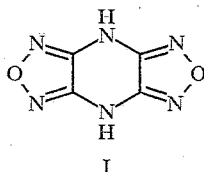


И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев

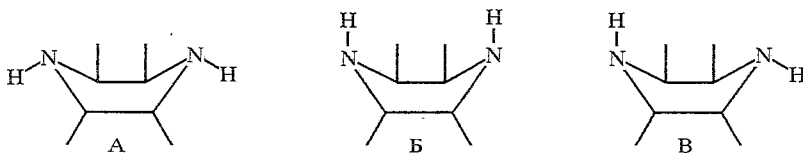
ХИМИЯ ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА1. СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
4,8-ДИГИДРОДИФУРАЗАНО[3,4-*b,e*]ПИРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Изучена термодинамическая стабильность антиароматического 4,8-дигидро-дифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (I) квантово-химическим способом. Исследована молекулярная структура методом рентгеноструктурного анализа и вычислен индекс ароматичности этого соединения. Показано, что окисление или нитрование соединения I приводит к ароматическому стабильному бирадикалу.

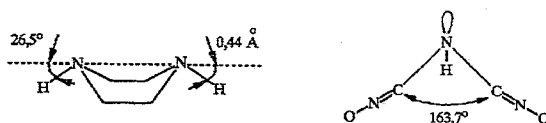
С недавнего времени класс фуразанопиразинов привлекает внимание специалистов в области энергоемких соединений [1—3]. Среди них наибольший интерес представляют 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (I) и его производные [4—7].



Изучение строения молекулы 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразина необходимо для прогнозирования термодинамической стабильности его производных. Дигидропиразиновый цикл содержит на π -орбиталях 8 электронов, а вся система вместе с фуразановыми циклами — 16 электронов, т. е. является антиароматической. Обычно такие соединения химически неустойчивы, так как сопряжение в антиароматических системах энергетически невыгодно. Стабильность соединения I можно объяснить лишь сильными электроноакцепторными свойствами двух фуразановых циклов, способствующих делокализации избыточной электронной плотности. Невыгодность циклического сопряжения в антиароматических структурах должна приводить к нарушению планарности циклов. В частности для атомов азота дигидропиразинового цикла более выгодным должно быть состояние sp^3 гибридизации, а не sp^2 . В этом случае соединение I может иметь три конформера, отличающихся положением атомов водорода.

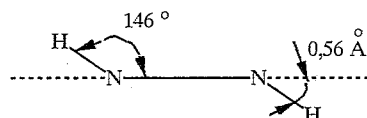


С целью изучения его строения был произведен квантово-химический расчет полуэмпирическим методом MNDO с полной оптимизацией геометрии молекул. Термодинамически наиболее устойчивым оказался конформер А с молекулой, как и предполагалось, неплоской, причем угол между плоскостями равен $163,7^\circ$. Угол между связью N—H и линией, соединяющей атомы азота дигидропиразинового цикла, составляет $153,4^\circ$, а отклонение атома водорода $0,44 \text{ \AA}$.



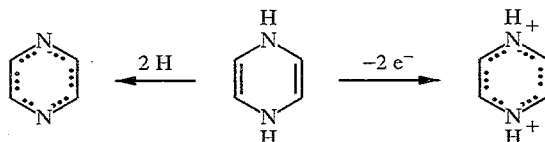
При расчете конформера Б с оптимизацией валентных углов дигидропирозиновых азотов оказалось, что ему не соответствует минимум на потенциальной кривой, описывающей превращение конформера Б в А. Таким образом, оптимизация геометрии конформера Б привела к геометрии конформера А.

При расчете конформера В было установлено, что в этом случае гетероциклическая система плоская, а атомы водорода эквивалентны и отклоняются от плоскости на 0,56 Å:



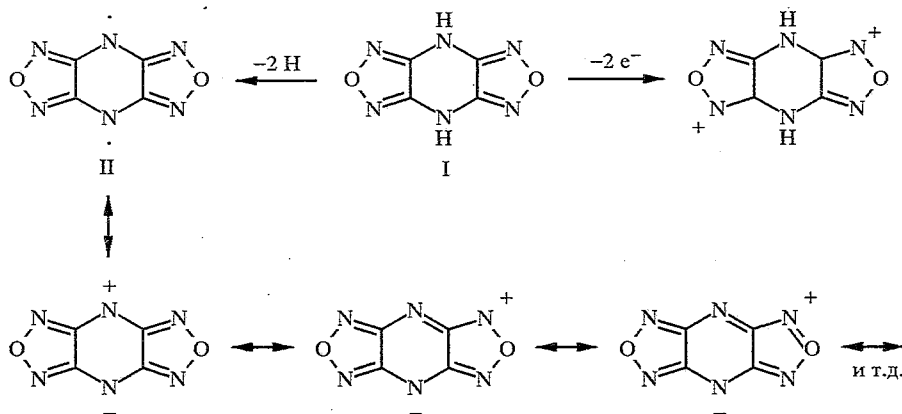
Однако этот изомер оказался термодинамически менее выгодным, чем изомер А. Теплота образования изомера А — 110,87 ккал/моль, а изомера В — 111,71 ккал/моль. Небольшая разница в теплотах образования изомеров (0,84 ккал/моль) и безбарьерное превращение конформера Б в А свидетельствуют о высокой конформационной подвижности дигидродифуранопиразиновой системы.

