

Синтез и свойства 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана

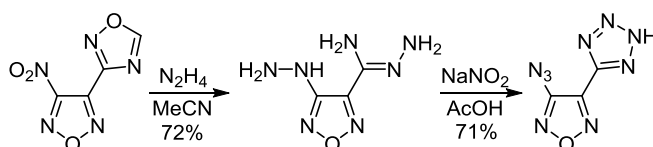
Андрей И. Степанов^{1*}, Владимир С. Санников¹, Дмитрий В. Дашко¹,
Алексей Г. Росляков¹, Александр А. Астратьев¹, Елена В. Степанова²,
Зайнутдин Г. Алиев³, Тельман К. Гончаров³, Сергей М. Алдошин³

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

³ Институт проблем химической физики РАН,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия; e-mail: aliev@icp.ac.ru

Поступило 30.12.2016
Принято после доработки 1.03.2017



Описана эффективная схема синтеза нового энергоемкого соединения, 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана, из 4-амино-*N*-гидроксифуразан-3-карбоксимидамида. Структура 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана доказана спектроскопией ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрией и рентгеноструктурным анализом. 3-Азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P*2₁/*n*, плотность монокристалла *d* 1.953 г·см⁻³ (100 К). По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан плавится при 103.3 °С, а максимум экзотермы терморазложения наблюдается при 185.6 °С. Чувствительность 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана к удару (2 кг, 25 см) 36% (частота взрывов) и к трению 1450 кг·см⁻³ (нижний предел) находится на уровне тетранитрата пентаэритрита. Получены и охарактеризованы соли 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана с аммиаком и гуанилмочевиной.

Ключевые слова: азидофуразан, амидразон, нитрофуразан, 1,2,5-оксадиазол, тетразол.

Азолы (оксадиазолы, триазолы, тетразолы и др.), особенно содержащие эксплозифорные заместители (нитро-, азо-, азокси- и азидогруппы), являются перспективными объектами в синтезе новых энергоемких соединений.¹ В отличие от обычных ароматических систем, азолы характеризуются высокими положительными энтальпиями образования, что очень важно для энергоемких соединений.² Комбинирование в одной молекуле энергоемкого соединения нескольких азольных циклов,^{3,4} в частности тетразольного⁵ и фуразанового (1,2,5-оксадиазольного) циклов,⁶ позволяет выгодно сочетать в одной молекуле высокую энергетику тетразольного цикла с высокой термической стабильностью фуразанового цикла.

Немаловажной особенностью фуразана является наличие в его молекуле атома "активного кислорода", несвязанного ковалентными связями с атомами углерода и, следовательно, способного их окислять с высвобождением энергии. Второй атом углерода фуразанового цикла может нести эксплозифорную группу, а наличие в структуре тетразольного фраг-

мента "кислого" протона может быть использовано для получения различных энергоемких солей как с металлами, так и с различными неорганическими и органическими азотистыми основаниями.² В частности, в ряду 3-замещенных производных 4-(тетразол-5-ил)фуразана известны такие производные, как 4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан-3-амин⁷⁻¹⁰ (**1**), 5-(4-нитрофуразан-3-ил)-2*H*-тетразол⁹ (**2**), *N*-[4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан-3-ил]нитрамин¹¹ (**3**), 3,4-бис(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан¹² (**4**), 1,2-бис[4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан-3-ил]дiazен^{9,13,14} (**5**), 4,4'-оксис[3-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразан]¹⁵⁻¹⁸ (**6**) (рис. 1), энергетические характеристики их солей представлены в табл. 1. Соединение **3** было использовано в качестве лиганда в комплексах пентаамминкобальта(III).¹⁹

В настоящей работе описан синтез нового энергоемкого соединения – 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана (**7**). Синтез соединения **7** может быть осуществлен из 4-амино-*N*-гидроксифуразан-3-карбоксимидамида (**8**)^{20,21} согласно схеме 1. Азидогруппа к фуразановому циклу может быть присоединена как нуклео-

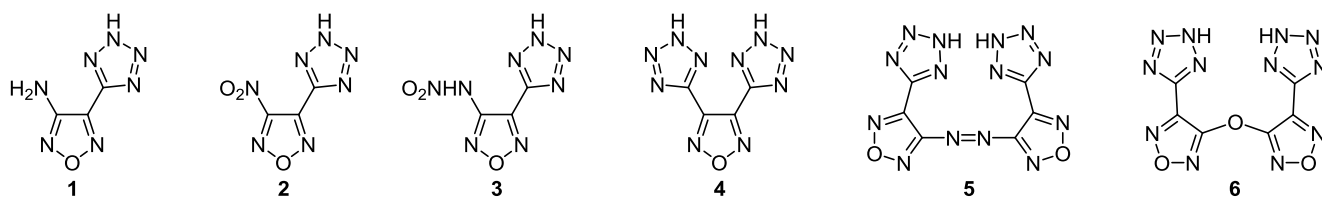


Рисунок 1. Энергоемкие производные 4-(тетразол-5-ил)фуразана.

