

А. И. Степанов^{1*}, Д. В. Дашко¹, А. А. Астратьев¹

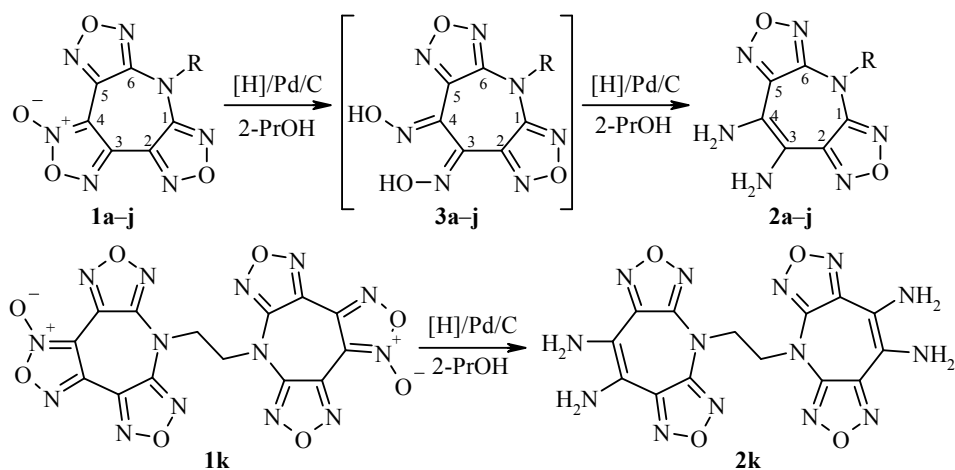
**ВОССТАНОВЛЕНИЕ 7-*R*-ПРОИЗВОДНЫХ
7*H*-ТРИС[1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]АЗЕПИН-1-ОКСИДА С РАСКРЫТИЕМ ФУРОКСАНОВОГО ЦИКЛА.
ПОЛУЧЕНИЕ 4-*R*-4*H*-БИС[1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО-
[3,4-*b*:3',4'-*f*]АЗЕПИН-8,9-ДИАМИНОВ**

Показано, что восстановление в присутствии палладия на угле производных 7-*R*-7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксида гидразингидратом или водородом сопровождается раскрытием фуроксанового цикла исходного соединения до двух аминогрупп и приводит к получению 4-*R*-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-8,9-диаминов. Рассмотрены некоторые химические свойства полученных диаминосоединений.

Ключевые слова: азепин, 1,2,5-оксадиазол, фуразан, фуроксан, каталитическое гидрирование.

Восстановление 1,2,5-оксадиазол-2-оксидного (фуроксанового) цикла до двух вицинальных аминогрупп характерно в первую очередь для производных бензофуроксана [1]. Однако как способ синтеза вицинальных диаминопроизводных ароматических соединений, содержащих бензольные ядра, рассматриваемая реакция не находит практического применения.

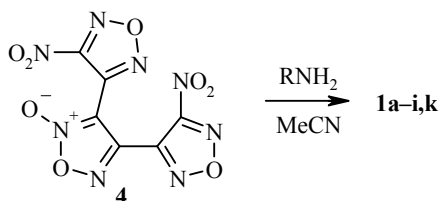
В предыдущей статье [2] нами были рассмотрены реакции катализируемого Pd/C восстановления с раскрытием фуроксанового цикла до двух оксимных групп 4,4''-*R,R*-производных 3,3':4',3''-тер[1,2,5]оксадиазол-2'-оксида (3,4-бис-(4-*R*-фуразан-3-ил)фуроксана). В настоящей публикации нами исследованы реакции восстановления с использованием палладиевого катализатора циклических аналогов этих соединений – 7-замещённых производных 7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксида **1a–k**. В отличие от соединений линейного строения восстановление фуроксанового цикла производных азепина **1a–j** подобно реакции восстановления бензофуроксанов [1]



a R = H, **b** R = NH₂, **c** R = Me, **d** R = CH₂CH₂OH, **e** R = CH₂CH₂NH₂, **f** R = CH₂Ph,
g R = фурурил, **h** R = тетрагидрофурурил, **i** R = CH₂CH₂C₆H₃(OMe)_{2-3,4}, **j** R = CH₂CONH₂

протекает глубже и приводит к получению ранее неизвестных 4-*R*-4*H*-бис-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-8,9-диаминов **2a–j**, а в результате восстановления 1,2-бис[7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-7-ил]-этан-1,1'-диоксида (**1k**) образуется тетрааминопроизводное **2k**. На примере соединений **1c,f** нами было показано, что реакция восстановления протекает через промежуточное образование соответствующих 1,2-диоксимов **3a–j**.

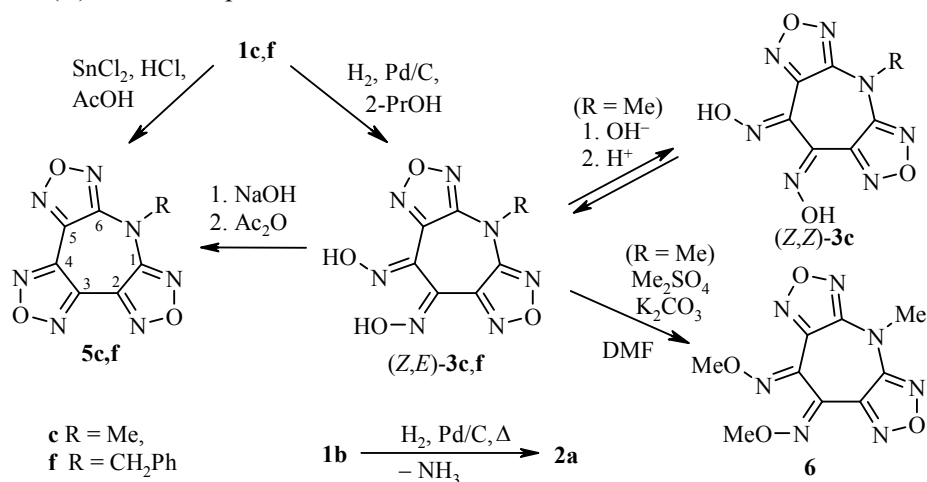
Исходные 7-замещённые производные азепина **1a–k** достаточно легко могут быть синтезированы при взаимодействии синтетически доступного 4,4''-динитро-3,3':4',3''-гер[1,2,5]оксадиазол-2'-оксида (3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана, БНФФ) (**4**) [3–5] с избытком первичного высокоосновного амина (1,2-диаминоэтана в случае соединения **1k**), аммиака или гидразина, а также алкилированием незамещённого по атому азота азепина **1a**, например, хлорацетамидом (соединение **1j**) [6–8].



Реакцию восстановления азепинов **1a–k** удобно проводить в низших спиртах (метаноле, этаноле, 2-пропаноле) в качестве растворителя. В этом случае образующиеся диамины **2a–k** выпадают из реакционной смеси. После фильтрования реакционной смеси они могут быть отделены от катализатора экстракцией горячим ДМФА. Для восстановления может быть применён гидразингидрат в присутствии 5–10% Pd/C. Использование в данной реакции гидрирования водородом при давлении 2–10 атм приводит к существенному увеличению выходов диаминов **2a–k**.

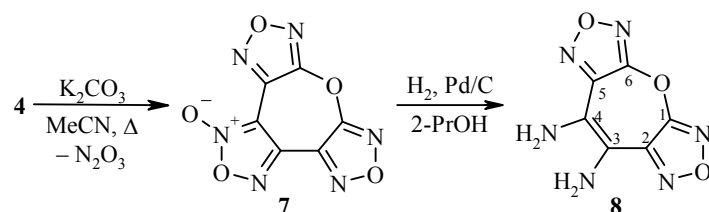
Прерывание процесса гидрирования до окончания поглощения количества водорода, теоретически необходимого для раскрытия фуроксанового цикла до двух аминогрупп, позволяет выделить интермедиат реакции восстановления азепина **1c** – диоксим **3c**. В отличие от выпадающего из реакционной смеси соответствующего диамина диоксим **3c** хорошо растворим в спиртах (метаноле, этаноле, 2-пропаноле) и может быть выделен после отделения осадка образовавшегося диамина **2c** из фильтрата отгонкой растворителя под пониженным давлением. Растворение полученного остатка в 5% водном растворе щёлочи с последующей обработкой уксусным ангидридом при пониженной температуре приводит к замыканию вицинальных оксимных групп в фуразановый цикл и образованию 7-метил-7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**5c**). Образование трисфуразаноазепина **5f**, выделенного в результате аналогичной обработки фильтрата реакционной смеси после проведения реакции гидрирования азепина **1f**, указывает на промежуточное образование соответствующего диоксима **3f**. Лёгкость образования фуразанового цикла из диоксимов **3c,f**, а также данные спектроскопии ЯМР соединения **3c** (два сигнала протонов оксимных групп, магнитная неэквивалентность всех шести атомов углерода азепинового цикла) свидетельствуют в пользу образования преимущественно (*Z,E*)-изомера (*амфи*-формы) диоксима **3c,f**. Таким образом, при восстановлении фуроксанового цикла соединения **1c** сохраняется исходная взаимная ориентация атомов кислорода фуроксанового цикла. Следует отметить, что процесс выделения и очистки диоксима **3c**

