H₇N₉O₂. Вычислено, %: C 17.91; H 3.51; N 62.67.

Метод II. К 10 мл 2-PrOH добавляют 1.00 г (5.9 ммоль) тетразола **1**. Смесь нейтрализуют добавлением 0.30 г (6.0 ммоль) N₂H₄·H₂O до pH 7, перемешивают при комнатной температуре в течение 10 мин, растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывают из MeOH. Выход 1.05 г (89%), мелкие бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 213–214 °С.

5-[4-(N-Ацетиламино)фуразан-3-ил]-1-гидрокситетразол (**12**).

При комнатной температуре при перемешивании к 5 мл Ac₂O добавляют 1.00 г (5.9 ммоль) тетразола **1**, затем в реакционную смесь вносят 0.01 г конц. H₂SO₄. После окончания экзотермической реакции (1–2 мин) реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, отделяют выпавший осадок фильтрованием, промывают водой и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 1.18 г (95%), белые пластинки неправильной формы, т. пл. 99–100 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3486, 3324, 3287, 1847, 1729, 1690, 1558, 1535, 1359, 1275, 1262, 1239, 1121, 1106, 996, 908, 804, 754, 596, 583. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 11.65 (1H, с, NH); 4.53 (1H, уш. с, OH); 2.09 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 169.4 (C=O); 150.5 (C-4'); 138.4 (C-3'); 138.0 (C-5); 23.2 (CH₃). Найдено, m/z : 212.0531 [M+H]⁺, 234.0348 [M+Na]⁺. C₅H₆N₇O₃, C₅H₅N₇NaO₃. Вычислено, m/z : 212.0527, 234.0346.

5-[4-(*N*-Ацетиламино)фуразан-3-ил]-1-метокситетразол (13). При комнатной температуре при перемешивании к 5 мл As_2O добавляют 1.80 г (0.01 моль) метокситетразола **10**, затем в реакционную смесь вносят 0.01 г конц. H_2SO_4 . После окончания экзотермической реакции (1–2 мин) реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и отделяют выпавший осадок фильтрованием, промывают водой и перекристаллизовывают из MeOH . Выход 2.10 г (95%), бесцветные ромбические кристаллы, т. пл. 109–110 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450, 3327, 3249, 3025, 2955, 1733, 1561, 1531, 1445, 1354, 1259, 1223, 1113, 1056, 994, 939, 909, 721, 678, 650, 594, 585, 548, 408, 401. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 11.50 (1H, с, NH); 4.37 (3H, с, OCH_3); 2.11 (3H, с, COCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 169.9 (C=O); 150.6 (C-4'); 138.8 (C-3'); 137.7 (C-5); 70.2 (OCH_3); 23.1 (CH_3). Найдено, m/z : 248.0494 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_7\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 248.0502.

1-Метокси-5-[4-(*N*-нитрамино)фуразан-3-ил]тетразол (14) и его аммониевая соль (14а). В нитрующую смесь, приготовленную медленным добавлением 5 мл As_2O к 5 мл 95% HNO_3 при охлаждении до 0–10 °С, при интенсивном перемешивании и внешнем охлаждении сухим льдом в ацетоне медленно добавляют 1.0 г (5.9 ммоль) метокситетразола **10**, поддерживая температуру в реакционной смеси в пределах 0–8 °С. По окончании дозировки исходного соединения смесь перемешивают при этой же температуре в течение 30 мин и выливают в 25 мл смеси воды со льдом. Выпавший осадок немедленно отделяют фильтрованием, промывают водой (2 × 10 мл) и сушат при комнатной температуре. Выход неочищенного продукта 1.1 г (87%), белый аморфный порошок, т. пл. 90–97 °С (с разл.). Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H и ВЭЖХ продукт нитрования содержит до 20% примесей. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3352, 2957, 2919, 2850, 1641, 1509, 1441, 1425, 1295, 1100, 998, 947, 781, 704, 614, 575, 559. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.80–6.40 (1H, уш. с, NH); 4.40 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 153.5 (C-4'); 139.4 (C-3'); 137.8 (C-5); 70.6 (OCH_3).

Для получения аммониевой соли **14а** отфильтрованный и промытый водой осадок нитрамина **14** переносят в 10 мл 2-PrOH, полученную суспензию подщелачивают добавлением 25% водного раствора аммиака до pH 8, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 95% EtOH. Выход 0.63 г (46%), светло-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 175–176 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3175, 1616, 1525, 1385, 1365, 1277, 1116, 996, 930, 878, 824, 773, 597, 500, 430. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.16 (4H, уш. с, NH_4^+); 4.35 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.2 (C-4'); 139.7 (C-3'); 138.8 (C-5); 70.1 (OCH_3). Найдено, %: C 19.38; H 3.06; N 51.87. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, %: C 19.60; H 2.88; N 51.42.

1-Гидрокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразол (15). Метод I. Окисление 5-(4-аминофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (**1**). К окислительной смеси, приготовленной из 32.6 мл (36.3 г, 0.32 моль) 30% водного раствора H_2O_2 и 40.0 мл (73.6 г, 0.72 моль) 96% H_2SO_4 (d 1.84 г/мл)

порциями по 2–3 г добавляют 13.5 г (0.08 моль) тетразола **1**, поддерживая температуру в реакционной смеси в пределах 50–55 °С. По окончании дозировки соединения **1** смесь продолжают перемешивать при 50–55 °С еще в течение 1 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и выливают в 200 мл смеси воды со льдом. Полученный раствор частично нейтрализуют добавлением 300.0 г (0.80 моль) кристаллического $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и экстрагируют EtOAc (5 × 25 мл). Объединенные органические экстракты промывают насыщенным раствором NaCl (2 × 25 мл), сушат над Na_2SO_4 . Раствор пропускают через слой Al_2O_3 (высота колонки 3 см, диаметр 1 см), растворитель упаривают при пониженном давлении. Продукт сушат до постоянного веса (около 48 ч) при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход 3.8 г (24%), светло-желтая вязкая гигроскопичная жидкость, растворимая в воде, CHCl_3 , EtOH, n_D^{25} 1.511. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 2934, 1574, 1412, 1390, 1339, 1245, 1109, 1005, 926, 904, 825, 806, 534, 502, 466, 455, 439, 420, 401. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.60 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.6 (уш., C-4'); 138.2 (C-3'); 134.6 (C-5). Найдено, %: C 14.96; H 2.37; N 41.23. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 15.33; H 2.14; N 41.70.