фильным замещением нитрогруппы в соединении **2** азидом натрия,^{22,23} так и реакцией диазониевой соли **10** с азидом натрия.²⁴

Следует отметить, что синтез соединения **7** по схеме 1 включает ряд проблематичных и опасных процедур. Так, получение промежуточных 4-аминофуразан-3-карбонитрила (**9**)⁷ и нитросоединения **2**⁹ весьма трудоемкое. Более того, приведенная в работе⁹ процедура выделения соединения **2** из реакционной смеси путем экстракции дихлорметаном не воспроизводится. Полноценной экстракции нитросоединения **2** из реакционной смеси нам удалось добиться лишь после ее частичной нейтрализации добавлением кристал-

Таблица 1. Энергетические характеристики солей производных 4-(тетразол-5-ил)фуразана

Соединение	ρ , г·см ⁻³	ΔH_f^{298} , кДж·моль ⁻¹	V_D , м·с ⁻¹
3 (соль с бигуанидином) ²	1.770	441	8670
3 (соль с NH ₂ OH) ¹¹	1.815	426	8830
5 ¹⁴	1.747	1117	7730
6 (соль с триаминогуанидином) ¹⁵	1.75	1371	8620
6 (соль с карбодигридазидом) ¹⁵	1.86	585	8320
Гексоген (RDX) ¹⁵	1.80	93	8778

лического Na₃PO₄ (экспериментальная часть), используя этилацетат. В соответствии с реакционной способностью аминфуразанов,²⁵ диазотирование амина **1** может быть осуществлено нитрозилсерной кислотой в среде концентрированной H₂SO₄. Азидирование диазониевой соли **10** предполагает введение в кислотную смесь избытка водного раствора азидата натрия, что неизбежно сопровождается выделением токсичного и взрывоопасного HN₃.²⁴

Схема 2 демонстрирует предложенную нами альтернативную цепочку синтеза азидата **7**. В качестве прекурсора нами использован амидоксим **8**, конденсация которого с триэтилортоформатом²⁶ в присутствии BF₃·Et₂O дает 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (**11**) с выходом по оптимизированной методике до 90%.²⁷ Нитрофуразан **12** был получен с выходом 84% окислением соединения **11** смесью водного раствора 36% H₂O₂ и концентрированной H₂SO₄ при повышенной температуре.²⁷ Синтез ключевого интермедиата **13** основан на реакции восстановительного раскрытия 1,2,4-оксадиазольного цикла гидразином.²⁷ Так, при обработке соединения **12** избытком гидразингидрата в MeCN при комнатной температуре происходит как раскрытие 1,2,4-оксадиазольного цикла, так