методами перекристаллизации или пересаживанием при подкислении его водно-щелочного раствора сопровождается частичной изомеризацией (*Z,E*)-изомера диоксима в (*Z,Z*)-изомер (*анти*-форму). Так, если в выделенном из реакционной смеси неочищенном диоксиме **3c**, согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, соотношение двух изомеров составляло порядка 5–6 : 1, то после проведения перекристаллизации из метанола или проведения пересаживания это соотношение уменьшалось соответственно до 2.6 : 1 и 1.8 : 1. Метилирование неочищенного (*Z,E*)-диоксима **3c** диметилсульфатом приводит к получению соответствующего *O*-метильного производного **6** с сохранением в конечном продукте исходной геометрической конфигурации изонитрозогрупп. Циклические производные трифуразана **5c,f** могут быть также получены непосредственным восстановлением их *N*-оксидов **1c,f** хлоридом олова(II) в кислой среде.

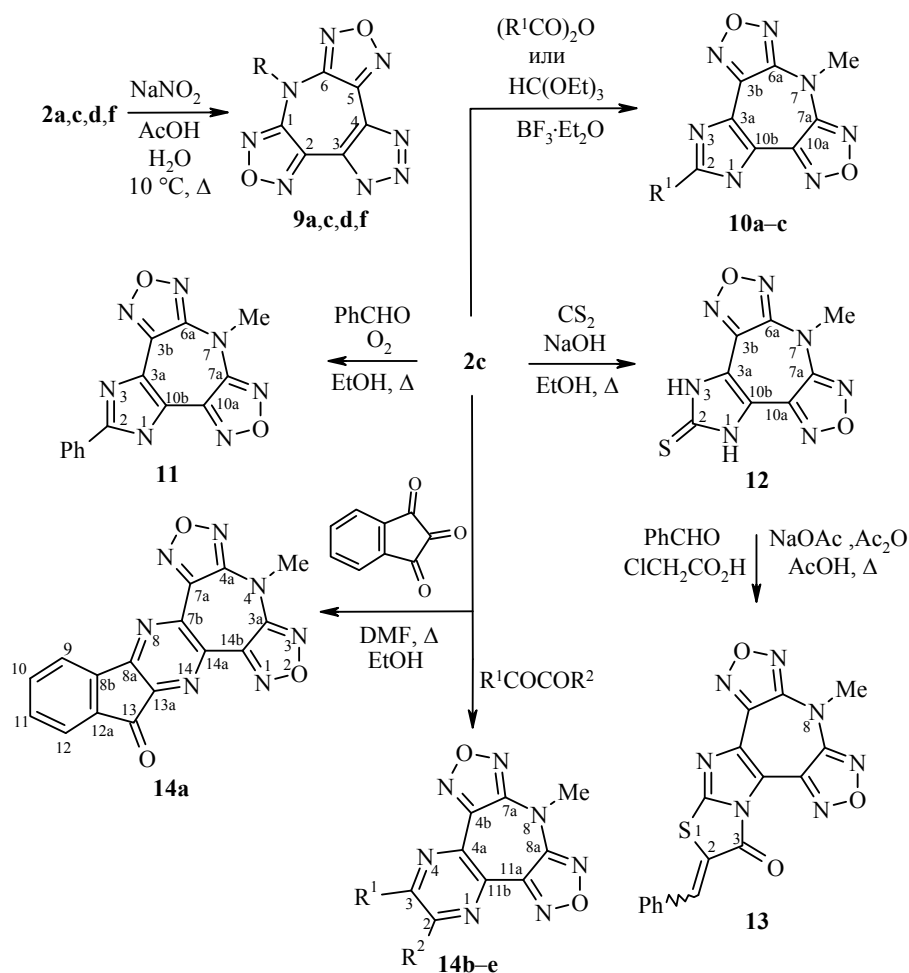


При гидрировании 7-амино-7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]-азепин-1-оксида (**1b**) поглощение водорода превышает теоретически необходимое для образования двух аминогрупп вследствие параллельно протекающей реакции дезаминирования экзоциклической 7-аминогруппы (разрыв гидразиниевой связи N–N) с образованием диамина **2a** (выход около 50%). В этом случае, несмотря на более низкий выход целевого продукта, для сохранения фрагмента N–NH₂ целесообразно при восстановлении азепина **1b** использовать гидразингидрат в присутствии Pd/C.

Отметим, что гидрирование оксепино[2,3-*c*:4,5-*c'*:6,7-*c''*]трис[1,2,5]оксадиазол-1-оксида (**7**) [8–10], полученного нагреванием БНФФ (**4**) в апротонных растворителях в присутствии K₂CO₃, приводит к образованию с выходом 35% оксепино[2,3-*c*:6,7-*c'*]бис[1,2,5]оксадиазоло-8,9-диамина (**8**). Низкий выход диамина **8** подтверждает отмеченную нами ранее меньшую стабильность оксепинового цикла по сравнению с азепиновым в рассматриваемых гетероциклических системах [8].



Химические свойства диаминов **2a–k** позволяют использовать их для получения различных поликонденсированных гетероциклических систем, содержащих два 1,2,5-оксадиазольных фрагмента. Например, при нитрозировании диаминов **2a** (или **b**), **c,d,f** NaNO_2 в AcOH нами были получены соответствующие производные 1,2,3-триазола **9a,c,d,f**. Реакция диамина **2c** с триэтилортоформатом, уксусным или пропионовым ангидридом приводит к замыканию вицинальных аминогрупп в имидазольный цикл с образованием 2-R-7-алкил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бис([1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*])азепинов) **10a–c**. Производное 2-фенилзамещённого имидазола **11** образуется при действии на диамин **2c** бензальдегида. Вероятно, реакция протекает через промежуточное образование соответствующего 2-фенилдигидроимидазола, легко окисляющегося в условиях проведения реакции до имидазольного цикла. Из-за имеющих место таутомерных переходов атома водорода группы NH гетероцикла сигналы атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C имидазольных и 1,2,3-триазольных циклов уширены и в ряде случаев могут не фиксироваться (табл. 3, 4). Производное 2-меркаптоимидазола **12** образуется при действии сероуглерода на диамин **2c**. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{13}C меркаптоимидазол **12** в растворе ДМСО находится в таутомерной тионной форме [11] (в этом случае



9 a R = H, **c** R = Me, **d** R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, **f** R = CH_2Ph ; **10 a** R¹ = H, **b** R¹ = Me, **c** R¹ = Et;
14 b R¹ = R² = H, **c** R¹ = R² = Me, **d** R¹ = 4-ClC₆H₄, R² = H, **e** R¹ = R² = Ph

очень сильная полоса поглощения в ИК спектре 1560 см^{-1} может быть отнесена к характерным [12] для тионной формы 2-меркаптоимидазола колебаниям фрагмента $\text{N}=\text{C}=\text{S}$). Тиольная форма соединения **12** вступает в реакцию конденсации с хлоруксусной кислотой и бензальдегидом, в ходе которой образуется аннелированный 5-бензилидентиазол-4-он **13** (смесь (*E,Z*)-изомеров в соотношении 1 : 3).

Конденсация диамина **2с** с 2,2-дигидроксииндан-1,3-дионом (нингидрином) приводит к образованию конденсированного пиразина **14а**. Аналогичным образом протекает конденсация с такими α -дикарбонильными соединениями, как глиоксаль (в виде его бисгемиацеталя, диацетил, *n*-хлорфенилглиоксаль или дибензил (продукты соответственно **14b–e**).

Строение полученных соединений подтверждено методами инструментального анализа. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектры полученных соединений приведены в табл. 1–5.

Таким образом, восстановление в присутствии палладия на угле ставших синтетически доступными 7-замещённых производных 7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксида является удобным и, пожалуй, единственным в настоящее время методом получения 4-замещённых 4-*R*-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-8,9-диаминов. Вицинальное расположение аминогрупп позволяет использовать синтезированные диамины для получения широкого спектра полигетероциклических соединений, содержащих в своей структуре два 1,2,5-оксадиазольных цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках с КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в $\text{DMSO-}d_6$. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C определены относительно сигнала растворителя (δ 2.51 и 39.96 м. д. соответственно). Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ЭУ, 70 ЭВ). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления определены на столике Кофлера.

Соединения **1a–d,f** получены согласно [7], соединения **1e,k** – согласно [8]. Синтез оксепино[2,3-*c*:4,5-*c'*:6,7-*c''*]трис[1,2,5]оксадиазол-1-оксида (**7**) описан в [8].

