

И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев

ХИМИЯ ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА

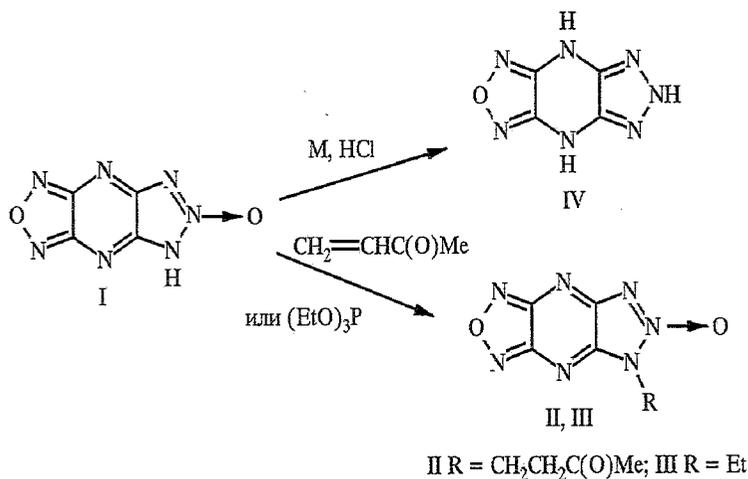
6*. 1,2,3-ТРИАЗОЛО[4,5-*b*]ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНЫ

Исследовано восстановление 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксида. Показана взаимосвязь ароматичности со структурой образовавшихся триазолов с использованием данных РСА.

Построение плоских поликонденсированных молекул, имеющих в основе фуразано[3,4-*b*]пирозинный фрагмент, оказалось перспективным направлением. На их основе были созданы соединения с уникальными энергетическими характеристиками [2—5].

Продолжая публикации по химии фуразано[3,4-*b*]пирозина [1, 5—11], сообщаем о реакциях 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксида (I) [1, 5, 11], приводящих к высокоэнергетическим соединениям.

Мы установили, что присоединение метилвинилкетона к N-оксиду I приводит к 5-(3-оксобутил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксиду (II), при деструктивном нитровании которого должно образовываться тринитрометильное производное.



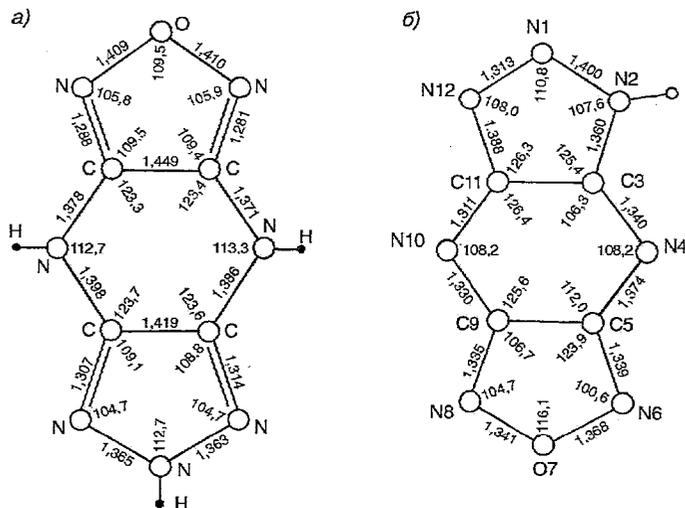
Однако проведенные исследования показали, что оксобутильное производное II при действии нитрующей смеси ($HNO_3-H_2SO_4$) в различных температурных режимах проведения реакции ($-5...30^\circ C$) количественно превращается в N-оксид I.

При попытке дезоксигенирования N-оксида I триэтилфосфитом неожиданно был получен не продукт восстановления, а продукт алкилирования — соединение III.

* Сообщение 5 см. [1].