Схема 1

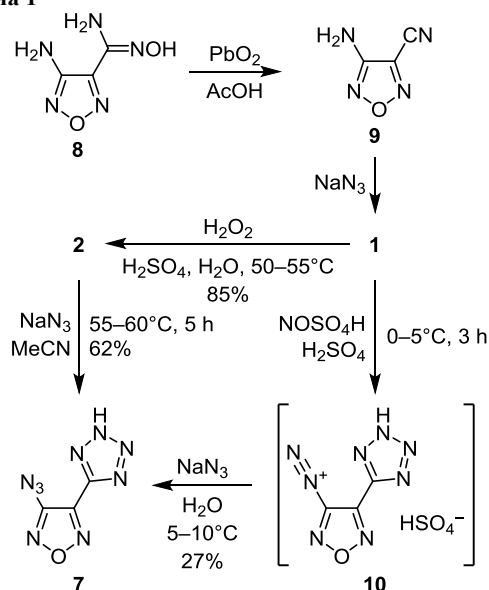


Схема 2

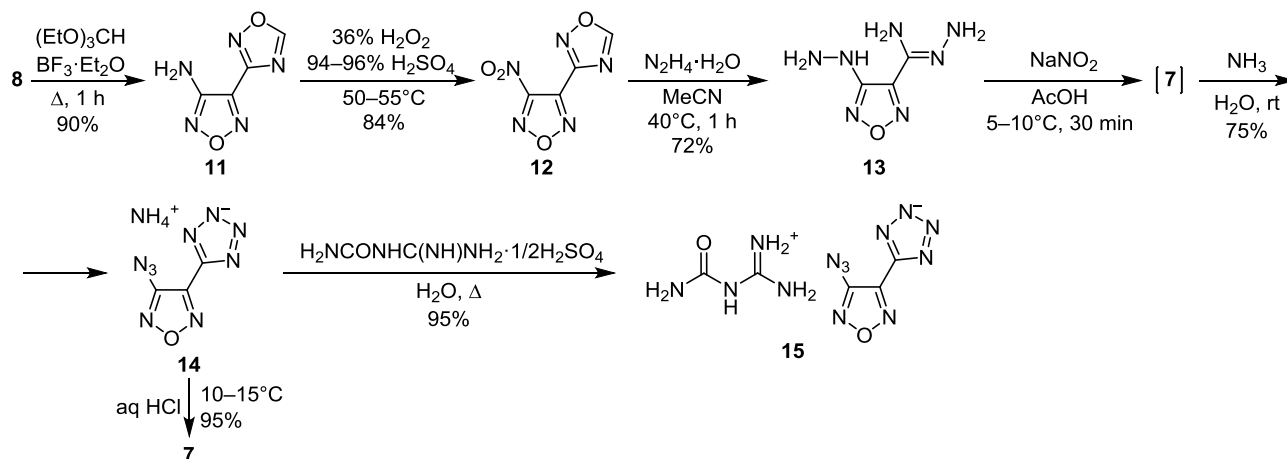


Таблица 2. Спектральные характеристики 3-*R*-4-(тетразол-5-ил)фуразанов **2**, **7**, **14** и **15**

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.				Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
			Фуразан		Тетразол	Катион	
			C-3	C-4			
2	3223 (NH), 1620 (C=N), 1568 (NO ₂), 1397, 1386 (NO ₂), 1329, 1305, 1144, 1115, 1030, 999, 825, 429	10.40–8.80 (1H, уш. с, NH)	160.0	141.3	147.4	–	183 [M] ⁺ (0.2), 78 (20), 46 (20), 30 [NO] ⁺ (100), 29 (50)
7	3048, 3006, 2934, 2857, 2836, 2766, 2719, 2663, 2591, 2142 (N ₃), 1544, 1493, 1396, 1315, 1273, 1237, 1184, 1149, 1049, 1029, 1021, 998, 935, 906, 883, 782, 581, 530, 488, 432	12.00–9.0 (1H, уш. с, NH)	153.3	140.0	148.0	–	179 [M] ⁺ (1), 151 [M–N ₂] ⁺ (8), 67 (11), 30 [NO] ⁺ (100), 29 (33)
14	3290, 3154, 3017, 2984, 2839, 2284, 2229, 2166 (N ₃), 2152 (N ₃), 2139 (N ₃), 1899, 1809, 1688, 1535, 1466, 1433, 1395, 1217, 1173, 1145, 1033, 910, 887, 786, 589, 531, 491, 435, 407	7.24 (4H, с, NH ₄ ⁺)	152.8	143.6	148.7	–	–
15	3412, 3362, 3191, 2180 (N ₃), 2141 (N ₃), 1745, 1704, 1608, 1528, 1400, 1352, 1231, 1189, 1119, 998, 941, 814 (4H, уш. с, 2NH ₂); 908, 888, 781, 770, 719, 695, 590, 492, 454	9.76 (1H, уш. с, NH); 8.14 (4H, уш. с, 2NH ₂); 7.18 (2H, уш. с, NH ₂)	155.9	143.6	148.8	154.8; 152.8	–

и замещение нитрогруппы на гидразинильный фрагмент, что приводит к образованию соединения **13**. Обработка последнего водным раствором NaNO₂ в среде уксусной кислоты при пониженной температуре дает целевой азидотетразол **7** с выходом 75%. Суммарный выход тетразола **7** из амидоксима **8** составляет около 50%.

Согласно данным потенциометрического титрования, азид **7** является NH-кислотой (pK_a 2.32), более сильной, чем амин **1** (pK_a 2.53), но более слабой, чем нитроаналог **2** (pK_a 2.22). Как и соединения **1** и **2**, азид **7** образует гидролитически устойчивые соли с катионами металлов и азотсодержащими основаниями. С практической точки зрения наибольший интерес представляют такие легкие в выделении соли, как аммониевая соль **14** и малорастворимая в воде соль с гуанилмочевинной **15** (схема 2).

Соли соединения **7** с гидразином и гидроксил-амином получить не удалось, поскольку добавление гидразина или гидроксил-аминина к азиду **7** вызывает его бурное разложение. Спектральные характеристики 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана (**7**) и солей **14**, **15** приведены в табл. 2.

Поскольку соединения **2** и **7** представляют собой сильные NH-кислоты, сигналы протонов в спектрах ЯМР ^1H наблюдаются в виде сильно уширенных синглетов в области слабого поля. Замещение нитрогруппы на азидную группу приводит к сдвигу в спектрах ЯМР ^{13}C на 4.1–7.2 м. д. в область сильного поля сигналов атомов углерода, связанных с азидогруппой фуразанового цикла. Депротонирование тетразольного цикла в солях **14** и **15** не оказывает существенного влияния на положение сигналов атомов углерода фуразанового и тетразольного циклов.