7-(Фуран-2-илметил)-7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксид (1g**)** получают по методу [8] из БНФФ (**4**) и фурфуриламина. Выход 1.1 г (35%). Т. пл. 155–156 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3150, 3120, 3005, 2965, 2925, 1655, 1615, 1610, 1595, 1565, 1530, 1480, 1390, 1350, 1240, 1215, 1160, 1150, 1090, 1065, 1015, 1010, 990, 980, 970, 925, 910, 900, 820, 755, 740, 725, 660, 590. Найдено, %: С 42.01; Н 1.72; N 31.05. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_5$. Вычислено, %: С 41.92; Н 1.60; N 31.11.

7-(Тетрагидрофуран-2-илметил)-7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксид (1h**)** получают по методу [8] из БНФФ (**4**) и тетрагидрофурфуриламина. Выход 2.2 г (73%). Т. пл. 155.5–156.5 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3585–3545, 3510–3460, 3440, 2985, 2960, 2880, 2860, 1650, 1610, 1590, 1565, 1530, 1480, 1455, 1390, 1355, 1290, 1230, 1165, 1130, 1085, 1065, 990, 965, 900, 835, 820, 785, 730, 660, 590, 510, 475, 435. Найдено, %: С 41.11; Н 2.86; N 30.52. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_5$. Вычислено, %: С 41.39; Н 2.84; N 30.71.

7-[2-(3,4-Диметоксифенил)этил]-7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксид (1i**)** получают по методу [8] из БНФФ (**4**) и гомовератриламина. Выход 3.4 г (80%). Т. пл. 253–254 °С (ДМФА–AcOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3010, 2970, 2940, 2910, 2875, 2840, 1650, 1610, 1590, 1565, 1530, 1510, 1480, 1450, 1355, 1265, 1235, 1160, 1140, 1025, 990, 970, 845, 820, 590. Найдено, %: С 48.27; Н 3.33; N 24.35. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_6$. Вычислено, %: С 48.12; Н 3.28; N 24.55.

Спектральные характеристики производных 7*H*-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксида 1*g*–*i*

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (<i>J</i> , Гц)	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.						Масс-спектр, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %):	
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6		R
1g	7.68 (1H, с, Н-5'); 6.63–6.60 (1H, м, Н-3'); 6.49–6.47 (1H, м, Н-4'); 5.39 (2H, с, NCH ₂)	153.7	135.6	106.2	145.5	137.7	153.3	147.8 (C-2'); 143.7 (C-5'); 111.1 (C-3',4'); 48.0 (NCH ₂)	315 [M] ⁺ (0.6), 81 [CH ₂ C ₄ H ₃ O] ⁺ (100), 53 [C ₂ HN ₂] ⁺ (25), 30 [NO] ⁺ и [CH ₂ O] ⁺ (34)
1h	4.50–4.40 (1H, м) и 4.23–4.14 (1H, м, NCH ₂); 4.38–4.31 (1H, м, 2'-CH); 3.90–3.80 (1H, м) и 3.75–3.65 (1H, м, 5'-CH ₂); 2.11–1.95 (2H, м, 4'-CH ₂); 1.95–1.83 (1H, м) и 1.82–1.70 (1H, м, 3'-CH ₂)	154.2	135.4	106.2	145.4	137.5	153.8	74.4 (C-2'); 67.4 (C-5'); 55.4 (NCH ₂); 29.2 (C-3'); 25.4 (C-4')	319 [M] ⁺ (1.2), 71 [C ₄ H ₇ O] ⁺ (100), 55 (6), 43 [C ₂ H ₃ O] ⁺ (52), 41 [C ₃ H ₅] ⁺ (26), 30 [NO] ⁺ (40), 29 [CHO] ⁺ (14)
1i	6.97–6.85 (3H, м, Н Ar); 4.31 (2H, т, <i>J</i> = 8.3, NCH ₂); 3.79 (3H, с, OCH ₃); 3.74 (3H, с, 2OCH ₃); 3.03 (2H, т, <i>J</i> = 8.3, ArCH ₂)	153.7	135.6	106.1	145.4	137.7	153.3	149.3 (C-3 Ar); 148.2 (C-4 Ar); 130.3 (C-1 Ar); 121.2 (C-6 Ar); 113.1 (C-2 Ar); 112.6 (C-5 Ar); 56.0 (2OCH ₃); 53.3 (NCH ₂); 30.7 (ArCH ₂)	399 [M] ⁺ (40), 353 [M–NO–O] ⁺ (2), 164 [CH ₂ CHC ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂] ⁺ (27), 151 [C ₇ H ₅ (OCH ₃) ₂] ⁺ (100), 44 (20), 30 [NO] ⁺ (15)
1j	7.63 (1H, с) и 7.37 (1H, с, NH ₂); 4.69 (2H, с, NCH ₂).	153.9	135.2	106.0	145.1	137.4	153.5	166.9 (C=O); 53.5 (NCH ₂)	292 [M] ⁺ (5), 249 [M–HNCO] ⁺ (12), 189 (12), 44 [CONH ₂] ⁺ (47), 42 (13), 30 [NO] ⁺ , [CH ₂ O] ⁺ (100).

Таблица 2

Спектральные характеристики производных 4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-8,9-диамина 2*a*–*k* и бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]оксепин-8,9-диамина (8)

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (<i>J</i> , Гц)	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.				Масс-спектр, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %):
		C-1,6	C-2,5	C-3,4	R	
2a	12.40 (1H, с, NH); 5.06 (4H, с, 2NH ₂)	151.2	143.8	114.6	–	207 [M] ⁺ (76), 177 [M–NO] ⁺ (26), 120 (15), 81 (17), 77 (16), 68 (20), 67 (41), 66 (43), 55 (38), 54 (37), 53 [NCCNH] ⁺ (67), 44 (19), 43 (32), 40 (19), 39 (20), 30 [NO] ⁺ (100)
2b	5.60 (2H, с, N–NH ₂); 5.06 (4H, с, 2CNH ₂)	155.0	142.2	114.4	–	222 [M] ⁺ (3), 206 [M–NH ₂] ⁺ (2), 67 (17), 66 (17), 53 (33), 30 [NO] ⁺ (100)