Дигидродифуранопиразин I антиароматичен, однако удаление с его π -орбиталей двух электронов могло бы приводить к ароматической структуре. Такое превращение, в принципе, не встречает препятствий в случае, например, неконденсированных аналогов:

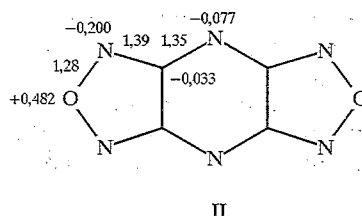
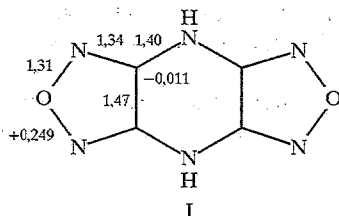


Как видно, ароматизацию дигидропроизводных можно осуществить или дегидрированием, или окислением.

В случае соединения I положение осложняется тем, что наличие конденсированных фурановых циклов делает невозможной рекомбинацию электронов в пирозиновом цикле с образованием дополнительной связи. В результате образующееся соединение должно быть или бирадикалом, или отражаться набором резонансных структур с разделенными зарядами:

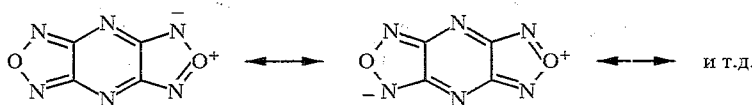


Использование квантово-химического расчета показало, что дифуразанопиразин (II) может существовать в виде как радикала, так и мезоиона с закрытыми оболочками, причем для изолированной молекулы радикальная структура менее выгодна. Разница составила 15,37 ккал/моль. В обоих случаях гетероциклическая система оказалась плоской и содержащей на π -орбиталях 14 электронов. Ниже приведены значения длин связей в дифуразанопиразине II (данные для расчета молекулы с закрытыми оболочками) и его дигидропроизводном I.

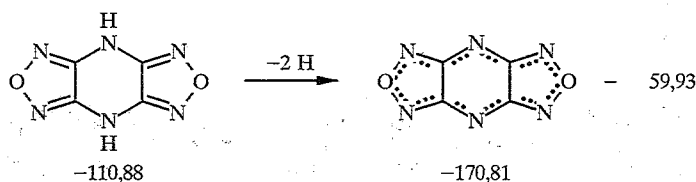
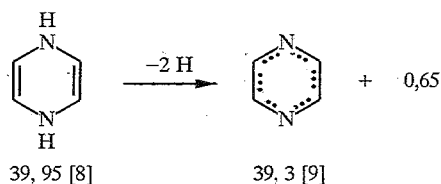


Из этих данных следует, что в дифуразанопиразине II произошло сокращение длин (а также увеличение порядков) одинарных связей и увеличение длин (и уменьшение порядков) двойных связей. Это является свидетельством появления ароматичности в циклической системе. Причем тот факт, что длина одинарной связи C—C несколько увеличилась, говорит о том, что делокализация электронов происходит, главным образом, по внешнему контуру молекулы. Более высокая степень участия атома кислорода в сопряжении приводит к увеличению π -заряда на нем с +0,249 в дигидропроизводном I до +0,482 в ароматической структуре II.

Наличие весьма значительного отрицательного π -заряда на атомах азота фуразанового цикла свидетельствует о том, что строение молекулы дифуразанопиразина II наиболее точно отражает набор резонансных структур, в которых отрицательный заряд локализован на азоте фуразанового цикла, а положительный — на кислороде:

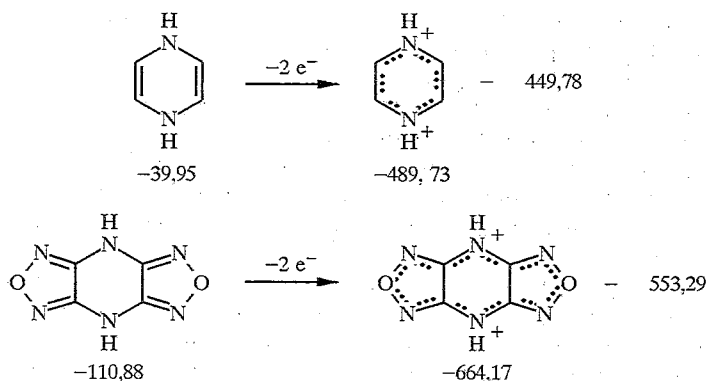


Чтобы определить, насколько выгодно образование дифуразанопиразина II из дигидропроизводного I, и оценить, какой вклад в стабилизацию молекулы вносит возникновение циклической делокализации электронов, мы сравнили теплоты реакций:



Теплоты образования перечисленных соединений вычислены методом MNDO с полной оптимизацией геометрии молекул и даны в ккал/моль. Таким образом, из приведенных данных следует, что если при дегидрировании дигидропиразина энергетический эффект от возникновения циклической делокализации полностью компенсирует проигрыш в энергии, связанный с потерей двух связей (N—H), то в случае дигидрофуразанопиразина I такой эффект отсутствует и при циклической делокализации электронов энергетической стабилизации молекулы не наблюдается.