Пригодные для рентгеноструктурного исследования монокристаллы соединения **7** получены медленным испарением его водного раствора. Бесцветные хорошо ограненные кристаллы соединения **7** принадлежат к моноклинной сингонии. Молекула соединения **7** практически плоская: торсионный угол N(1)–C(1)–C(2)–C(3) равен 6.3° (рис. 2). Длины связей и валентные углы в фуразановом цикле с локализованными двойными

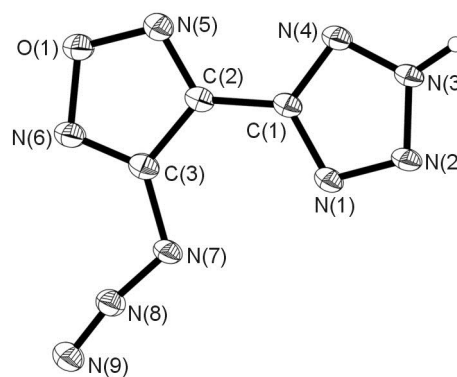


Рисунок 2. Строение молекулы 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана (**7**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

связями C=N хорошо согласуются с литературными данными.^{28–32} В целом, за исключением известных различий длин связей и углов фуразанов и фуроксанов,³³ геометрическое строение молекулы соединения **7** близко к строению его ближайшего структурного аналога, 3-азидо-4-(1*H*-тетразол-5-ил)фуроксана.³⁴ В тетразольном цикле все три связи N–N имеют близкие значения, свидетельствующие о значительной делокализации двойных связей.

Молекулы, размноженные винтовой осью второго порядка, связаны достаточно прочной водородной связью N(3)–H(3)⋯N(1) длиной 2.829 Å в бесконечную цепочку. Расстояние H(3)⋯N(1) равно 1.945 Å, а угол при атоме водорода – 164.5°. Фрагмент цепочки изображен на рис. 3.

Кристаллическая структура соединения **7** имеет слоистое строение. На рис. 4 показана упаковка кристалла в проекции вдоль оси моноклинности. Все молекулы, образующие кристалл, расположены в плоскости (1 0 3) с межплоскостным расстоянием 3.15 Å. Аналогичное слоистое строение отмечено для ближайшего структурного аналога соединения **7** – аммониевой соли 3-азидо-4-(1*H*-тетразол-5-ил)фуроксана,³⁴ где плоские анионы также расположены в плоскости (1 0 3)

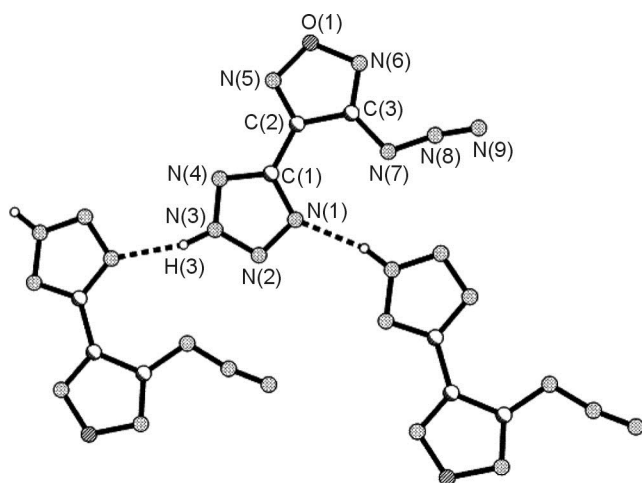
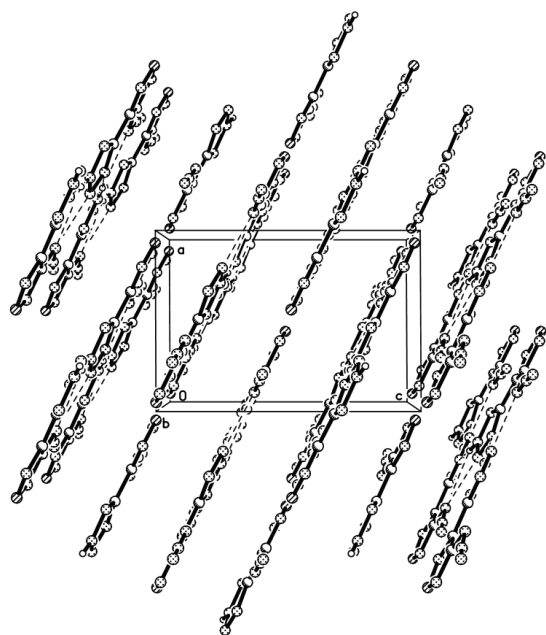


Рисунок 3. Фрагмент бесконечной цепочки из молекул 7.

Рисунок 4. Проекция структуры соединения 7 вдоль оси *b* ячейки.

кристалла, а водороды катиона аммония связывают их водородными связями в трехмерный каркас. Длины водородных связей находятся в интервале 3.03–3.06 Å.