2c	5.17 (4H, c, 2NH ₂); 3.72 (3H, c, CH ₃)	153.2	143.2	114.5	36.9	223 [M] ⁺ (33), 122 (16), 83 (17), 70 (16), 68 (18), 67 (64), 54 (16), 53 (22), 42 (47), 40 (19), 32 (50), 30 [NO] ⁺ (100), 29 (20)
2d	5.10 (4H, c, 2NH ₂); 4.99 (1H, c, OH); 4.01 (2H, т, <i>J</i> = 6.3, CH ₂ OH); 3.70 (2H, т, <i>J</i> = 6.3, NCH ₂)	155.8	143.3	114.6	56.0 (NCH ₂); 52.5 (CH ₂ OH)	252 [M+H] ⁺ (11), 251 [M] ⁺ (100), 250 [M-H] ⁺ (0.5), 221 [M-CH ₂ O] ⁺ (6), 220 [M-CH ₂ OH] ⁺ (4), 207 [M-CH ₂ CH ₂ O] ⁺ (17), 206 [M-CH ₂ CH ₂ O] ⁺ (0.5), 67 (15), 45 [CH ₂ CH ₂ OH] ⁺ (16), 31 [CH ₂ OH] ⁺ (18), 30 [CH ₂ O] ⁺ или [NO] ⁺ (23)
2e	5.15 (4H, c, 2NH ₂); 4.16 (2H, т, <i>J</i> = 5.1, CH ₂ NH ₂); 3.82 (2H, т, <i>J</i> = 5.1, NCH ₂)	152.8	143.2	114.6	47.7 (NCH ₂); 42.0 (CH ₂ NH ₂)	250 [M] ⁺ (0.4), 249 [M-H] ⁺ (4), 220 [M-NO] ⁺ , [M-CH ₂ NH ₂] ⁺ (52), 87 (20), 86 (46), 67 (29), 66 (20), 55 (18), 54 (18), 53 (20), 44 [C ₂ H ₄ NH ₂] ⁺ (56), 43 [C ₂ H ₄ NH] ⁺ (82), 42 [C ₂ H ₄ N] ⁺ (32), 40 (24), 32 (100), 30 [NO] ⁺ или [CH ₂ NH ₂] ⁺ (89), 29 [CH ₂ NH] ⁺ (28)
2f	7.41–7.29 (5H, м, H Ph); 5.17 (4H, c, 2NH ₂); 5.14 (2H, c, CH ₂)	152.7	143.2	114.7	135.2 (C-1 Ph); 128.9 (C-2,6 Ph); 127.7 (C-4 Ph); 127.6 (C-3,5 Ph); 53.8 (CH ₂)	297 [M] ⁺ (10), 91 [CH ₂ Ph] ⁺ (100), 65 (22), 30 [NO] ⁺ (19)
2g	7.62–7.58 (1H, м, H-5'); 6.51–6.45 (1H, м, H-3'); 6.44–6.39 (1H, м, H-4'), 5.15 (4H, c, 2NH ₂); 5.11 (2H, c, NCH ₂)	152.3	143.3	114.5	148.3 (C-2'); 143.2 (C-5'); 111.1 (C-4'); 110.0 (C-3'); 47.0 (NCH ₂)	288 [M+H] ⁺ (6), 287 [M] ⁺ (39), 82 (18), 81 [CH ₂ C ₄ H ₃ O] ⁺ (100), 53 [C ₂ HN ₂] ⁺ (76), 32 (21), 30 [NO] ⁺ (13)
2h	5.13 (4H, c, 2NH ₂); 4.43–4.27 (1H, уш. c, NCH ₂); 4.15–3.98 (1H, м, 2'-CH); 3.98–3.84 (1H, м, NCH ₂); 3.82–3.68 (1H, м) и 3.68–3.57 (1H, м, 5'-CH ₂); 2.04–1.73 (3H, м, 3'-CH _A , 4'-CH ₂); 1.73–1.58 (1H, уш. c, 3'-CH _B)	152.9	143.1	114.5	74.1 (C-2'); 67.6 (C-5'); 53.9 (NCH ₂); 29.1 (C-3'); 25.4 (C-4')	292 [M+H] ⁺ (3), 291 [M] ⁺ (23), 207 [M-C ₄ H ₆ OCH ₂] ⁺ (12), 85 [C ₄ H ₇ OCH ₂] ⁺ (10), 71 [C ₄ H ₇ O] ⁺ (100), 43 (91), 41 (38), 39 (12), 32 (43), 30 [NO] ⁺ (12), 29 [CHO] ⁺ (29)
2i	6.86–6.77 (3H, м, H Ar); 5.12 (4H, c, 2NH ₂); 4.07 (2H, c, NCH ₂); 3.73 (6H, c, 2OCH ₃); 2.96 (2H, c, NCH ₂)	152.3	143.3	114.5	149.2 (C-3 Ar); 148.0 (C-4 Ar); 130.7 (C-1 Ar); 121.0 (C-6 Ar); 112.9 (C-2 Ar); 112.5 (C-5 Ar); 55.9, 55.8 (2OCH ₃); 51.8 (NCH ₂); 30.6 (NCH ₂)	371 [M] ⁺ (22), 207 [M-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂] ⁺ (12), 165 [CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂] ⁺ (63), 164 [CH ₂ CHC ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂] ⁺ (100), 151 [CH ₂ C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂] ⁺ (70), 107 (16), 91 (16), 77 (19), 32 (56)
2j	7.76 (1H, c) и 7.30 (1H, c, CONH ₂); 5.15 (4H, c, 2NH ₂); 4.43 (2H, c, CH ₂)	152.8	143.1	114.6	167.4 (C=O); 52.4 (CH ₂)	264 [M] ⁺ (34), 234 [M-NO] ⁺ (1), 67 (22), 66 (16), 58 [CH ₂ CONH ₂] ⁺ (13), 55 (18), 54 (15), 53 [NCCNH] ⁺ (20), 44 [C ₂ H ₄ N] ⁺ (81), 42 (24), 41 (17), 32 (82), 30 [NO] ⁺ (100), 29 (18)
2k	5.12 (8H, c, 4NH ₂); 4.43 (4H, c, CH ₂ CH ₂)	152.8	142.9	114.4	46.9	43 (10), 32 (26), 30 [NO] ⁺ (100), 29 [CH ₂ NH] ⁺ (92)
8	5.25 (4H, c, 2NH ₂)	159.7	142.8	114.1	–	208 [M] ⁺ (63), 178 [M-NO] ⁺ (26), 67 (25), 66 (36), 54 (20), 53 (34), 30 [NO] ⁺ (100)

Спектральные характеристики 7*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*]бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепинов 9*a*,*c*,*d*,*f*

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (<i>J</i> , Гц)	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.				Масс-спектр, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %):
		C-1,6	C-2,5	C-3,4 (уш. с)	R	
9a	16.40 (1H, уш. с, NH триазол); 11.80 (1H, с, NH азепин)	152.7	139.8 (уш. с)	133.5	–	218 [M] ⁺ (14), 188 [M–NO] ⁺ (9), 77 (9), 69 (10), 53 [NCCNH] ⁺ (22), 38 (8), 30 [NO] ⁺ (100)
9c	16.50 (1H, уш. с, NH); 3.57 (3H, с, CH ₃)	155.1	139.4	133.1	38.3	232 [M] ⁺ (34), 202 [M–NO] ⁺ (7), 147 [M–NO–N ₂] ⁺ (14), 83 (26), 82 (23), 77 (16), 67 (37), 30 [NO] ⁺ (100), 29 [CHO] ⁺ (26)
9d	16.50 (1H, уш. с, NH); 4.70 (1H, уш. с, OH); 4.16 (2H, т, <i>J</i> = 6.5, CH ₂ OH); 3.75 (2H, т, <i>J</i> = 6.5, NCH ₂)	154.7	139.4	133.2	55.9 (NCH ₂); 53.5 (CH ₂ OH)	262 [M] ⁺ (42), 232 [M–NO] ⁺ (9), 231 [M–CH ₂ OH] ⁺ (49), 219 [M–HN ₃] ⁺ (100), 218 [M–CH ₂ CH ₂ O] ⁺ (68), 202 (17), 188 (18), 91 (28), 45 [CH ₂ CH ₂ OH] ⁺ (30), 31 [CH ₂ OH] ⁺ (35), 30 [NO] ⁺ и [CH ₂ O] ⁺ (67)
9f	16.60 (1H, уш. с, NH); 7.50 (2H, д, <i>J</i> = 7.7, H-2,6 Ph); 7.39–7.25 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 5.29 (2H, с, CH ₂)	154.7	139.6	132.9	135.0 (C-1 Ph); 128.8 (C-3,5 Ph); 127.8 (C-4 Ph); 127.5 (C-2,6 Ph); 55.2 (CH ₂)	308 [M] ⁺ (6), 92 (15), 91 [C ₇ H ₇] ⁺ (100), 65 (28), 39 (15), 32 (17), 30 [NO] ⁺ (27)

Спектральные характеристики 7-метил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепинов 10*a*–*c*, 11, 12

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (<i>J</i> , Гц)	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.		Масс-спектр, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)
		Атомы цикла	R, R ¹	
10a	12.00–11.00 (1H, уш. с, NH); 8.10 (1H, с, H-2); 3.55 (3H, с, NCH ₃)	–*		232 (10), 231 [M] ⁺ (100), 201 [M–NO] ⁺ (38), 83 (41), 77 (38), 67 (28), 53 [NCCNH] ⁺ (17), 42 [NCO] ⁺ (14), 30 [NO] ⁺ (82)
10b	13.46 (1H, уш. с., NH); 3.52 (3H, с, NCH ₃); 2.38 (3H, с, 2-CH ₃)	153.8 (C-6a,7a); 152.3 (C-2); 138.6 (C-3b,10a); 129.7 (C-3a,10b)	38.1 (NCH ₃); 14.4 (2-CH ₃)	2246 [(12), 245 [M] ⁺ (100), 215 [M–NO] ⁺ (28), 185 [M–2NO] ⁺ (4), 144 (8), [M–2NO–CH ₃ CN] ⁺ , 42 [NCO] ⁺ (54)
10c	11.00–12.00 (1H, с, NH); 3.48 (3H, с, NCH ₃); 2.71 (2H, к, <i>J</i> = 7.0, CH ₂ CH ₃); 1.26 (3H, т, <i>J</i> = 7.0, CH ₂ CH ₃)	157.2 (C-2); 154.5 (C-6a,7a); 138.7 (C-3b,10a); 129.4 (C-3a); 118.4 (C-10b)	38.0 (NCH ₃); 21.7 (CH ₂); 14.4 (CH ₂ CH ₃)	260 (12), 259 [M] ⁺ (100), 229 [M–NO] ⁺ (27), 83 (30), 77 (23), 67 (25), 56 (39), 53 [NCCNH] ⁺ (15), 42 [NCO] ⁺ (22), 41 (15), 39 (15), 30 [NO] ⁺ (56), 29 (36)

11	8.21–8.17 (2H, м, Н Ph); 7.57–7.45 (3H, м, Н Ph); 3.78 (3H, с, NCH ₃); 4.00–3.00 (уш. с, NH + D ₂ O)	152.8 (C-6a,7a); 152.3 (C-2); 142.8 (C-3b); 139.3 (C-10a); 130.9 (C-3a); 130.2 (C-10b)	136.7 (C-1 Ph); 129.3 (C-2,6 Ph); 126.8 (C-3,5 Ph); 126.0 (C-4 Ph)	308 (19), 307 [M] ⁺ (100), 277 [M–NO] ⁺ (29), 247 [M–2NO] ⁺ (6), 141 (16), 115 (15), 104 [PhCNH] ⁺ (80), 103 [PhCN] ⁺ (61), 89 (15), 83 (40), 77 [C ₆ H ₅] ⁺ (85), 67 (25), 51 [C ₄ H ₃] ⁺ (36)
12	13.66 (2H, уш. с, 2NH); 3.48 (3H, с, CH ₃)	168.3 (C-2); 154.5 (C-6a,7a); 137.6 (C-3b,10a); 118.1 (C-3a,10b)	38.0 (CH ₃)	263 [M] ⁺ (100), 91 (23), 44 (22), 42 (37), 32 (43), 30 [NO] ⁺ (95)

* Растворимость соединения в ДМСО недостаточна для регистрации полного спектра ЯМР ¹³C.