Метод II. Деметилирование 1-метокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразола (**16**). В 5 мл AcOH растворяют 2.13 г (0.01 моль) соединения **16**, добавляют 5 мл конц. HCl и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, растворители упаривают при пониженном давлении. Выход 1.60 г (81%), светло-желтая вязкая жидкость, n_D^{25} 1.513.

Аммониевая соль 1-гидрокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразола (15а). В 5 мл AcOH растворяют 2.0 г (10 ммоль) тетразола **15** и добавляют 1.0 г (13 ммоль) NH_4OAc . Полученный раствор упаривают на ротационном испарителе при пониженном давлении (температура бани 90–95 °С), остаток растворяют в 5 мл H_2O и снова упаривают при пониженном давлении. Добавление воды с последующим упариванием повторяют дважды, остаток растворяют в кипящем 2-PrOH. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают 10 мл Et₂O и перекристаллизовывают из 2-PrOH. Выход 1.4 г (65%), аморфный светло-желтый порошок, т. пл. 189–191 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3238, 3052, 2911, 1822, 1607, 1575, 1518, 1478, 1438, 1409, 1341, 1242, 1225, 1119, 1057, 992, 886, 823, 761, 611, 527, 463, 406. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.18 (1H, уш. с, NH_4^+). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 156.2 (C-4'); 139.7 (C-3'); 130.7 (C-5). Найдено, %: C 16.51; H 1.94; N 52.09. $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 16.67; H 1.87; N 51.85.

1-Метокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразол (16). При интенсивном перемешивании и внешнем охлаждении к 32.6 мл (36.3 г, 0.32 моль) 30% водного раствора H_2O_2 по каплям добавляют 40.0 мл (73.6 г, 0.72 моль) 96% H_2SO_4 (d 1.84 г/мл), следя за тем, чтобы температура в растворе не превышала 50–55 °С. Затем порциями по 2–3 г добавляют 14.6 г (0.08 моль) метокситетразола **10**, поддерживая температуру в реак-

ционной смеси в пределах 50–55 °С. По окончании дозировки соединения **10** смесь перемешивают при 50–55 °С еще 1 ч, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 50 мл смеси воды со льдом. Продукт реакции экстрагируют CH_2Cl_2 (4 × 30 мл). Объединенные органические экстракты промывают водой (2 × 10 мл), сушат над безводным MgSO_4 , растворитель упаривают при пониженном давлении. Выход 15.3 г (90%), светло-желтая подвижная жидкость, нерастворимая в воде, растворимая в полярных органических растворителях, n_D^{25} 1.512. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3450, 3327, 3249, 3025, 2955, 1733, 1561, 1531, 1445, 1354, 1259, 1223, 1113, 1056, 994, 939, 909, 721, 678, 650, 594, 585, 548, 408, 401. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.46 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 160.1 (уш., C-4'); 137.8 (C-3'); 136.3 (C-5); 70.6 (OCH_3).

Диаммониевая соль 3,3'-бис(1-гидрокситетразол-5-ил)-4,4'-азофуразана (3). В 10 мл AcOH растворяют 1.69 г (0.01 моль) тетразола **1**, добавляют 10 мл конц. HCl . К полученному раствору при температуре 20–30 °С и интенсивном перемешивании порциями по 100–200 мг добавляют 1.58 г (0.01 моль) KMnO_4 . Реакционную смесь нагревают до 50 °С и перемешивают при этой температуре в течение 30 мин. Избыток KMnO_4 разлагают добавлением нескольких капель 30% водного раствора H_2O_2 . Смесь разбавляют 50 мл H_2O , охлаждают до комнатной температуры и экстрагируют EtOAc (3 × 15 мл). Объединенные органические экстракты промывают насыщенным водным раствором NaCl (3 × 10 мл). Органическую фазу осторожно подщелачивают добавлением по каплям 25% водного раствора аммиака до pH 8, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси 2- $\text{PrOH-H}_2\text{O}$, 10:1. Выход 1.25 г (68%), мелкие оранжевые кристаллы, т. пл. 252–253 °С (с разл.) (т. пл. 266 °С (с разл., ДСК)¹²). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3182, 3045, 2831, 1597, 1498, 1434, 1414, 1377, 1280, 1224, 1127, 1071, 1015, 993, 910, 855, 772, 697, 624, 524, 404. (ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3188, 3145, 1686, 1597, 1498, 1435, 1405, 1276, 1224, 1124, 989, 854, 769).¹² Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.12 (8H, уш. с, 2NH_4^+). (Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 7.10.¹²) Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 162.3 (C-4'); 138.2 (C-3'); 131.9 (C-5). (Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 162.1; 138.1; 131.8.¹²)

3,3'-Бис(1-метокситетразол-5-ил)-4,4'-азофуразан (17). В 10 мл AcOH растворяют 1.83 г (0.01 моль) тетразола **10**, добавляют 10 мл конц. HCl . К полученному раствору при температуре 20–30 °С и интенсивном перемешивании добавляют 1.60 г (0.01 моль) KMnO_4 . Реакционную смесь нагревают до 50 °С и перемешивают при этой температуре в течение 30 мин. Избыток KMnO_4 разлагают добавлением нескольких капель 30% водного раствора H_2O_2 . Смесь разбавляют 50 мл H_2O , охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH . Выход 1.55 г (85%), красные иглы, т. пл. 127–128 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3437, 3027, 2958, 2920, 1618, 1452, 1439, 1422, 1382, 1254, 1112, 1046, 1003, 944, 905, 870, 611. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.40 (6H, с, 2OCH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 162.2 (C-4'); 138.2 (C-3'); 137.4 (C-5); 70.3 (OCH_3). Найдено, m/z : 385.0590 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{NaO}_4$. Вычислено, m/z : 385.0589.