Согласно расчетным данным,³⁵ анион соединения 7, его соль с триаминогуанидином и аммониевая соль 14 имеют высокие положительные энтальпии образования (682, 1089 и 799 кДж·моль⁻¹ соответственно). Как видно по табл. 3, целевой азид 7 и его соли характеризуются относительно высокой термической стабильностью. Чувствительность соединений 7 и 14 к механическим воздействиям находится на уровне тетранитрата пентаэритрита (PETN), а гуаниламмониевой соли 15 – на уровне пикриновой кислоты.

Предложенная схема синтеза 3-азидо-4-(2*H*-тетразол-5-ил)фуразана пригодна для его укрупненных наработок, что позволяет это соединение, а также ряд его солей рассматривать как реальные объекты для прове-

Таблица 3. Физико-химические свойства 3-*R*-4-(тетразол-5-ил)фуразанов 2, 7, 14 и 15

Соединение	Т. пл., °С	Т. начала интенсивного разложения, °С	Кислородный баланс, %	Чувствительность	
				к удару*, %	к трению**, кг·см ⁻²
2 ⁹	123–124	–	–30.6	20	3100
7	102.5–103.5	185.6	–49.1	36	1450
14	–	185.2	–57.1	24	1900
15	–	206.0	–65.4	(32, 10 кг)	3400
PETN	141.3	140–145	–10.1	20–36	1500
Пикриновая кислота	121.9	–	–45.4	(25, 10 кг)	4500

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

** Копер К-44-III (нижний предел).

дения дальнейших исследований по использованию в качестве насыщенных азотом компонентов энергоемких составов.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1201 (таблетки с КВг). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы в ДМСО-*d*₆ на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно). Химические сдвиги ¹H и ¹³C определены относительно сигнала растворителя (2.51 и 40.0 м. д. соответственно). Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT IncoS 50 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе PerkinElmer 2400. Константы диссоциации соединений 1, 2, и 7 определены методом потенциометрического титрования их водных растворов 0.1 н. раствором NaOH. Калориметрические исследования проводились в алюминиевом тигле на анализаторе Netzsch TG 209F1 в токе аргона (100 мл/мин), скорость нагрева 5 К/мин. Чувствительность к механическим воздействиям определена согласно ГОСТ 4545-88 и ГОСТ Р 50835-95.³⁶ Температуры плавления определены в капилляре. Контроль за ходом реакций, а также за чистотой полученных соединений проведен на ВЭЖХ-хроматографе Shimadzu серии 20 с диодно-матричным детектором. Условия анализа: колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 мм, 5 μм Phenomenex. Подвижная фаза MeOH–H₂O–CF₃CO₂H с объемным соотношением 74.95:24.95:0.10. Температура термостата и детектора 40 °С. Детектирование осуществлено на длинах волн 209, 230 и 254 нм. Время выхода соединения 7 – 4.2 мин при скорости потока 0.8 мл/мин.

Синтез соединения 1 осуществлен согласно работе,²⁷ синтез амидоксима 8 – согласно работе.²¹ Для синтеза 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (11) использована оптимизированная литературная методика.²⁶

5-(4-Нитрофуразан-3-ил)-2*H*-тетразол (2). При интенсивном перемешивании и внешнем охлаждении к 32.6 мл (36.3 г, 0.32 моль) 30% водного раствора H₂O₂ по каплям приливают 40.0 мл (73.6 г, 0.72 моль, *d* 1.84 г/см³

H_2SO_4 , следя за тем, чтобы температура в растворе не превышала 50–55 °С. Затем присыпают порциями по 2–3 г 12.2 г (0.08 моль) соединения **1**, поддерживая температуру в реакционной смеси в интервале 50–55 °С. По окончании дозировки соединения **1** смесь перемешивают при 50–55 °С в течение 1 ч, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 50 мл смеси воды со льдом. Смесь частично нейтрализуют добавлением кристаллического ортофосфата натрия (100 г, около 0.26 моль) и экстрагируют этилацетатом (4 × 30 мл). Объединенные органические слои промывают водой (2 × 10 мл), сушат над безводным MgSO_4 . Растворитель упаривают при пониженном давлении, оставшееся масло перекристаллизовывают из 1,1,1-трихлорэтана. Выход 12.4 г (85%), желтые игольчатые кристаллы, т. пл. 123–124 °С (MeCCl_3) (т. пл. 123–124 °С (EtOAc)⁹).

4-(1,2,4-Оксадиазол-3-ил)фуразан-3-амин (11). При интенсивном перемешивании добавляют 143 г (1.00 моль) соединения **8** к 160 г (1.08 моль) $(\text{EtO})_3\text{CH}$, затем приливают 1 мл (8.0 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и при перемешивании медленно нагревают до начала кипения. Кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Разбавляют в два раза горячей водой, нагревают до кипения и оставляют медленно кристаллизоваться. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-PrOH. Выход 138 г (90%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 126–127 °С (H_2O) (т. пл. 126–127 °С (H_2O)²⁶). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3480, 3320 (NH_2), 3120 (CH), 1647 (NH_2), 1014 (оксадиазол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.00 (1H, с, CH); 6.50 (2H, с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 168.7; 158.6; 156.0; 137.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 154 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (2.5), 153 $[\text{M}]^+$ (100), 123 $[\text{M}-\text{NO}]^+$ (23), 96 (94), 69 (20), 58 (91), 54 (13), 53 (28), 42 (15), 30 $[\text{NO}]^+$ (55), 29 $[\text{CHO}]^+$ (41).