Таблица 5

Спектральные характеристики продуктов конденсации 4-метил-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-8,9-диамина (2с) с нингидрином и α-дикарбонильными соединениями 14а–е

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (J, Гц)	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.	Масс-спектр, m/z (I _{отн.} , %)
14а	8.02 (1H, д, J = 8.0) и 7.91 (1H, д, J = 8.0, H-9,12); 7.89 (1H, т, J = 8.0) и 7.76 (1H, т, J = 8.0, H-10,11); 3.57 (3H, с, NCH ₃)	188.5 (C-13); 160.3 (C-3a); 155.8 (C-4a); 155.5 (C-8a); 150.5 (C-13a); 145.9 (C-7a); 145.8 (C-14b); 140.5 (C-7b); 139.5 (C-8b); 139.1 (C-12a); 137.4 (C-14a); 135.9 (C-10); 133.9 (C-11); 125.0 (C-12); 122.9 (C-9); 37.5 (NCH ₃)	346 (21), 345 [M] ⁺ (100), 315 [M–NO] ⁺ (32), 285 [M–2NO] ⁺ (11), 130 (21), 114 (15), 102 (24), 88 (18), 83 (31), 76 (16), 75 (15), 67 (33), 32 (84), 30 [NO] ⁺ (70)
14б	8.91 (2H, с, H-2,3); 3.56 (3H, с, NCH ₃)	155.7 (C-7a,8a); 147.3 (C-2,3); 145.9 (C-4b,11a); 139.9 (C-4a,11b); 37.5 (NCH ₃)	244 (11), 243 [M] ⁺ (89), 213 [M–NO] ⁺ (63), 104 (19), 83 (33), 67 (50), 40 (22), 32 (47), 30 [NO] ⁺ (100)
14с	3.52 (3H, с, NCH ₃); 2.62 (6H, с, 2CH ₃)	156.3 (C-2,3); 155.6 (C-7a,8a); 145.6 (C-4b,11a); 136.0 (C-4a,11b); 37.5 (NCH ₃); 22.3 (2CH ₃)	272 (14), 271 [M] ⁺ (100), 241 [M–NO] ⁺ (37), 88 (19), 67 (20), 53 (22), 42 (35), 32 (93), 30 [NO] ⁺ (79)
14д	9.53 (1H, с, H-3); 8.31 (2H, д, J = 8.3, H-2',6'); 7.68 (2H, д, J = 8.3, H-3',5'); 3.58 (3H, с, NCH ₃)	155.7 (C-7a); 155.6 (C-8a); 151.6 (C-3); 145.7 (C-4b); 145.6 (C-11a); 144.3 (C-2); 138.9 (C-1'); 138.1 (C-4a); 136.8 (C-4'); 133.4 (C-11b); 129.9 (C-3',5'); 129.5 (C-2',6'); 37.6 (NCH ₃)	353 [M] ⁺ (16), 139 [C ¹³⁷ C ₆ H ₄ CN] ⁺ (10), 137 [C ¹³⁵ C ₆ H ₄ CN] ⁺ (26), 83 [C ₂ N ₃ OH] ⁺ (36), 67 (30), 30 [NO] ⁺ (100)
14е	7.54 (4H, м, Н Ph); 7.44 (6H, м, Н Ph); 3.60 (3H, с, CH ₃)	155.7 (C-7a,8a); 153.7 (C-2,3); 145.5 (C-4b,11a); 137.2 (C-4a,11b); 136.7 (C-1 Ph); 130.3 (C-4 Ph); 130.0 (C-2,6 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 37.6 (NCH ₃)	395 [M] ⁺ (24), 281 [M–2C ₆ H ₅] ⁺ (10), 129 [C ₆ H ₅ C ₂ N ₂] ⁺ (15), 105 (100), 103 [C ₆ H ₅ CN] ⁺ (65), 83 (17), 77 [C ₆ H ₅] ⁺ (38), 76 (29), 67 (26), 51 (22), 32 (88), 30 [NO] ⁺ (63)

7-(2-Амино-2-оксоэтил)-7H-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-]азепин-1-оксид (1j). Растворяют 2.35 г (0.01 моль) соединения **1a** в 25 мл ДМФА, добавляют 2 г (0.015 моль) безводного K₂CO₃, 1.05 г (0.011 моль) хлорацетамида и перемешивают в течение 24 ч при 50 °С. Реакционную смесь при перемешивании выливают в 100 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси EtOH–AcOH, 2:1. Выход 2.1 г (72%). Т. пл. 173 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3445, 3240, 3190, 3010, 2955, 2925, 2850, 1705, 1640, 1610, 1600, 1565, 1535, 1485, 1390, 1360, 1300, 1235, 1165, 995, 975, 900, 830, 785, 740, 725, 610, 590, 560, 540, 500, 435. Найдено, %: С 32.65; Н 1.52; N 38.14. C₈H₄N₈O₅. Вычислено, %: С 32.89; Н 1.38; N 38.35.

Получение 4-замещённых 4H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диаминов 2a–k (общая методика). А. *Восстановление гидразингидратом.* Добавляют 0.04 моль соответствующего соединения **2a–c** в 100 мл нагретого до 40 °С 2-PrOH, присыпают 0.5 г 5–10% Pd/C [13] и затем небольшими порциями приливают 7.6 мл (0.16 моль) гидразингидрата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 60 °С. Смесь перемешивают при этой температуре в течение 4–6 ч и охлаждают до 20 °С. Выпавший тёмно-зеленый продукт отфильтровывают вместе с катализатором, промывают EtOH и отделяют от катализатора экстракцией горячим ДМФА. К горячему фильтрату добавляют по каплям воду до начала осаждения, после охлаждения полученной смеси до комнатной температуры выпавший желто-зеленоватый мелкокристаллический осадок отделяют фильтрованием.

Б. *Гидрирование водородом под давлением.* К раствору 0.04 моль исходного соединения **2a–k** в 100 мл 2-PrOH добавляют 0.5 г 5–10% Pd/C и гидрируют при 45–65 °С при давлении 2–10 атм до прекращения поглощения водорода (6–8 ч). Затем реакционную смесь обрабатывают согласно методу А.

4H-Бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2a) получают восстановлением соединения **1a**. Выход 4.5 г (45%, метод А), 4.8 г (70%, метод Б). Т. пл. 294–295 °С (EtOH–ДМФА, 2:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3560, 3415, 3375, 3335, 3270, 3220, 3175, 3138, 1640, 1595, 1575, 1515, 1485, 1425, 1135, 1040, 1000, 980, 940, 855, 800, 765, 680, 635, 610, 575, 530, 475. Найдено, %: С 34.56; Н 2.75; N 47.57. C₆H₅N₇O₂. Вычислено, %: С 34.78; Н 2.42 N 47.34.

Гидрирование соединения **1b**. Восстанавливают 10.0 г (0.04 моль) соединения **1b** согласно методу Б в течение 24–26 часов до прекращения поглощения водорода. Слитая из автоклава реакционная смесь имеет сильный запах аммиака. Продукт **2a** выделяют, как описано выше. Выход 4.2 г (51%).

4H-Бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-4,8,9-триамин (2b). Выход 4.6 г (52%, метод А), 5.6 г (63%, метод Б), при 30 °С до поглощения теоретического количества H₂. Т. пл. 239–240 °С (EtOH–ДМФА, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3415, 3375, 3340, 3270, 3220, 3175, 3145, 1640, 1570, 1510, 1185, 1130, 1040, 975, 860, 765, 675, 575, 530, 475. Найдено, %: С 32.70; Н 2.88; N 50.17. C₆H₆N₈O₂. Вычислено, %: С 32.43; Н 2.72 N 50.45.