***N,N'*-Бис[4-(1-метокситетразол-5-ил)фуразан-3-ил]-гидразин (18).** В 5 мл MeCN растворяют 1.0 г (2.76 ммоль) азотетразола **17** и при температуре 20–25 °С добавляют 0.4 г (8.00 ммоль) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Через 1–2 мин наблюдается обесцвечивание раствора и выпадение белого осадка. Смесь перемешивают при температуре 20–25 °С в течение 30 мин, разбавляют 10 мл H_2O , осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH . Выход 0.71 г (71%), белый порошок, т. пл. 238–240 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3342, 1636, 1600, 1489, 1462, 1266, 1112, 996, 947, 803, 579. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.38 (2H, с, 2NH); 4.44 (6H, с, 2OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 157.0 (C-4'); 138.2 (C-3'); 133.3 (C-5); 70.0 (OCH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364 [M]⁺ (25), 263 (13), 232 (55), 168 [$\text{M}/2-\text{CH}_2$]⁺ (14), 164 (14), 141 (30), 139 (22), 137 (45), 126 (28), 122 (100), 110 (20), 99 (22), 98 (32), 96 (20), 95 (31), 83 (16), 53 [HNCCN]⁺ (18), 30 [NO]⁺ (37). Найдено, m/z : 365.0931 [$\text{M}+\text{H}$]⁺, 387.0744 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺. $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_4$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{NaO}_4$. Вычислено, m/z : 365.0926, 387.0745.

1-Метокси-5-(4-метоксифуразан-3-ил)тетразол (19). В 20 мл MeOH растворяют 2.13 г (10 ммоль) тетразола **16** и добавляют 1.50 г (18 ммоль) NaHCO_3 . Реакционную смесь перемешивают при 20–25 °С в течение 5 ч, затем разбавляют 50 мл H_2O и охлаждают до 10 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного MeOH . Выход 1.60 г (82%), мелкие белые пластинки, т. пл. 116–117 °С ($\text{MeOH-H}_2\text{O}$, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3437, 2920, 2853, 1622, 1577, 1472, 1454, 1414, 1261, 1194, 1154, 1106, 1044, 996, 977, 938, 916, 873, 590, 572, 462, 418. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.40 (3H, с, OCH_3 (тетразол)); 4.23 (3H, с, OCH_3 (фуразан)). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 164.6 (C-4'); 137.8 (C-3'); 134.7 (C-5); 70.0 (OCH_3 (тетразол)); 60.8 (OCH_3 (фуразан)). Найдено, m/z : 199.0576 [$\text{M}+\text{H}$]⁺, 221.0392 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_6\text{O}_3$, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 199.0574, 221.0393.

5-(4-Гидроксифуразан-3-ил)-1-метокситетразол (20). К раствору 2.13 г (10 ммоль) тетразола **16** в 20 мл MeOH по каплям добавляют раствор 1.40 г (25 ммоль) KOH в 10 мл MeOH . Реакционную смесь перемешивают при 20–25 °С в течение 5 ч, затем разбавляют 20 мл H_2O , подкисляют конц. HCl до pH 1 и упаривают при пониженном давлении. Остаток экстрагируют кипящим 2- PrOH (2 × 10 мл), отфильтровывают от неорганических солей, к горячему фильтрату по каплям добавляют воду до начала кристаллизации, затем смесь охлаждают до 10 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного MeOH . Выход 1.30 г (71%), сростки мелких кристаллов неправильной формы, т. пл. 161–162 °С ($\text{MeOH-H}_2\text{O}$, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3557, 3473, 2958, 1638, 1439, 1352, 1304, 1221, 1106, 985, 948, 763, 738, 700, 630, 581, 441, 413. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.11 (1H, уш. с, OH); 4.38 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 164.8 (C-4'); 138.5 (C-3'); 135.9 (C-5); 70.0 (OCH_3). Вычислено, %: C 26.09;

H 2.19; N 45.65. $C_4H_4N_6O_3$. Найдено, %: C 25.93; H 2.28; N 45.38. Калиевую соль соединения **20** получают смешением растворов 1.00 г (5.4 ммоль) соединения **20** в 10 мл 2-PrOH и 0.34 г (6.0 ммоль) KOH в 2 мл MeOH. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл ацетона и высушивают на воздухе. Выход 1.05 г (88%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 271–272 °С (со взрывом).

5-(4-Азидофуразан-3-ил)-1-метокситетразол (21). В 20 мл MeCN растворяют 2.13 г (10 ммоль) тетразола **16** и добавляют 1.00 г (15 ммоль) NaN_3 . Реакционную смесь перемешивают при температуре 40–45 °С в течение 5 ч, затем разбавляют 50 мл H_2O и охлаждают до 10 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного MeOH. Выход 1.60 г (76%), сростки мелких кристаллов, т. пл. 84–85 °С (MeOH– H_2O , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3023, 2957, 2922, 2148, 1546, 1454, 1432, 1383, 1291, 1183, 1097, 1034, 997, 941, 903, 878, 771, 589. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 4.43 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 153.6 (C-4'); 137.7 (C-3'); 137.2 (C-5); 70.2 (OCH_3). Найдено, m/z : 210.0485 $[M+H]^+$, 232.0296 $[M+Na]^+$. $C_4H_4N_9O_2$, $C_4H_3N_9NaO_2$. Вычислено, m/z : 210.0482, 232.0302.