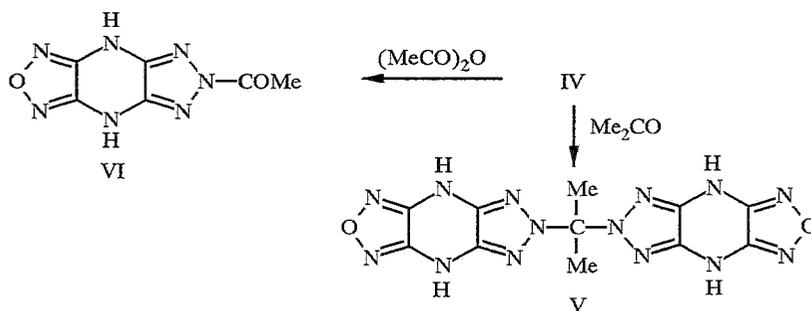
4,6,8Н-1,2,3-Триазоло [4,5-*e*]фуразано [3,4-*b*]дигидропирозин (IV) был получен восстановлением N-оксида I алюминием, цинком или магнием в соляной кислоте или растворе хлористого аммония.

Рентгеноструктурный анализ показал (рисунок), что соединение IV имеет симметричную плоскую молекулу и обладает высокой плотностью (1,91 г/см³). Один из его атомов водорода связан с атомом N(2) триазольного цикла, а два других локализованы у атомов азота пиразинового цикла.



Структуры соединений IV (а) и XI (б)

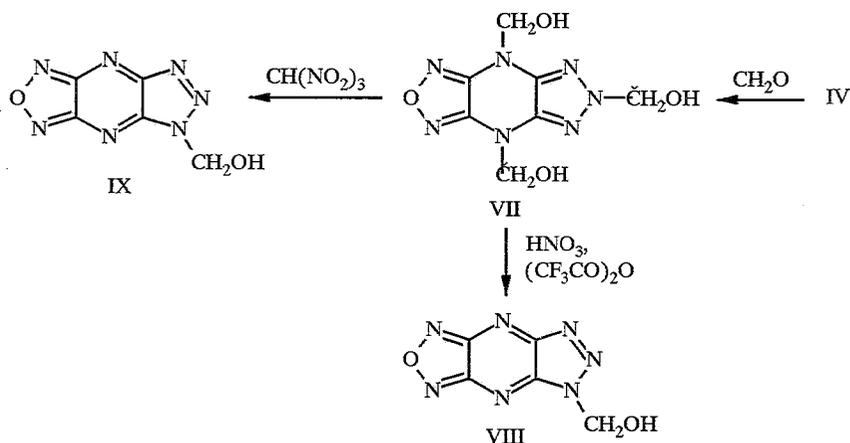
Изучение свойств дигидропирозина IV показало, что наибольшей нуклеофильностью обладает атом азота N(2) триазольного цикла. Именно он вступает в реакцию с ацетоном и приводит к продукту конденсации 2,2-бис(4,6,8Н-1,2,3- триазоло [4,5-*e*]фуразано [3,4-*b*]дигидропирозинил-6)пропану (V):



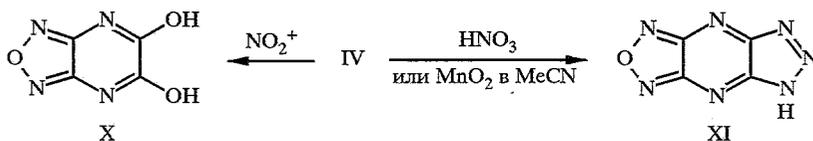
Триазол IV ацилируется только по одной NH группе, давая 6-ацетил-4,6,8Н-1,2,3-триазоло [4,5-*e*]фуразано [3,4-*b*]дигидропирозин (VI). Строение соединений V и VI подтверждается данными спектров ПМР, согласно которым атомы водорода в них эквивалентны, что исключает несимметричные структуры с заместителями у пиразинового цикла.