4-Метил-4H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2c). Выход 5.4 г (61%, метод А), 6.6 г (74%, метод Б). Т. пл. 207–208 °С (EtOH–ДМФА, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3420, 3345, 3265, 3220, 3005, 2935, 1645, 1590, 1520, 1190, 1010, 990, 925, 850, 640, 575, 480. Найдено, %: С 37.88; Н 3.26; N 44.55. C₇H₇N₇O₂. Вычислено, %: С 38.01; Н 3.17 N 44.34.

4-(2-Гидроксиэтил)-4H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2d). Выход 7.3 г (73%, метод Б). Т. пл. 218–219 °С (EtOH–ДМФА, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3440, 3355, 3270, 1650, 1580, 1515, 1455, 1435, 1340, 1190, 1065, 1020, 875, 845, 820, 580, 480. Найдено, %: С 38.09; Н 3.70; N 39.17. C₈H₉N₇O₃. Вычислено, %: С 38.25; Н 3.61; N 39.03.

4-(2-Аминоэтил)-4H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2e). Выход 7.1 г (71%, метод Б). Т. пл. 227–228 °С (EtOH–ДМФА, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3440, 3365, 3125, 3120, 2960, 2920, 2850, 1655, 1630, 1610, 1585, 1555, 1510, 1455,

1430, 1410, 1375, 1325, 1210, 1195, 1100, 1025, 995, 930, 905, 870, 840, 630, 575, 525, 485. Найдено, %: С 38.49; Н 4.14; N 44.67. $C_8H_{10}N_8O_2$. Вычислено, %: С 38.40; Н 4.03; N 44.78.

4-Бензил-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2f). Выход 8.7 г (73%, метод Б). Т. пл. 211–212 °С (EtOH–ДМФА, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3425, 3345, 1640, 1605, 1585, 1580, 1510, 1190, 1040, 1020, 970, 895, 845, 765, 665, 590, 570, 480. Найдено, %: С 52.75; Н 3.89; N 32.74. $C_{13}H_{11}N_7O_2$. Вычислено, %: С 52.52; Н 3.73; N 33.00.

4-(Фуран-2-илметил)-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2g). Выход 7.3 г (64%, метод Б). Т. пл. 215–216 °С (EtOH–ДМФА, 5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420, 3350, 3340, 1645, 1610, 1580, 1510, 1425, 1340, 1185, 1150, 1115, 970, 840, 830, 760, 745, 665, 600, 570. Найдено, %: С 45.93; Н 3.20; N 34.19. $C_{11}H_9N_7O_3$. Вычислено, %: С 46.00; Н 3.16; N 34.13.

4-(Тетрагидрофуран-2-илметил)-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2h). Выход 8.9 г (77%, метод Б). Т. пл. 236–238 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3435, 3365, 3270, 3205, 2980, 2930, 2885, 1650, 1640, 1600, 1585, 1520, 1190, 1070, 1030, 980, 860, 810, 575. Найдено, %: С 45.42; Н 4.67; N 33.48. $C_{11}H_{13}N_7O_3$. Вычислено, %: С 45.36; Н 4.50; N 33.66.

4-[2-(3,4-Диметоксифенил)этил]-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин (2i). Выход 8.9 г (77%, метод Б). Т. пл. 233–234 °С (EtOH–ДМФА, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3425, 3350, 3320, 2965, 2940, 2930, 1645, 1585, 1515, 1465, 1450, 1420, 1265, 1230, 1180, 1140, 1125, 1110, 930, 855, 840, 580, 565. Найдено, %: С 51.64; Н 4.72; N 26.31. $C_{16}H_{17}N_7O_4$. Вычислено, %: С 51.75; Н 4.61; N 26.40.

2-(8,9-Диамино-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-4-ил)ацетамид (2j). Выход 8.0 г (73%, метод Б). Т. пл. 323–325 °С (EtOH–ДМФА, 1:1). Найдено, %: С 36.24; Н 3.12; N 42.54. $C_8H_8N_8O_3$. Вычислено, %: С 36.37; Н 3.05; N 42.41.

4,4'-Этан-1,2-диилбис(4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диамин) (2k). Выход 72% (метод Б, реакцию гидрирования проводят с добавкой 30–40 % ДМФА). Т. пл. > 300 °С (ДМФА). Найдено, %: С 38.26; Н 2.98; N 44.27. $C_{14}H_{12}N_{14}O_4$. Вычислено, %: С 38.19; Н 2.75; N 44.53.

Оксепино[2,3-*c*:6,7-*c'*]бис[1,2,5]оксадиазоло-8,9-диамин (8) получают аналогично соединениям **2a–k** по методу Б из соединения **7**. Выход 2.9 г (35%). Т. пл. 204–205 °С (2-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420, 3340, 1645, 1605, 1555, 1525, 1200, 1180, 1030, 1000, 845, 615, 580, 575, 555, 480. Найдено, %: С 34.75; Н 2.05; N 40.31. $C_6H_4N_6O_3$. Вычислено, %: С 34.62; Н 1.94; N 40.38.

Диоксим 4-метил-4*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-]азепин-8,9-диола (3c). Гидрируют 10 г (0.04 моль) азепина **1c**, как описано выше для получения диамина **2c** (метод Б). Затем реакционную смесь охлаждают до 20 °С и отфильтровывают от смеси выпавшего диамина **2c** и катализатора. Растворитель из фильтрата отгоняют в вакууме до 1/3 первоначального объёма и разбавляют водой до начала кристаллизации диоксима **3c**. Выпавший продукт отфильтровывают, растворяют в 50 мл кипящего метанола, осветляют 1 г активированного угля, фильтруют горячий раствор через бумажный фильтр. Фильтрат нагревают до кипения и медленно разбавляют водой до начала кристаллизации продукта. Охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают выпавший продукт. Выход 2.4 г (24%). Т. пл. 217–218 °С, смесь *амфи*- и *анти*-изомеров, 2,6 : 1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3575, 3490, 3300, 3180, 3025, 3010, 2905, 1625, 1590, 1530, 1510, 1485, 1425, 1365, 1185, 1065, 995, 940, 885, 590. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 13.39 (0.73H, с, NOH-*амфи*); 13.23 (0.55H, с, 2NOH-*анти*); 13.06 (0.74H, с, NOH-*амфи*); 3.62 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 154.1; 153.9; 153.8; 142.6; 141.6; 136.4; 135.9; 133.9; 131.2; 38.3 и 38.2 (2:1, NCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 251 [M+H]⁺ (0.5), 251 [M]⁺ (10), 235 [M-NO]⁺ (1.3), 234 [M-OH]⁺ (13), 221 [M-2NO]⁺ (1.5), 83 (15), 67 (24), 42 (20), 30 [NO]⁺ (100). Найдено, %: С 34.02; Н 2.35; N 38.86. $C_7H_5N_7O_4$. Вычислено, %: С 33.47; Н 2.01; N 39.04.

Для очистки методом переосаждения выделенный из реакционной смеси сырец **3с** растворяют при 20 °С в 50 мл 2% водного раствора NaOH, перемешивают при этой температуре 30 мин с 1.5 г активированного угля, фильтруют через бумажный фильтр и подкисляют фильтрат до pH 3 добавлением конц. HCl. Выпавший осадок отделяют фильтрованием. Выход 2.7 г (27%). Т. пл. 216–217 °С, смесь амфи- и анти-изомеров, 1.8 : 1.

Получение 7-замещённых 7H-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепинов 5с, f (общая методика). А. Восстановление фуроксанов **1с, f** SnCl₂. К 50 мл AcOH добавляют 0.05 моль соответствующего азепина **1с, f** и 22.6 г (0.10 моль) SnCl₂·2H₂O в 50 мл конц. HCl. Смесь перемешивают в течение 6 ч при 60–70 °С, а затем избыток растворителя отгоняют в вакууме, после чего остаток разбавляют равным объёмом воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10% HCl и перекристаллизовывают из AcOH–EtOH, 1:3.

Б. Гидрирование фуроксанов **1с, f**. Гидрируют 0.04 моль исходного соединения **1с, f**, как описано выше для получения диаминов **2а–к** по методу Б, но реакцию останавливают после поглощения примерно 1/2 части рассчитанного для образования соединения **2** количества водорода. Реакционную смесь быстро охлаждают подачей холодной воды в рубашку автоклава до 20 °С, отфильтровывают от катализатора и выпавшего диамина **2**. Фильтрат упаривают в вакууме досуха, и остаток обрабатывают 200 мл 5% NaOH. Полученный раствор фильтруют, фильтрат охлаждают до 10 °С и при этой температуре при интенсивном перемешивании добавляют 2.5 г (0.025 моль) As₂O. Образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА–EtOH.