Получение соединений 22a–d реакцией 1-метокси-5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразола (16) с аминами. При перемешивании и охлаждении к раствору 2.13 г (10 ммоль) тетразола **16** в 15 мл MeCN по каплям добавляют 22 ммоль соответствующего амина (газообразные при комнатной температуре амины используют в виде водных растворов), поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 25–30 °С. Реакционную смесь перемешивают при 30 °С в течение 1 ч и выливают в 50 мл H_2O . Выпавший продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного MeOH.

5-[4-(N-Метиламино)фуразан-3-ил]-1-метокситетразол (22a) получают обработкой тетразола **16** 34% водным раствором $MeNH_2$. Выход 1.30 г (67%), сростки белых мелких кристаллов неправильной формы, т. пл. 133–134 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3401, 3362, 2964, 2921, 1629, 1604, 1510, 1458, 1441, 1417, 1263, 1159, 1112, 1021, 998, 942, 862, 589, 576. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.61 (1H, к, $J = 4.9$, NH); 4.40 (3H, с, OCH_3); 2.95 (3H, д, $J = 4.9$, $NHCH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 157.0 (C-4'); 136.8 (C-3'); 133.6 (C-5); 69.8 (OCH_3); 31.3 ($NHCH_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 197 $[M]^+$ (5), 166 $[M-NO-H]^+$ (4), 98 $[C_2N_2ONHCH_3]^+$ (12), 72 $[HN_2CNOH]^+$ (15), 68 $[C_2N_2O]^+$ (17), 53 $[HNCCN]^+$ (31), 42 $[CNO]^+$ (36), 30 $[NO]^+$ (100); 15 $[CH_3]^+$ (23). Найдено, m/z : 198.0738 $[M+H]^+$. $C_5H_8N_7O_2$. Вычислено, m/z : 198.0733.

5-[4-(N,N-Диметиламино)фуразан-3-ил]-1-метокситетразол (22b) получают обработкой тетразола **16** 33% водным раствором Me_2NH . Выход 1.10 г (52%), мелкие бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 63–64 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430, 3037, 3010, 2970, 2959, 2932, 2828, 1603, 1579, 1463, 1440, 1429, 1269, 1100, 997, 950, 570. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 4.42 (3H, с, OCH_3); 2.97 (6H, с, $N(CH_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.5 (C-4'); 138.8 (C-3'); 134.1 (C-5); 70.2 (OCH_3); 41.2 ($N(CH_3)_2$).

Найдено, m/z : 234.0715 $[M+Na]^+$. $C_6H_9N_7NaO_2$. Вычислено, m/z : 234.0710.

5-[4-(N-трет-Бутиламино)фуразан-3-ил]-1-метокситетразол (22c) получают обработкой тетразола **16** трет-бутиламино. Выход 1.40 г (60%), белые мелкие пластинки неправильной формы, т. пл. 62–63 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380, 2976, 1633, 1580, 1527, 1464, 1455, 1435, 1408, 1371, 1364, 1297, 1266, 1230, 1113, 995, 956, 918, 575. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 6.07 (1H, с, NH); 4.40 (3H, с, OCH_3); 1.43 (9H, с, $C(CH_3)_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 153.8 (C-4'); 138.8 (C-3'); 134.2 (C-5); 69.7 (OCH_3); 52.4 ($C(CH_3)_3$); 28.1 ($C(CH_3)_3$). Найдено, m/z : 262.0999 $[M+Na]^+$. $C_8H_{13}N_7NaO_2$. Вычислено, m/z : 262.1023.

1-Метокси-5-[4-(морфолин-4-ил)фуразан-3-ил]-тетразол (22d) получают обработкой тетразола **16** морфолином. Выход 1.80 г (71%), крупные бесцветные пластинки неправильной формы, т. пл. 95–96 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3436, 3018, 2973, 2915, 2866, 1596, 1547, 1447, 1437, 1269, 1114, 1070, 1028, 996, 952, 913, 583. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 4.42 (3H, с, OCH_3); 3.77–3.73 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.38–3.34 (4H, м, CH_2NCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.3 (C-4'); 138.8 (C-3'); 135.5 (C-5); 70.1 (OCH_3); 65.7 (CH_2OCH_2); 49.4 (CH_2NCH_2). Найдено, m/z : 276.0817 $[M+Na]^+$. $C_8H_{11}N_7NaO_3$. Вычислено, m/z : 276.0815.

Гидразиниевая соль 5-(4-гидразинофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразола (23). В 20 мл MeCN растворяют 2.13 г (10 ммоль) тетразола **16**, при температуре 15–20 °С по каплям добавляют 1.50 г (30 ммоль) $N_2H_4 \cdot H_2O$ и перемешивают реакционную смесь при этой температуре в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 1.60 г (75%), светло-серые сростки мелких кристаллов неправильной формы, т. пл. 224–225 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3437, 3321, 3303, 3242, 3205, 3017, 2961, 2916, 2676, 1663, 1640, 1585, 1552, 1509, 1456, 1400, 1364, 1281, 1233, 1192, 1141, 1113, 1008, 989, 976, 860, 781, 421. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 9.05 (1H, с, NH); 7.10 (5H, уш. с, $N_2H_5^+$); 4.58 (2H, уш. с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 160.2 (C-4'); 136.2 (C-3'); 134.8 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 184 $[M]^+$ (2), 69 (11), 68 (10), 53 $[HNCCN]^+$ (33), 43 $[HN_3]^+$ (22), 31 $[N_2H_3]^+$ (63), 30 $[NO]^+$ (100), 29 (31). Найдено, m/z : 229.0170 $[M-H+2Na]^+$. $C_3H_3N_8Na_2O_2$. Вычислено, m/z : 229.0169.