Использование в реакции Анри более сильного электрофила — формальдегида — приводит к триметилольному производному (VII), которое легко окисляется нитрующими смесями с образованием нитрата (VIII), а при действии нитроформа превращается в монометилольное производное (IX):

Многочисленные попытки нитрования триазола IV различными нитрующими агентами (смеси азотной кислоты с серной кислотой, уксусным или трифторуксусным ангидридом) оказались безуспешными — триазоль-



ный цикл разрушался и образовывалось диоксипроизводное (X); обработка азотной кислотой (d 1,4 г/см³) при 0 °С приводила к образованию 5Н-1,2,3-триазоло [4,5-*e*]фуразано [3,4-*b*]пиразина (XI). Окисление триазола IV в XI наблюдалось под действием двуокиси марганца в ацетонитриле:



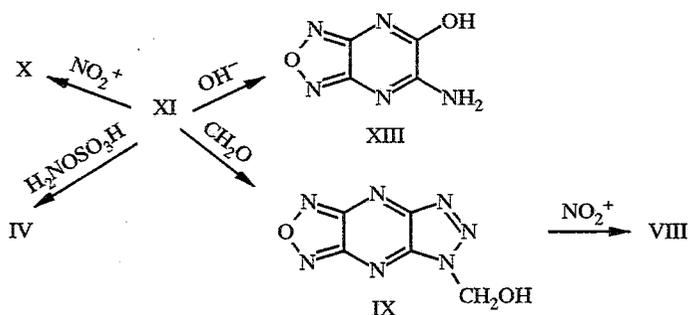
Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение XI, как и триазол IV, имеет плоскую структуру, атом водорода локализован у атома N(1) триазольного цикла, однако из-за потери симметрии молекулы соединение имеет меньшую плотность — 1,83 г/см³, что может быть объяснено неэффективной упаковкой молекул в кристалле.

С использованием данных РСА по методу Берда [12] был рассчитан индекс ароматичности (I_a) неароматического триазола IV (содержащего 16 π -электронов) и образующегося при его окислении ароматического производного XI (содержащего 14 π -электронов). При переходе от структуры IV ($I_a = 49$) к структуре XI ($I_a = 63$) наблюдается выравнивание периферийных связей, причем длина формально одинарных связей O(1)—N(1) и C(1)—N(2) уменьшается, а двойной связи увеличивается настолько, что практически становится равной C(1)—N(2). Этим можно объяснить легкость дегидрирования неароматического триазола IV и его производных.

Нитрование соединения XI, как и триазола IV, приводило лишь к количественному образованию диоксипроизводного X даже в мягких условиях (трифторацетилнитратом при -10 °С), что, по-видимому, можно объяснить неустойчивостью образующегося нитрамина.

Мы установили также, что соединение XI проявляет слабые кислотные свойства, образуя в щелочной среде нестойкие соли натрия и калия. Концентрированные растворы этих солей полностью разлагаются до аминооксипроизводного (XIII) [9] при 20 °С за 2 ч.

Реакцией гидроксиметилирования легко было получено монометилольное производное XI, в условиях нитрования которого образуется нитрат VIII.



Отметим, что гидросиламинсульфокислота в реакции с триазолом XI, неожиданно проявляя восстановительные свойства, вместо ожидаемого продукта аминирования приводит к триазолу VI.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ИК спектр, ν, cm^{-1}	Спектр ПМР, $\delta, \text{м. д.}$	Выход, %
II	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_3$	123...124	980 (фуразан); 1635 (N—O); 1710 (C=O)	2,11 (3H, с, CH_3); 3,22 (2H, т, CH_2); 4,60 (2H, т, CH_2)	67
III	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_2$	145...146	990 (фуразан); 1633 (N—O); 1610 (C=N)	1,44 (3H, с, CH_3); 4,88 (2H, кв, CH_2)	81
IV	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}$	250...255 (разл.)	1007 (фуразан); 3190, 3270 (NH)	10,40 (1H, с, NH); 12,31 (2H, с, NH)	94
V	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_2$	220...230 (разл.)	1002 (фуразан); 3220 (NH)	2,07 (6H, с, CH_3); 10,67 (4H, с, NH)	80
VI	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_2$	280...285 (разл.)	1000 (фуразан); 1735 (C=O); 3190 (NH)	2,60 (3H, с, CH_3); 11,51 (2H, с, NH)	81
VII	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_4$	142...143	1000 (фуразан); 3270, 3440 (OH)	5,07 (4H, д, CH_2); 5,33 (2H, д, CH_2); 6,71 (2H, т, OH); 6,89 (1H, т, OH)	82
VIII	$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$	110...111	1007 (фуразан); 1668, 1285 (ONO2); 3050 (CH_2)	7,15 (2H, с, CH_2)	82
IX	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$	125...126	1030 (фуразан); 1615 (C=N); 3340 (OH)	6,00 (2H, с, CH_2); 7,17 (1H, с, OH)	85
XI	$\text{C}_4\text{HN}_7\text{O}$	170...175 (разл.)	950 (фуразан); 1620, 1550 (C=N); 3140 (NH)	9,87 (1H, с, NH)	92