7-Метил-7H-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (5с). Выход 7.5 г (65%, метод А), 2.6 г (27%, метод Б). Т. пл. 160–161 °С (EtOH–ДМФА, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3430, 1590, 1550, 1500, 1420, 1200, 1000, 980, 900, 880. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.72 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 150.7; 144.5; 139.5; 22.9 (CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 233 [M]⁺ (100), 203 [M–NO]⁺ (25), 173 [M–2NO]⁺ (1), 143 [M–3NO]⁺ (3). Найдено, %: С 35.95; Н 1.34; N 41.88. C₇H₃N₇O₃. Вычислено, %: С 36.05; Н 1.29; N 42.06.

7-Бензил-7H-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (5f). Выход 7.3 г (47%, метод А), 2.4 г (20%, метод Б). Т. пл. 143–144 °С (EtOH–ДМФА, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3070, 3020 (C–H Ar), 2990, 2920 (CH₂), 1630 (N→O), 1600, 1590, 1570, 1520, 1480, 1430, 1370, 1220, 1160, 1000, 980, 900, 600. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.53–7.51 (2H, м, Н Ph); 7.38–7.27 (3H, м, Н Ph); 5.41 (2H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 154.4; 144.5; 137.1; 134.4 (C-1'); 128.9 (C-3'); 128.2 (C-4'); 127.6 (C-2'); 55.1 (CH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 309 [M]⁺ (6), 91 [PhCH₂]⁺ (100). Найдено, %: С 50.27; Н 2.48; N 31.53. C₁₃H₇N₇O₃. Вычислено, %: С 50.48; Н 2.26; N 31.71.

Бис-(О-метилдиоксим) 4-метил-4H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-8,9-диола (6). Растворяют 1.0 г (4 ммоль) диоксима **3с** в 35 мл ДМФА, присыпают 2.5 г (23.6 ммоль) K₂CO₃ и при температуре 10–15 °С добавляют по каплям 1.5 г (12.0 моль) диметилсульфата. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, выливают в 100 мл воды и через сутки отфильтровывают выпавший осадок, который промывают водой. Перекристаллизовывают из MeOH. Выход 0.7 г (65%). Т. пл. 126–127 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.12 (3H, с, OCH₃); 4.10 (3H, с, OCH₃); 3.66 (3H, с, NCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 [M]⁺ (26), 249 [M–NO]⁺ (2), 83 (21), 67 (40), 53 (11), 42 (14), 30 [NO]⁺ (100), 29 (28). Найдено, %: С 38.38; Н 3.32; N 34.91. C₉H₉N₇O₄. Вычислено, %: С 38.71; Н 3.25; N 35.12.

Получение 7-замещённых 1H,7H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*]азепинов 9а, с, d, f (общая методика). Суспендируют 0.01 моль соответствующего диамина **2а, с, d, f** в 50 мл AcOH и затем при температуре 10 °С добавляют по каплям раствор 1 г (0.014 моль) NaNO₂ в 5–10 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре в течение 1 ч, после чего медленно нагревают до кипения. Оставляют реакционную смесь остывать на воздухе до комнатной темпе-

ратуры, жёлтый осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают.

1*H*,7*H*-Бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,2,3]триазоло[4,5-*d*]азепин (9a) получают из диамина **2a** или триамина **2b** (при использовании соединения **2b** добавляют двойное количество NaNO₂). Выход 1.48 г (68% из **2a**) и 1.55 г (71% из **2b**). Т. пл. > 350 °С (с возг.) (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3290, 3200, 3155, 3090, 2990, 1640, 1590, 1520, 1480, 1435, 1405, 1360, 1185, 1135, 1015, 980, 895, 805, 730, 660, 585, 450.

7-Метил-1*H*,7*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,2,3]триазоло[4,5-*d*]азепин (9c) получают из диамина **2c**. Выход 1.74 г (75%). Т. пл. 320 °С (начало возг.), 345 °С (с разл.) (DMFA–EtOH, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3255, 3160, 3010, 2930, 2870, 1605, 1575, 1545, 1510, 1415, 1375, 1355, 1170, 1150, 1060, 1010, 980, 885, 820, 580, 465.

7-(2-Гидроксиэтил)-1*H*,7*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,2,3]триазоло[4,5-*d*]азепин (9d) получают из диамина **2d**. Выход 1.68 г (63%). Т. пл. 245–246 °С (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3450, 3125, 3115, 3100, 2930, 2870, 2830, 2800, 2775, 2710, 2645, 1600, 1575, 1540, 1460, 1370, 1365, 1335, 1195, 1180, 1060, 1035, 980, 890, 865, 815, 580, 570, 530.

Бензил-1*H*,7*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,2,3]триазоло[4,5-*d*]азепин (9f) получают из диамина **2f**. Выход 2.20 г (71%). Т. пл. 266–267 °С (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3290, 3200, 3155, 3090, 2990, 1640, 1590, 1520, 1480, 1435, 1405, 1360, 1185, 1135, 1015, 980, 895, 805, 730, 660, 585, 450.

7-Метил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бисфуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин (10a). К 20 мл (EtO)₃CH при интенсивном перемешивании присыпают 2.2 г (0.01 моль) диамина **2c**, добавляют 2–3 капли (около 50 мг, ~0.35 ммоль) VF₃·Et₂O и медленно нагревают до 120 °С с одновременной отгонкой образующегося этанола. Перемешивают при этой температуре в течение 1 ч, охлаждают до комнатной температуры. Через 1 сут отфильтровывают выпавший осадок и перекристаллизовывают из DMFA (продукт крайне малорастворим в обычных органических растворителях). Выход 1.7 г (74%). Т. пл. > 350 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3435, 3150, 3140, 2990, 2930, 2795, 2760, 2715, 2685, 2660, 2605, 2550, 1850, 1805, 1775, 1590, 1565, 1545, 1505, 1460, 1355, 1275, 1135, 1045, 1010, 960, 955, 875, 820, 640, 615, 580, 450. Найдено, %: С 41.68; Н 2.23; N 42.34. C₈H₅N₇O₂. Вычислено, %: С 41.56; Н 2.18; N 42.41.

2,7-Диметил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бисфуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин (10b). К 20 мл уксусного ангидрида при интенсивном перемешивании присыпают 2.2 г (0.01 моль) диамина **2c**, добавляют 2–3 капли (около 50 мг, ~0.35 ммоль) VF₃·Et₂O, затем медленно нагревают до кипения и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем охлаждают до комнатной температуры и выливают в 100 мл H₂O. Через 1 сут отфильтровывают выпавший осадок и перекристаллизовывают из смеси DMFA–EtOH, 1:2. Выход 1.9 г (78%). Т. пл. 243–245 °С (с возг.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3120, 3090, 3010, 2920, 2880, 2825, 2795, 2700, 2610, 2535, 2455 (NH + CH₃), 1815, 1780, 1760, 1726, 1655, 1570, 1540, 1490, 1400, 1145, 1050, 1030, 1010, 965, 910, 875, 815, 720, 575, 465. Найдено, %: С 43.94; Н 2.95; N 40.14. C₉H₇N₇O₂. Вычислено, %: С 44.09; Н 2.88; N 39.99.

7-Метил-2-этил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бисфуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин (10c) получают аналогично соединению **10b**, используя 20 мл пропионового ангидрида. Выход 1.63 г (63%). Т. пл. 258–259 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3590, 3410, 3090, 2985, 2940, 2900, 2850, 2820, 2780, 2735, 2615, 1655, 1570, 1545, 1480, 1455, 1420, 1150, 1050, 1005, 970, 880, 820, 580. Найдено, %: С 46.47; Н 3.35; N 37.91. C₁₀H₉N₇O₂. Вычислено, %: С 46.33; Н 3.50; N 37.82.

7-Метил-2-фенил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бисфуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин (11). Суспендируют 2.2 г (0.01 моль) диамина **2c** в 100 мл EtOH, добавляют 1.2 мл (1.25 г, 12.00 ммоль) бензальдегида, 2–3 капли конц. HCl и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают EtOH и H₂O. Выход 2.1 г (68%). Т. пл. 261–262 °С (AcOH). ИК спектр, см⁻¹: 3450, 3080, 3070, 2970, 2905, 2840, 2775, 2720, 2642, 1640, 1590, 1580, 1565, 1540,

1465, 1440, 1160, 1100, 1050, 970, 880, 820, 780, 710, 695, 620, 575. Найдено, %: С 54.86; Н 2.87; N 32.03. C₁₄H₉N₇O₂. Вычислено, %: С 54.72; Н 2.95; N 31.91.