1-Гидрокси-5-{4-[2-(1-изопропилиден)гидразино]фуразан-3-ил}тетразол (24). К 10 мл ацетона добавляют 1.00 г (4.6 ммоль) соли **23** и 0.2 мл AcOH. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч, затем растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток промывают водой и перекристаллизовывают из водного MeOH. Выход 0.65 г (55%), белый аморфный порошок, т. пл. 161–162 °С ($MeOH-H_2O$, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3276, 3181, 3076, 3004, 2755, 2645, 1694, 1607, 1582, 1532, 1456, 1443, 1417, 1338, 1291, 1260, 1232, 1125, 989, 970, 930, 869, 793, 751, 678, 571, 447. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7.05 (2H, уш. с, NH, OH); 4.17 (6H, с, $2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 168.8 (C-4'); 157.4 (C-3'); 136.2 ($N=C(CH_3)_2$); 134.6

(C-5); 20.8 (2CH₃). Найдено, %: С 32.35; Н 3.71; N 49.67. C₆H₈N₈O₂. Вычислено, %: С 32.15; Н 3.60; N 49.98.

5-[4-[2-(1-Бензилиден)гидразино]фуразан-3-ил]-1-гидрокситетразол (25). К 10 мл MeOH добавляют 1.00 г (4.6 ммоль) соли **23**, 1.00 г (9.4 ммоль) бензальдегида и 0.2 мл AcOH. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч, затем разбавляют 50 мл H₂O, выпавшее масло декантируют и перекристаллизовывают из водного MeOH. Выход 0.94 г (75%), мелкие серые пластинки, т. пл. 223–225 °С (с разл.) (MeOH–H₂O, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3437, 3289, 3026, 2960, 2917, 2851, 2594, 1615, 1450, 1385, 1113, 1090, 1070, 1059, 999, 990, 952, 872, 762, 696. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 11.54 (1H, с, NH); 8.15 (1H, с, N=CH); 7.54–7.45 (5H, м, H Ph); 4.71 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 155.4 (C-4'); 145.6 (N=CH); 137.8 (C-3'); 134.6 (C-1 Ph); 134.4 (C-5); 130.1 (C-4 Ph); 129.2 (C-3,5 Ph); 127.0 (C-2,6 Ph). Найдено, %: С 43.95; Н 3.13; N 41.31. C₁₀H₈N₈O₂. Вычислено, %: С 44.12; Н 2.96; N 41.16.

Аммониевая соль 1-гидрокси-5-[4-(пиразол-1-ил)фуразан-3-ил]тетразола (26). К 10 мл MeOH добавляют 1.00 г (4.6 ммоль) соли **23** и 3.28 г (20.0 ммоль) 1,1,3,3-тетраметоксипропана. Реакционную смесь нагревают до 40 °С, подкисляют конц. HCl до pH 1 и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем смесь упаривают при пониженном давлении досуха, остаток экстрагируют 10 мл 10% водного раствора аммиака. Нерастворимые примеси отфильтровывают, фильтрат промывают CH₂Cl₂ (2 × 5 мл). Водный слой отделяют, упаривают при пониженном давлении досуха, сухой остаток перекристаллизовывают из MeOH. Выход 0.77 г (71%), мелкие белые иглы, т. пл. 194–195 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3436, 3201, 3122, 3045, 2940, 2848, 2818, 2773, 1607, 1576, 1506, 1455, 1417, 1406, 1391, 1379, 1230, 1211, 1171, 1120, 1053, 1021, 1001, 929, 883, 785, 756, 642, 606, 516, 450, 422. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.48 (1H, д, *J* = 2.5, H-5'); 7.88 (1H, д, *J* = 1.8, H-3'); 7.33 (4H, уш. с, NH₄⁺); 6.65 (1H, д, *J* = 2.5; *J* = 1.7, H-4'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.5 (C-4'); 144.4 (C-3 (пиразол)); 139.9 (C-3'); 132.7 (C-5 (пиразол)); 132.0 (C-5); 109.8 (C-4 (пиразол)). Найдено, *m/z*: 221.0524 [M+H]⁺. C₆H₅N₈O₂. Вычислено, *m/z*: 221.0529.

Аммониевая соль 1-гидрокси-5-[4-(3,5-диметилпиразол-1-ил)фуразан-3-ил]тетразола (27). К 10 мл AcOH добавляют 1.00 г (4.6 ммоль) соли **23** и 2.00 г (20.0 моль) ацетилацетона. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч, затем обрабатывают, как указано выше для получения пиразола **26**. Выход 0.89 г (73%), мелкие белые кристаллы неправильной формы, т. пл. 221–222 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3195, 3121, 2984, 2854, 1601, 1572, 1474, 1454, 1437, 1424, 1410, 1373, 1342, 1293, 1223, 1033, 1016, 1007, 984, 864, 809, 781, 749, 454. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.24 (4H, уш. с, NH₄⁺); 6.19 (1H, с, H-4'); 2.30 (3H, с, CH₃); 2.07 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.1 (C-4'); 151.8 (C-3 (пиразол)); 144.7 (C-3'); 143.0 (C-5 (пиразол)); 132.2 (C-5); 109.2 (C-4 (пиразол)); 13.7 (CH₃); 11.8 (CH₃). Найдено, *m/z*: 249.0838 [M+H]⁺,

271.0659 [M+Na]⁺. C₈H₉N₈O₂, C₈H₈N₈NaO₂. Вычислено, *m/z*: 249.0843, 271.0662.