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на спектрометре Bruker WH-90 в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ТМС, ИК спектры — на приборе Perkin-Elmer 580 В в нуйоле. Контроль чистоты продуктов осуществлен методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, а также методом ВЭЖХ на хроматографе Du Pont 850; колонка Zorbax SIL, 4,6×250 мм. Масс-спектры получены на спектрометре VS-50AET (70 эВ).

Координаты неводородных атомов молекулы XI

Атом	x	y	z
N(1)	0,097(1)	0,333(1)	0,0600(3)
N(2)	0,316(1)	0,250(1)	0,0898(3)
C(3)	0,314(1)	0,267(1)	0,1743(4)
N(4)	0,484(1)	0,207(1)	0,2289(3)
C(5)	0,406(1)	0,255(1)	0,3076(3)
N(6)	0,532(1)	0,215(1)	0,3773(4)
O(7)	0,383(1)	0,301(1)	0,4356(3)
N(8)	0,178(2)	0,388(1)	0,4066(4)
C(9)	0,183(2)	0,355(1)	0,3246(5)
N(10)	0,017(1)	0,419(1)	0,2702(3)
C(11)	0,089(1)	0,369(1)	0,1952(4)
N(12)	-0,038(1)	0,401(1)	0,1215(4)

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы соединения XI ромбические: $a = 5,4315(8)$, $b = 6,775(1)$, $c = 16,051(3)$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,83 \text{ г/см}^3$, пространственная группа $P2_12_12_1$. Параметры ячейки и интенсивности 720 независимых отражений с $F > 2\sigma(F)$ измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре Syntex-P21 (λ CuK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 150^\circ \text{C}$). Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении до $R = 9,2\%$. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 2.

Рентгеноструктурному исследованию триазола IV будет посвящена отдельная работа.

5-(3-Оксобутил)-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксид (II). К 2,0 г (0,011 моль) 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксида I [1, 5, 11] добавляют 15 мл эфира, затем 1,4 г (0,02 моль) метилвинилкетона. Выдерживают 2 ч при комнатной температуре, а после добавления 10 мл гексана 1 ч при -15°C . Отфильтрованный осадок кристаллизуют из смеси эфира с гексаном (2 : 1). Найдено, %: C 38,92; H 2,65; N 39,02. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено, %: C 38,56; H 2,83; N 39,35.

5-Этил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин-6-оксид (III). Раствор 0,53 г (0,003 моль) соединения I в 10 мл этанола кипятят с 1,0 г (0,005 моль) триэтилфосфита 1 ч. Затем добавляют в реакционную смесь 5 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок, который перекристаллизовывают из водного ацетона. Масс-спектр, m/z 207 (M^+); 177 (M-NO); 163; 149; 133. Найдено, %: C 34,98; H 2,65; N 47,12. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 34,78; H 2,42; N 47,34.

4,6,8Н-1,2,3-Триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]дигидропирозин (IV). К раствору 3,6 г (0,02 моль) соединения I в смеси 10 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды при охлаждении небольшими порциями добавляют 3,0 г порошкообразного алюминия, поддерживая температуру в интервале $30..40^\circ \text{C}$. По окончании реакции (полное растворение алюминия) осадок отфильтровывают и промывают водой (3×10 мл). Триазол IV может быть перекристаллизован из диоксана. Масс-спектр, m/z : 165 (M^+); 135 (M-NO); 107 (M-NO-N₂). Найдено, %: C 29,25; H 1,95; N 59,03. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: C 29,10; H 1,83; N 59,39.