7-Метил-1*H*,7*H*-имидазо[4,5-*d*]бисфуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-2-тиол (12). К суспензии 2.2 г (0.01 моль) диамина **2c** в 50 мл EtOH добавляют 1.2 г (0.03 моль) NaOH и 1.3 г (0.03 моль) CS₂. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч, затем реакционную смесь упаривают до 1/3 первоначального объема, добавляют 100 мл H₂O и 5 г NaOH. Полученный раствор фильтруют, фильтрат подкисляют AcOH до pH 6 и выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из AcOH. Выход 1.8 г (69%). Т. пл. 347–348 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3420, 3330, 3090, 3040, 3010, 2960, 2915, 2865, 2820, 2625, 2795, 2540, 1645, 1590, 1560, 1555, 1530, 1495, 1450, 1400, 1360, 1220, 1200, 1140, 1045, 980, 965, 910, 875, 815, 780, 750, 716, 645, 580, 460, 420. Найдено, %: С 36.39; Н 2.03; N 37.12. C₈H₅N₇O₂S. Вычислено, %: С 36.50; Н 1.91; N 37.25.

(*E,Z*)-2-Бензилиден-8-метил-8*H*-бисфуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,3]тиазоло[2',3':2,3]-имидазо[4,5-*d*]азепин-3(2*H*)-он (13). В 30 мл AcOH добавляют 1.3 г (5 ммоль) тиола **12**, 1.0 г (около 10 ммоль) хлоруксусной кислоты, 3.0 г безв. NaOAc, 0.75 г (7 ммоль) бензальдегида и нагревают до кипения. Через 1 ч добавляют 20 мл Ac₂O и продолжают кипячение в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают EtOH, H₂O и перекристаллизовывают из смеси ДМФА–AcOH. Выход 1.0 г (52%). Т. пл. 342–343 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3100, 2995, 2935, 1765, 1735 (CO), 1630, 1590, 1555, 1500, 1485, 1440, 1355, 1255, 1210, 1135, 1105, 1060, 1035, 960, 880, 770, 680, 655, 605, 580, 545, 520. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 8.29 (0.24H, с) и 8.23 (0.76H, с, =CHPh); 7.82–7.74 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.66–7.57 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.43–7.39 (1H, м, H-4 Ph); 3.54 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 392 [M+H]⁺ (16), 391 [M]⁺ (100), 361 [M–NO]⁺ (10), 261 (11), 134 (43), 102 (55), 90 (10), 89 (20), 83 (11), 76 (11), 44 (16), 40 (10), 30 (31). Найдено, %: С 52.51; Н 2.44; N 24.93. C₁₇H₉N₇O₃S. Вычислено, %: С 52.17; Н 2.32; N 25.05.

4-Метил-4*H*,13*H*-индено[1',2':5,6]пиразино[2,3-*d*]бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]азепин-13-он (14a). Растворяют 1.1 г (5 ммоль) диамина **2c** в 10 мл ДМФА при температуре 50–60 °С. Полученный раствор приливают к кипящему раствору 0.89 г (5 ммоль) нингидрина в 10 мл EtOH и выдерживают смесь при температуре кипения в течение 10 мин. Охлаждают до 60–70 °С и разбавляют 30 мл 2-PrOH. После охлаждения до 20 °С выпавший осадок отфильтровывают, промывают EtOH, H₂O и перекристаллизовывают из AcOH. Выход 1.58 г (92%). Т. пл. > 350 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3440, 3100, 3095, 2930, 1730 (CO), 1595, 1565, 1550, 1525, 1500, 1385, 1360, 1215, 1175, 1160, 1025, 1005, 925, 865, 770, 750, 620, 590, 425. Найдено, %: С 55.47; Н 2.42; N 28.32. C₁₆H₇N₇O₃. Вычислено, %: С 55.66; Н 2.04; N 28.45.

8-Метил-8*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]пиразино[2,3-*d*]азепин (14b). К смеси 2.3 г (0.01 моль) диамина **2c** и 1.5 г (0.0125 моль) 1,4-диоксан-2,3-диола [14] в 50 мл 2-PrOH добавляют 2–3 капли (около 50 мг, ~0.35 ммоль) BF₃·Et₂O. Смесь перемешивают при кипении в течение 2 ч, охлаждают и отфильтровывают выпавший осадок. Перекристаллизовывают из AcOH. Выход 2.3 г (94%). Т. пл. 270–271 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3040, 2965, 2955, 2925, 1595, 1545, 1530, 1510, 1435, 1375, 1320, 1310, 1180, 1155, 1135, 1025, 1005, 940, 905, 875, 840, 645, 615, 590. Найдено, %: С 44.58; Н 2.39; N 40.01. C₉H₅N₇O₂. Вычислено, %: С 44.45; Н 2.07; N 40.32.

2,3,8-Триметил-8*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]пиразино[2,3-*d*]азепин (14c). Смесь 2.3 г (10 ммоль) диамина **2c**, 50 мл AcOH и 1 г (11.6 ммоль) диацетила кипятят в течение 1 ч, к кипящему раствору добавляют по каплям воду до начала кристаллизации. Охлаждают на воздухе до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из EtOH–AcOH. Выход 2.5 г (92%). Т. пл. 186–187 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2990, 2960, 2920, 1590, 1545, 1510, 1440, 1425, 1410, 1390, 1375, 1340, 1220, 1200, 1045, 1010, 975, 950, 925, 885, 590, 420. Найдено, %: С 48.36; Н 3.50; N 36.04. C₁₁H₉N₇O₂. Вычислено, %: С 48.71; Н 3.34; N 36.15.

8-Метил-2-(4-хлорфенил)-8*H*-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]пиразино[2,3-*d*]азепин (14d) получают из 1.15 г (0.005 моль) диамина **2c** и 1.0 г (0.00536 моль)

моногидрата *n*-хлорфенилглиоксала аналогично синтезу соединения **14b**. Выход 1.3 г (74%). Т. пл. 298–299 °С (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1535, 1505, 1450, 1355, 1205, 1140, 1090, 1010, 1000, 930, 910, 850, 590, 510, 500. Найдено, %: С 50.60; Н 2.41; N 27.53. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{ClN}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 50.93; Н 2.28; N 27.72.

8-Метил-2,3-дифенил-8H-бис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*f*]пиразино[2,3-*d*]-азепин (14e) получают из 1.15 г (5.0 ммоль) диамина **2c** аналогично синтезу соединения **14b** (конденсация с 1.09 г (5.2 ммоль) дибензила). Выход 1.65 г (80%). Т. пл. 288–289 °С (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3435, 3350, 3055, 2990, 2960, 2925, 2850, 2360, 2340, 1585, 1530, 1515, 1450, 1425, 1410, 1380, 1365, 1340, 1325, 1025, 1005, 915, 970, 775, 700, 590, 555. Найдено, %: С 63.88; Н 3.44; N 24.61. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 63.79; Н 3.31; N 24.80.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, *Химия фуросанов: реакции и применение*, Наука, Москва, 1996, с. 107.
2. А. И. Степанов, Д. В. Дашко, А. А. Астрат'ев, *ХГС*, 830 (2013).
3. A. B. Sheremetev, E. A. Ivanova, N. P. Spiridonova, S. F. Melnikova, I. V. Tselinsky, K. Y. Suponitsky, M. Y. Antipin, *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 1237 (2005).
4. Z. Feng-qi, C. Pei, H. Rong-zu, L. Yang, Z. Zhi-zhong, Z. Yan-shui, Y. Xu-wu, G. Yin, G. Sheng-li, S. Qi-zhen, *J. Hazard. Mater.*, **A113**, 67 (2004).
5. W. Jun, D. Haishan, H. Y. Gang, L. J. Shan, in *Proc. 11th Seminar: New Trends in Research of Energetic Materials*, Czech Republic, Pardubice, April 09–11, 2008, p. 182.
6. А. А. Астрат'ев, Д. В. Дашко, А. И. Степанов, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, № 21, 35 (2011).
7. А. А. Astrat'ev, D. V. Dashko, A. I. Stepanov, *Cent. Eur. J. Chem.*, **10**, 1087 (2012).
8. А. И. Степанов, А. А. Астрат'ев, Д. В. Дашко, Н. П. Спиридонова, С. Ф. Мельникова, И. В. Целинский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1019 (2012).
9. Y. Zhou, B. Wang, X. Wang, C. Zhou, H. Huo, Y. Zhang, *Chin. J. Energ. Mater.*, **20**, No1, 137 (2012).
10. Y. Zhou, B. Wang, X. Wang, C. Zhou, Y. Ning, P. Lian, J. Li, Y. Zhang, *Chin. J. Synth. Chem.*, **20**, № 2, 147 (2012).
11. D. Cvijanović, V. Damjanović, I. Picek, B. Foretić, *Spectrosc. Int. J.*, **27**, 509 (2012).
12. J. Perez-Peña, M. Gonzalez-Davila, M. Suarez-Tangil, J. Hernandez-Brito, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54**, 2045 (1989).
13. Nishimura Shigeo, in *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 2001, p. 37.
14. M. C. Venuty, *Synthesis*, 61 (1982).

¹ Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог", Советский пр., 33-А, Санкт-Петербург 192076, Россия
e-mail: stepanoff@pisem.net

Поступило 21.08.2012
После доработки 26.05.2013