3-(4-Нитрофуразан-3-ил)-1,2,4-оксадиазол (12). При интенсивном перемешивании присыпают 76.5 г (0.5 моль) соединения **11** к смеси, приготовленной из 105 мл 36% раствора H_2O_2 и 107 мл 94–96% H_2SO_4 , поддерживая температуру в реакционной смеси в диапазоне 50–55 °С. По окончании тепловыделения смесь выдерживают при температуре 50–55 °С в течение 30 мин, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 400 мл воды и экстрагируют CH_2Cl_2 (2 × 100 мл). Органические слои промывают водой, упаривают в вакууме, твердый остаток перекристаллизовывают из метанола. Выход 76.9 г (84%), бесцветные кристаллы округлой формы, т. пл. 54–55 °С (CCl_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430, 3138, 1609, 1564, 1539, 1505, 1422, 1408, 1307, 1270, 1116, 1035, 965, 910, 883, 823, 773, 742, 616, 586, 475, 418, 404. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.08 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 169.2 (CH); 160.0 (CNO_2); 156.5; 141.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 183 $[\text{M}]^+$ (1.2), 137 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ (1.6), 77 (22), 46 (100), 38 (13), 30 $[\text{NO}]^+$ (99).

4-Гидразинилфуразан-3-карбогидразонамид (13). К раствору 10 г (0.055 моль) соединения **12** в 50 мл ацетонитрила при интенсивном перемешивании и охлаждении до 20–25 °С в течение 10 мин добавляют по каплям 11 мл (0.22 моль) 100% гидразингидрата,

поддерживая температуру в реакционной смеси не выше 25 °С. После окончания выделения тепла и газов образовавшуюся суспензию перемешивают в течение 1 ч при 40 °С. Затем добавляют 100 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают осадок. Осадок промывают водой и перекристаллизовывают из ДМФА–MeOH, 1:1. Выход 6.2 г (72%), светло-бежевый аморфный порошок, т. пл. 204–205 °С (CCl_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380, 3336, 3154, 1664, 1605, 1572, 1544, 1322, 1289, 1193, 1102, 953, 856, 650, 417. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.24 (1H, с, NH); 5.84 (2H, с, NH_2); 4.74 (4H, уш. с, 2 NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 158.9 (C-3); 140.5; 136.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 158 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (7.7), 157 $[\text{M}]^+$ (100), 140 (11), 111 (15), 85 (37), 68 (19), 67 (12), 58 (12), 53 (16), 43 (32), 42 (12), 32 (29), 31 (23), 30 (28), 29 (17).

Получение 5-(4-азидофуразан-3-ил)тетразолид аммония (14). К 20 мл уксусной кислоты добавляют 3.14 г (20 ммоль) амидразона **13**. Реакционную смесь охлаждают до 5 °С и при температуре 5–10 °С при интенсивном перемешивании добавляют по каплям раствор 3.0 г (43.5 ммоль) NaNO_2 в 10 мл воды. По окончании дозировки NaNO_2 реакционную смесь перемешивают при 10–15 °С в течение 30 мин, затем подкисляют конц. HCl до pH 1. Растворитель упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют 20 мл воды и экстрагируют выпавшее масло CH_2Cl_2 (2 × 20 мл). Объединенные органические слои промывают водой (2 × 20 мл) и экстрагируют 20 мл 10% водного раствора аммиака. Водный слой отделяют, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл абс. 2-PrOH. Упаривают полученный раствор при атмосферном давлении до объема 20 мл, охлаждают и отделяют выпавший осадок. Аналитический образец соли **14** получают перекристаллизацией из абс. EtOH. Выход 2.9 г (75%), мелкие бесцветные сростки игольчатых кристаллов, т. пл. 184 °С (с разл.) (EtOH). Найдено, %: C 18.11; H 2.27; N 71.65. $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}$. Вычислено, %: C 18.37; H 2.06; N 71.42.

5-(4-Азидофуразан-3-ил)тетразолид аминок(карбамоиламино)метанаминий (15). Метод I (из реакционной смеси после диазотирования амидразона **13**). Реакционную смесь после проведения реакции диазотирования амидразона **13** раствором NaNO_2 и последующей выдержки при 10–15 °С в течение 30 мин подщелачивают до pH 7.0–7.5 добавлением 20–25 мл 25% водного раствора аммиака. Полученный раствор нагревают до начала кипения и добавляют горячий раствор 2.26 г (15 ммоль) сульфата гуанилмочевины в 25 мл воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выпавший осадок, промывают 20 мл этанола и перекристаллизовывают из воды. Выход соли **15** 3.9 г (70%), сростки мелких бесцветных кристаллов неправильной формы, т. пл. 206 °С (с разл.). Найдено, %: C 21.22; H 2.68; N 64.88. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_{13}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 21.36; H 2.51; N 64.75.