2,2-Бис(4,6,8Н-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]дигидропирозинил-6)пропан (V). Кипятят 1,65 г (0,01 моль) триазола IV в смеси 20 мл ацетона и 10 мл воды 20 мин. Охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Найдено, %: C 35,27; H 2,72; N 52,83. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 35,68; H 2,70; N 52,97.

6-Ацетил-4,6,8Н-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]дигидропирозин (VI). Нагревают 0,5 г (0,003 моль) соединения IV и 0,1 г ацетата натрия в 3 мл уксусного ангидрида при 70°C 4 ч. Добавляют 1 мл воды и охлаждают до 20°C . Отфильтрованный осадок перекристаллизовывают из диоксана. Масс-спектр, m/z : 207 (M^+); 165 (M- CH_3CO); 135 (M- $\text{CH}_3\text{CO-NO}$). Найдено, %: C 34,66; H 2,65; N 47,03. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 34,79; H 2,43; N 47,33.

4,6,8-Три(гидроксиметил)-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]дигидропирозин (VII). Диспергируют в ультразвуковой бане 1,65 г (0,01 моль) соединения IV в смеси 4 мл 37% формалина и 2 мл

воды 10 мин, затем перемешивают 1 сут. Отфильтровывают осадок и промывают его водой (3×5 мл). Продукт высушивают над P₂O₅. Найдено, %: С 32,75; Н 3,48; N 38,05. С₇H₉N₇O₄. Вычислено, %: С 32,94; Н 3,53; N 38,43.

3-Нитроксиметил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин (VIII). При -30 °С к нитрующей смеси из 4,6 мл трифторуксусного ангидрида и 2 мл безводной азотной кислоты добавляют 1,27 г (0,005 моль) соединения VII, перемешивают 1 ч при 0 °С и выливают на лед с водой. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из водного ацетона. Найдено, %: С 25,45; Н 0,63; N 46,89. С₅H₂N₈O₄. Вычислено, %: С 25,21; Н 0,84; N 47,06.

5-Гидроксиметил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пирозин (IX). Перемешивают 1,27 г (0,005 моль) соединения VII и 8,5 мл 20% водного раствора нитроформа (0,015 моль) при комнатной температуре 1 сут. Отфильтрованный и промытый водой осадок высушивают над щелочью. Найдено, %: С 31,01; Н 1,72; N 50,29. С₅H₃N₇O₂. Вычислено, %: С 31,09; Н 1,55; N 50,79.

5Н-1,2,3-Триазоло[4,5-*b*]фуразано[3,4-*b*]пирозин (XI). В течение 5 мин вносят порциями 3,3 г (0,02 моль) триазола IV в охлажденную до -10 °С азотную кислоту (*d* 1,4 г/см³). Температуру повышают до 20 °С и выдерживают 20 мин. Затем реакционную массу охлаждают до -20 °С, отфильтровывают выпавший осадок и перекристаллизовывают его из воды. Масс-спектр, *m/z*: 163 (M⁺); 133 (M-NO); 105 (M-NO-N₂). Найдено, %: С 29,32; Н 0,41; N 59,97. С₄H₇N₇O. Вычислено, %: С 29,45; Н 0,62; N 60,12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1565.
2. Willer L., Moore D. W. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 5123.
3. Pat. 4503229 USA / Willer R. L. // С. А. — 1986. — Vol. 103. — 54099.
4. Pat. 4539405 USA / Willer R. L. // РЖХ. — 1986. — N 12. — H224П.
5. Старченков И. Б. Дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1989.
6. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 717.
7. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 2. — С. 250.
8. Андрианов В. Г., Старченков И. Б., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1120.
9. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1997. — № 10. — С. 1402.
10. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1561.
11. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Еремеев А. В. Фуразано[3,4-*b*]-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]пирозин-6-*N*-оксид и его способ получения: А. С. 294686 СССР. — 1988.
12. Bird C. W. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 1409.

Латвийский институт органического
синтеза, Riga LV-1006
e-mail: andrian@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 20.01.98