Получение нитрилов 28, 29. При перемешивании к 20 мл HNO₃ (*d* 1.5) небольшими порциями добавляют 10 ммоль тетразола **26** или **27**, поддерживая температуру в пределах 5–10 °С. Затем при этой температуре по каплям добавляют 20 мл конц. H₂SO₄ (в процессе добавления H₂SO₄ наблюдается интенсивное газовыделение). Смесь оставляют при комнатной температуре на 5 ч и выливают в 50 г колотога льда. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой, сушат при комнатной температуре и перекристаллизовывают из смеси PhH–гексан, 1:1.

4-(4-Нитро-1H-пиразол-1-ил)фуразан-3-карбонитрил (28). Выход 1.34 г (65%), сростки мелких игольчатых кристаллов, т. пл. 93–94 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3136, 3122, 3105, 3087, 2719, 1593, 1531, 1522, 1439, 1418, 1402, 1336, 1300, 1198, 1059, 999, 933, 886, 816, 752, 580. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 9.97 (1H, с, H-5'); 8.92 (1H, с, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.9 (C-4); 140.0 (C-3 (пиразол)); 139.9 (C-5 (пиразол)); 131.8 (C-4 (пиразол)); 129.3 (C-3); 107.6 (CN). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 206 [M]⁺ (100), 121 (70), 38 [NCN]⁺ (10), 30 [NO]⁺ (45). Найдено, %: С 35.14; Н 1.13, N 40.98. C₆H₂N₆O₃. Вычислено, %: С 34.96; Н 0.98; N 40.77.

4-(3,5-Диметил-4-нитро-1H-пиразол-1-ил)фуразан-3-карбонитрил (29). Выход 1.59 г (68%), длинные иглы, т. пл. 59–60 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3008, 2936, 2853, 2262, 1595, 1527, 1506, 1483, 1410, 1401, 1378, 1361, 1346, 1260, 1156, 1143, 1053, 1018, 883, 843, 787, 767, 599. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.90 (3H, с, CH₃); 2.57 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.7 (C-4); 149.4 (C-3 (пиразол)); 145.2 (C-5 (пиразол)); 134.2 (C-4 (пиразол)); 130.4 (C-3); 107.8 (CN); 14.2 (CH₃); 13.0 (CH₃). Найдено, %: С 40.85; Н 2.72; N 36.03. C₈H₆N₆O₃. Вычислено, %: С 41.03; Н 2.58; N 35.89.

1-Гидрокси-5-(4-метоксифуразан-3-ил)тетразол (30). В 5 мл AcOH растворяют 1.98 г (10.00 ммоль) диметоксипроизводного **19** и добавляют 5 мл конц. HCl. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч, охлаждают до комнатной температуры, растворители упаривают при пониженном давлении. Остаток обрабатывают 3 мл 15 н. водного раствора аммиака, фильтруют, фильтрат упаривают при пониженном давлении. Твердый остаток аммониевой соли **30a** перекристаллизовывают из смеси 2-PrOH–PhMe, 1:5. Выход соли **30a** 1.53 г (71%), удлиненные пластинки неправильной формы, т. пл. 214–215 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3183, 3058, 2852, 1646, 1613, 1585, 1458, 1444, 1406, 1227, 1132, 1067, 991, 760, 580, 501. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.90 (4H, уш. с, NH₄⁺); 4.12 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 164.8 (C-4'); 137.0 (C-3'); 132.1 (C-5); 60.1 (OCH₃). Для выделения свободного тетразола **30** 1.00 г (4.65 ммоль) полученной аммониевой соли растворяют в 2 мл 2-PrOH, подкисляют конц. HCl до pH 1 и упаривают досуха. Остаток экстрагируют Et₂O (2 × 5 мл), фильтруют, фильтрат разбавляют 5 мл CCl₄ и оставляют медленно упариваться при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промы-

вают 5 мл гексана. Выход 0.57 г (62%), бесцветные мелкие кристаллы, т. пл. 83–84 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3385, 3012, 2952, 1797, 1616, 1575, 1457, 1415, 1392, 1263, 1198, 1169, 1138, 1069, 998, 975, 867, 586, 533, 481, 436, 407. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.65 (1H, уш. с, OH); 4.12 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 164.7 (C-4); 136.6 (C-3); 134.9 (C-5); 60.7 (OCH_3). Найдено, %: С 25.87; Н 2.36; N 45.21. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: С 26.09; Н 2.19; N 45.65.

5-(4-Азидофуразан-3-ил)-1-гидрокситетразол (31). В 5 мл AsOH растворяют 2.09 г (10.0 ммоль) азидопроизводного **21** и добавляют 5 мл конц. HCl . Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч, охлаждают до комнатной температуры, растворители упаривают при пониженном давлении. Остаток растворяют в 15 мл 2-PrOH, подщелачивают 15 н. водным раствором аммиака до pH 8, добавляют 20 мл PhMe, нагревают до кипения и медленно упаривают до начала кристаллизации. Смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок аммониевой соли тетразола **31a** отфильтровывают, промывают на фильтре 5 мл CH_2Cl_2 и высушивают. Выход 2.01 г (95%), белые иглы, т. пл. 178–179 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3171, 3057, 2837, 2149, 1607, 1546, 1467, 1444, 1416, 1386, 1229, 1181, 988, 876, 779, 530, 440. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.36–7.11 (4H, м, NH_4^+). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 153.1 (C-4); 139.3 (C-3); 132.2 (C-5). Найдено, %: С 16.51; Н 2.02; N 66.14. $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 16.99; Н 1.90; N 66.03. Для выделения свободного тетразола **31** 1.00 г (4.7 ммоль) аммониевой соли **31a** растворяют в 3 мл ледяной воды и подкисляют конц. HCl до pH 1. Смесь охлаждают при перемешивании до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из воды и сушат в вакууме при 70 °С. Выход 0.84 г (92%), мелкие белые пластинки, т. пл. 185–187 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3549, 3326, 3319, 2152, 1582, 1539, 1478, 1445, 1434, 1418, 1387, 1297, 1267, 1196, 1061, 1045, 996, 887, 865, 858, 782, 530, 441. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.65 (1H, уш. с, OH). (Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 8.45.³⁰) Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 153.5 (C-4); 137.3 (C-3); 136.4 (C-5). Найдено, %: С 18.27; Н 0.94; N 64.82. $\text{C}_3\text{HN}_9\text{O}_2$. Вычислено, %: С 18.47; Н 0.52; N 64.61.