Метод II (из аммониевой соли **14**). Растворяют 1 г (5 ммоль) соединения **14** в 5 мл воды, к раствору добавляют горячий раствор 0.75 г (5 ммоль) сульфата

гуанилмочевины в 5 мл воды. Выпавший после охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Выход гуанил-аммониевой соли **15** – 1.33 г (95%), сростки мелких игольчатых кристаллов.

3-Азидо-4-(2H-тетразол-5-ил)фуразан (7). Метод I (из 5-(4-нитрофуразан-3-ил)-2H-тетразола (**2**)). К раствору 1.83 г (10 ммоль) соединения **2** в 15 мл ацетонитрила присыпают 1.62 г (25 ммоль) NaN_3 . Реакционную смесь перемешивают при 55–60 °С в течение 5 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток растворяют в 10 мл воды, подкисляют до pH 1 конц. HCl и охлаждают до 0 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 1.1 г (62%), белые призмы, т. пл. 102–103 °С (H_2O).

Метод II (через получение диазониевой соли **10**). Растворяют 3.06 г (0.02 моль) аминокфуразана **1** в 30 мл (55.2 г, 0.56 моль, d 1.84 г/см³) H_2SO_4 . К полученному раствору при температуре не выше 5 °С по каплям добавляют раствор нитрозилсерной кислоты, полученный растворением 1.66 г (0.024 моль) мелкозернистого NaNO_2 при температуре 0–5 °С в 25 мл (46 г, 0.47 моль, d 1.84 г/см³) H_2SO_4 . По окончании дозировки реакционную смесь перемешивают при 0–5 °С в течение 3 ч. Затем к полученному раствору гидросульфата 4-(2H-тетразол-5-ил)-фуразан-3-диазония (**10**) при интенсивном перемешивании и охлаждении по каплям добавляют раствор 3.25 г (0.05 моль) NaN_3 в минимальном количестве воды, поддерживая температуру реакционной смеси 5–10 °С (выделяется HN_3 !). По окончании дозировки смесь перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре и выливают в 150 г колотого льда. Экстрагируют CH_2Cl_2 (2 × 30 мл). Органические слои объединяют и промывают 20 мл воды. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток растворяют в 5 мл горячей воды, обрабатывают 0.1 г активированного угля, фильтруют и охлаждают фильтрат до 0 °С. Выпавший осадок отделяют фильтрованием. Выход 0.97 г (27 %), бежевые призмы, т. пл. 100–101 °С.

Метод III (выделение из аммониевой соли **14**). В 25 мл воды растворяют 10 г (50 ммоль) аммониевой соли **14**, добавляют 4 г NaCl , и после охлаждения раствора до 10–15 °С при интенсивном перемешивании подкисляют конц. HCl до pH 1. Выпавший осадок отделяют фильтрованием. Выход азида **7** – 8.5 г (95%), сростки белых призматических кристаллов, т. пл. 102.5–103.5 °С (H_2O). Найдено, %: С 19.94; Н 0.93; N 70.13. $\text{C}_3\text{HN}_9\text{O}$. Вычислено, %: С 20.12; Н 0.56; N 70.39.

Рентгеноструктурное исследование соединения 7 проведено на CCD-дифрактометре Agilent Xcalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd.) с размером кристалла 0.25 × 0.20 × 0.16 мм. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO (Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies UK Ltd.) при температуре 100(1) К. Всего собрано 5280 отражений, из которых 1769 независимых (R_{int} 0.0359). Структура рашифрована прямым методом по программе

SIR92³⁷ с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Положения атомов водорода объективно определены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Полноматричное анизотропное уточнение МНК невдорондных атомов по программе SHELXL-97³⁸ завершено при R_1 0.0596, wR_2 0.1759 по 1436 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и R_1 0.0712, wR_2 0.1871 по всем 1769 отражениям. $GOOF$ 1.110. Число уточняемых параметров 122. Максимальная электронная плотность в разностном синтезе электронной плотности равна 0.408 е/Å³. Основные кристаллографические данные: пространственная группа $P2_1/n$; a 6.9664(11), b 9.3410(11), c 10.2002(15) Å; β 90.27°; V 663.75(16) Å³; Z 4; d 1.953 г/см³; μ 0.167 мм⁻¹. Полная кристаллографическая информация по соединению **7** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1038997).

Список литературы

1. Yin, P.; Shreeve, J. M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2017**, *121*, 89.
2. Gao, H.; Shreeve, J. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7377.
3. Ghule, V. D.; Sarangapani, R.; Jadhav, P. M.; Tewari, S. P. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 1507.
4. Wei, H.; He, C.; Zhang, J.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9367.
5. Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Scriven, E. F. V.; Taylor, R. J. K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008, vol. 6, p. 257.
6. Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 1097. [*Успехи химии* **2016**, *85*, 1097.]
7. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, *30*, 608. [*Химия гетероцикл. соединений* **1994**, 693.]
8. Wang, R.; Guo, Y.; Zeng, Z.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 2625.
9. Wang, B.; Zhang, G.; Huo, H.; Fan, Y.; Fan, X. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 919.
10. Wang, J.-Y.; Liang, J.; Wu, B.-D.; An, C.-W. *Main Group Chem.* **2016**, *15*, 325.
11. Huang, H.; Shi, Y.; Li, Y.; Liu, Y.; Yang, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 64568.
12. Godovikova, T.; Vorontsova, S.; Konyushkin, L.; Firgang, S.; Rakitin, O. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 406. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 400.]
13. Li, H.; Yu, Q.; Wang, B.; Lai, W.; Ge, Z.; Li, Y.; Liu, N. *Hanneng Cailiao* **2013**, *21*, 821.
14. Leonard, P. W.; Chavez, D. E.; Pagoria, P. F.; Parrish, D. L. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2011**, *36*, 233.
15. Liang, L.; Huang, H.; Wang, K.; Bian, C.; Song, J.; Ling, L.; Zhao, F.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21954.
16. Li, H.; Wang, B.-Z.; Yu, Q.-Q.; Li, Y.-N.; Shang, Y. *Hanneng Cailiao* **2012**, *20*, 18.
17. Li, X.; Liu, X.; Zhang, S.; Wu, H.; Wang, B.; Yang, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 207.
18. Li, X.-H.; Mei, Z.; Zhang, R.-Z.; Zhang, X.-Z. *Mol. Phys.* **2016**, vol. 114, 23, 3437.
19. Ilyushin, M. A.; Shugaley, I. V.; Tselinskii, I. V.; Garabadzhiu, A. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 2624. [*Экол. химия* **2012**, *21*, 154.]
20. Ichikawa, T.; Kato, T.; Takenishi, T. *J. Heterocycl. Chem.* **1965**, *2*, 253.
21. Степанов, А. И.; Санников, В. С.; Дашко, Д. В.; Астратъев, А. А. *Изв. СПбГТИ (ТУ)* **2014**, *25*, 32

22. Степанова, Е. В.; Степанов, А. И.; Степанов, В. А. В сб. *Наука сегодня: сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции, г. Вологда, 24 октября 2014 г.*; ООО «Издательский дом Вологжанин»: Вологда, 2014, ч. 1, с. 14.
23. Rozhkov, V. Yu.; Batog, L. V.; Struchkova, M. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 54, 1923. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2005**, 1866.]
24. Rakitin, O. A.; Zalesova, O. A.; Kulikov, A. S.; Makhova, N. N.; Godovikova, T. I.; Khmel'nitskii, L. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1865. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1993**, 1949.]
25. Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, 20, 937. [*Химия гетероцикл. соединений* **1984**, 1155.]
26. Andrianov, V. G.; Rozhkov, E. N.; Ereemeev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, 30, 470. [*Химия гетероцикл. соединений* **1994**, 534.]
27. Stepanov, A. I.; Sannikov, V. S.; Dashko, D. V.; Roslyakov, A. G.; Astrat'ev, A. A.; Stepanova, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 350. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, 51, 350].
28. Li, H.-Z.; Huang, M.; Li, J.-S.; Cheng, B.-B.; Zhou, X.-Q. *Hecheng Huaxue* **2007**, 15, 710.
29. Zhou, Y.; Wang, B.; Zhou, C.; Li, J.; Chen, Z.; Lian, P.; Zhang, Z. *Youji Huaxue* **2010**, 30, 1044.
30. Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 11, 2266.
31. Sheremetev, A. B.; Lyalin, B. V.; Kozeev, A. M.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *RSC Adv.* **2015**, 5, 37617.
32. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. V.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
33. Хмельницкий, Л. И.; Новиков, С. С.; Годовикова, Т. И. *Химия фуроксанов: Строение и синтез*; Наука: Москва, 1996, с. 43.
34. Fershtat, L. L.; Epishina, M. A.; Kulikov, A. S.; Ovchinnikov, I. V.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *Tetrahedron* **2015**, 71, 6764.
35. Shao, Y.; Zhu, W.; Xiao, H. *J. Mol. Graphics Modell.* **2013**, 40, 54.
36. *Физика взрыва*; Орленко, Л. П., Ред.; Физматлит: Москва, 2002, 3-е изд., т. 1, с. 204.
37. Altomare, A.; Cascarno, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.
38. Sheldrick, G. M. *SHELXL 97*; University of Göttingen, 1998.