1-Гидрокси-5-[4-(морфолин-4-ил)фуразан-3-ил]-тетразол (32). В 5 мл AsOH растворяют 1.26 г (5 ммоль) соединения **22d** и добавляют 5 мл конц. HCl . Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 25 мл H_2O . Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 1.10 г (92%), белые иглы, т. пл. 235–236 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2993, 2976, 2932, 2878, 2855, 2696, 1557, 1447, 1379, 1302, 1266, 1169, 1118, 1111, 1066, 1034, 1019, 998, 910, 881, 845, 755, 566, 436. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.14 (1H, уш. с, OH); 3.73–3.68 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.26–3.22 (4H, м, CH_2NCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.2 (C-4); 137.8 (C-3); 135.4 (C-5); 65.7 (CH_2OCH_2); 48.9 (CH_2NCH_2). Найдено, m/z : 240.0833 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 262.0658 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_7\text{O}_3$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_7\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 240.0839, 262.0659.

Рентгеноструктурные исследования соединений 31 и 31a выполнены с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur (Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором Eos, источником излучения – $\text{MoK}\alpha$ (длина волны 0.71073 Å) и системой термостатирования кристалла Cryostream (Oxford Cryosystems) при 100 К. Пригодные для анализа кристаллы получены медленным испарением в изотермических условиях (20 °С) растворителя из водных растворов соответствующих соединений. Первичная обработка экспериментальных данных проведена в пакете программ CryoAlis PRO (Aligent Technologies).⁶² Расшифровка и уточнение структур выполнены в программе Olex2 с использованием пакета программ SHELX.⁶³ Бесцветные хорошо ограненные кристаллы **31** принадлежат к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: пространственная группа $P2_1/n$; a 10.0019(14), b 6.2195(7), c 13.5749(18) Å; β 107.701°; V 804.48(19) Å³; Z 4; d 1.760 г/см³; μ 0.154 мм⁻¹. Бесцветные хорошо ограненные кристаллы **31a** принадлежат к ромбической сингонии. Основные кристаллографические данные: пространственная группа $P2_1/2_1/2_1$; a 4.7397(3), b 12.0960(6), c 13.9889(6) Å; β 90°; V 802.01(7) Å³; Z 4; d 1.757 г/см³; μ 0.149 мм⁻¹. Полная информация по исследованным структурам **31** и **31a** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1523288 и CCDC 1533574 соответственно).

Список литературы

- Badgajar, D. M.; Talawar, M. B.; Asthana, S. N.; Mahulikar, P. P. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 289.
- Spear, R. J.; Wilson, W. S. *J. Energ. Mater.* **1984**, *2*, 61.
- Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. *Thermochim. Acta* **2002**, *384*, 187.
- Thangaduraia, S.; Kartha, K. P. S.; Sharma, D. R.; Shukla, S. K. *Sci. Technol. Energ. Mater.* **2004**, *65*, 216.
- Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D. *Organic Chemistry of Explosives*; Wiley: New York, 2007, 414 p.
- Zhao, T.; Li, L.; Dong, Z.; Zhang, Y.; Zhang, G.; Huang, M.; Li, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 304.
- Li, X.-H.; Zhang, R.-Z.; Cui, H.-L.; Yong, Y.-L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 153. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 153.]
- Sabatini, J. J.; Oyler, K. D. *Crystals* **2016**, *6*, 5.
- Yin, P.; Zhang, Q.; Shreeve, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 4.
- Albini, A.; Pietra, S. *Heterocyclic N-oxides*; CRC Press, Inc.: Boca Raton, 1991, 328 p.
- Göbel, M.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17216.
- Wei, H.; Zhang, J.; He, C.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 8607.
- Ostrovskii, V. A.; Pevzner, M. S.; Kofman, T. P.; Shcherbinin, M. B.; Tselinskii, I. V. *Targets Heterocycl. Syst.* **1999**, *3*, 467.
- Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Elsevier: Amsterdam, 2008, vol. 6, p. 257.
- Peng, L.; Li, Y.; Yang, Y.; Liu, W.; Zhang, X.; Pang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 667.
- Klapötke, T. M. *Chemistry of High-Energy Materials*; Walter de Gruyter GmbH: Berlin/Boston, 2015, 3rd ed., 333 p.
- Sheremetev, A. B.; Makhova, N. N.; Friedrichsen, W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, *78*, 65.

18. Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, 85, 1097. [*Успехи химии* **2016**, 85, 1097.]
19. Zhang, J.; Mitchell, L. M.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10532.
20. Zhai, L.-J.; Fan, X.-Z.; Wang, B.-Z.; Huo, H.; Li, Y.-N.; Bi, F.-Q.; Zhang, J.-L. *Chin. J. Energ. Mater.* **2016**, 24, 862.
21. Fischer, D.; Klapötke, T. M.; Reymann, M.; Stierstorfer, J.; Völkl, M. B. R. *New J. Chem.* **2015**, 39, 1619.
22. Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2015**, 40, 366.
23. Tang, Y.; He, C.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Asian J.* **2016**, 11, 3113.
24. Fischer, N.; Fischer, D.; Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20418.
25. Fischer, N.; Gao, L.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *Polyhedron* **2013**, 51, 201.
26. Huang, H.; Shi, Y.; Yang, J.; Li, B. *J. Energ. Mater.* **2015**, 33, 66.
27. Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. In *Green Energetic Materials*; Brinck, T., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2014, p. 135.
28. Luk'yanov, O. A.; Shlykova, N. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1987**, 36, 2358. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1987**, 2540.]
29. Begtrup, M. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Elsevier: New York, 2012, vol. 106, p. 1.
30. Tselinskii, I. V.; Mel'nikova, S. F.; Romanova, T. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1638. [*Журн. орган. химии* **2001**, 37, 1708.]
31. Andrianov, V. G.; Semenikhina, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1992**, 28, 581. [*Химия гетероцикл. соединений* **1992**, 687.]
32. Andrianov, V. G.; Semenikhina, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, 25, 1419. [*Химия гетероцикл. соединений* **1989**, 1700.]
33. Yarovenko, V. N.; Lysenko, O. V.; Krayushkin, M. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, 29, 452. [*Химия гетероцикл. соединений* **1993**, 529.]
34. Tselinskii, I. V.; Mel'nikova, S. F.; Romanova, T. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 430. [*Журн. орган. химии* **2001**, 37, 455.]
35. Fischer, N.; Klapötke, T. M.; Reymann, M.; Stierstorfer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2167.
36. Lim, C.-H.; Kim, T.-K.; Kim, K.-H.; Chung, K.-H.; Kim, J.-S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 1400.
37. Gajewski, T. F.; Spranger, S.; Leung, M. WO2014066834.
38. Huang, X.; Gillies, R. J.; Tian, H. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2015**, 58, 156.
39. Zhou, Y.-S.; Wang, B.-Z.; Li, J.-K.; Zhou, C.; Hu, L.; Chen, Z.-Q.; Zhang, Z.-Z. *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **2011**, 69, 1673.
40. Pagoria, P.; Zhang, M.; DeHope, A.; Lee, G.; Mitchell, A.; Leonard, P. In *Proceeding of the 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 18–20, 2012*; Pardubice, 2012, p. 54.
41. Luk'yanov, O. A.; Shlykova, N. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1984**, 33, 161. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1984**, 181.]
42. Berezina, S. E.; Remizova, L. A.; Dielimoriba, D.; Domnin, I. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1629. [*Журн. орган. химии* **2001**, 37, 1700.]
43. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, 20, 937. [*Химия гетероцикл. соединений* **1984**, 1155.]
44. Novikova, T. S.; Mel'nikova, T. M.; Kharitonova, O. V.; Kulagina, V. O.; Aleksandrova, N. S.; Sheremetev, A. V.; Pivina, T. S.; Khmel'nitskii, L. I.; Novikov, S. S. *Mendeleev Commun.* **1994**, 4, 138.
45. Степанов, А. И.; Санников, В. С.; Дашко, Д. В.; Астратъев, А. А. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **2014**, 26(52), 42.
46. Eman, V. E.; Sukhanov, M. S.; Lebedev, O. V.; Batog, L. V.; Konstantinova, L. S.; Rozhkov, V. Yu.; Khmel'nitskii, L. I. *Mendeleev Commun.* **1996**, 6, 66.
47. Sheremetev, A. B.; Kulagina, V. O.; Aleksandrova, N. S.; Dmitriev, D. E.; Strelenko, Y. A.; Lebedev, V. P.; Matyushin, Y. N. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1998**, 23, 142.
48. Sheremetev, A. B.; Shatunova, E. V.; Averkiev, B. B.; Dmitriev, D. E.; Petukhov, V. A.; Antipin, M. Yu. *Heteroat. Chem.* **2004**, 15, 131.
49. Sheremetev, A. B.; Andrianov, V. G.; Mantseva, E. V.; Shatunova, E. V.; Aleksandrova, N. S.; Yudin, I. L.; Dmitriev, D. E.; Averkiev, B. B.; Antipin, M. Yu. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, 53, 596. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2004**, 569.]
50. Шереметев, А. Б.; Харитонов, О. В.; Манцева, Е. В.; Кулагина, В. О.; Шатунова, Е. В.; Александрова, Н. С.; Мельникова, Т. М.; Иванова, Е. А.; Дмитриев, Д. Е.; Эман, В. А.; Юдин, И. Л.; Кузьмин, В. С.; Стреленко, Ю. А.; Новикова, Т. С.; Лебедев, О. В.; Хмельницкий, Л. И. *Журн. орган. химии* **1999**, 35, 1555.
51. Dmitriev, D. E.; Strelenko, Yu. A.; Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013**, 62, 504. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2013**, 503.]
52. Izsák, D.; Klapötke, T. M. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2015**, 12, 403.
53. ГОСТ 4545–88. *Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару*. Взамен ГОСТ 4545–80; Введ. 01.07.89. 18 с.
54. ГОСТ 50835–95. *Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге*. Введ. 01.01.97. 16 с.
55. Li, H.; Huang, M.; Li, J.; Cheng, B.; Zhou, X. *Chin. J. Synth. Chem.* **2007**, 15, 710.
56. Zhou, Y.-S.; Wang, B.-Z.; Zhou, C.; Li, J.-K.; Chen, Z.-Q.; Lian, P.; Zhang, Z.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1044.
57. Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 11, 2266.
58. Sheremetev, A. B.; Lyalin, B. V.; Kozeev, A. M.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *RSC Adv.* **2015**, 5, 37617.
59. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Guy Orpen, A.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
60. Степанов, А. И.; Санников, В. С.; Дашко, Д. В.; Астратъев, А. А. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **2014**, 25(51), 32.
61. Yan, B.; Li, H.; Ma, H.; Song, J.; Zhao F. *J. Chem. Soc. Pak.* **2013**, 35, 516.
62. *CrysAlis PRO version 171.35.19*; Agilent Technologies UK Ltd.: Yarnton, 2011.
63. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.