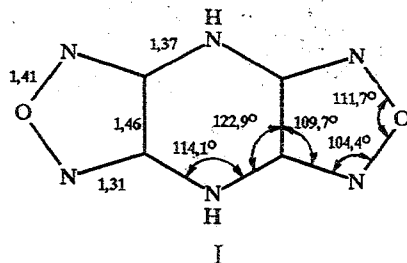
Аналогичное сравнение мы провели для реакций:



Как видно из теплот реакций, ароматизация с образованием депротонированного производного из дифуразанопиразина II на 103,51 ккал/моль менее выгодна, чем в случае неконденсированного аналога, т. е. различие проявляется еще больше, чем для непротонированных производных. Это, очевидно, объясняется значительно меньшим сродством к протону атомов азота, связанных с сильным акцептором электронов — фурановым циклом.

Таким образом, из квантово-химических расчетов следует, что изолированная молекула дигидрофуразанопиразина I конформационно весьма подвижна и минимуму потенциальной энергии соответствует неплоская структура с экваториально расположенными атомами водорода. Циклическая делокализация электронов по внешнему контуру молекулы отсутствует. Удаление двух электронов (окисление или дегидрирование) приводит к плоской гетероциклической системе с 14 π -электронами и сопровождается выравниванием длин и порядков связей на атомах гетероциклов. Однако энергетического выигрыша за счет ароматизации не наблюдается, в результате чего образующаяся система оказывается значительно менее стабильной.

С целью изучения строения дигидродифуразанопиразина I было проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла этого соединения, полученного при кристаллизации из водного раствора.

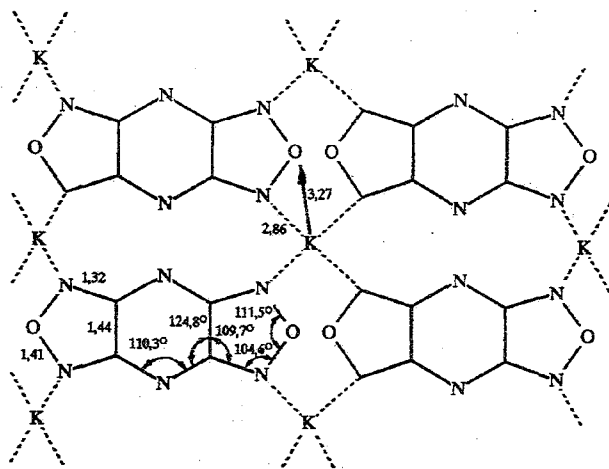


Сравнение длин связей в молекуле I с длинами связей в диаминофуразане [10] показывает, что эти геометрические параметры практически идентичны (различие составляет в среднем около 0,01 Å) и что замыкание пиразинового цикла не сопровождается сколько-нибудь существенным изменением электронного строения фуразанового цикла. Представляет интерес тот факт, что в кристаллическом состоянии молекула плоская, в то время как из результатов квантово-химического расчета следует, что для изолированной молекулы энергетически более выгодно состояние, в котором дигидропиразиновый цикл имеет конформацию «ванны». Уплотнение молекулы, очевидно, связано с более выгодной упаковкой плоских молекул. К тому же разность в энергиях плоского и неплоского конформеров составляет всего 0,84 ккал/моль. Несомненно, что сильный электроноакцепторный эффект двух фуразановых циклов способствует делокализации электронных пар атомов азота дигидропиразинового цикла, тем самым уменьшая степень их пирамидальности и способствуя уплощению дигидропиразинового цикла. Это подтверждается тем, что дигидропиразиновый цикл, конденсированный с менее электроноакцепторными циклами, например, в дигидрофлавах, имеет неплоскую структуру [11].

Нами была предпринята попытка количественной оценки ароматичности дигидродифуразанопиразина I с использованием метода Берда, который находится в хорошем согласовании с экспериментальными данными для различных гетероциклов (в том числе и полициклических) [12]. Суть метода заключается в определении индекса ароматичности I_a молекулы, который рассчитывается на основании статистической обработки отклонений в порядках периферийных связей. Порядки связей могут быть легко определены из экспериментальных длин связей рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что дигидродифуразанопиразин I обладает низкой степенью ароматичности $I_a = 41$, близкой к свободному фуразану ($I_a = 43$) [13].

По данным рентгеноструктурного анализа была рассчитана плотность дигидродифуразанопиразина — $2,008 \pm 0,003$ г/см³.

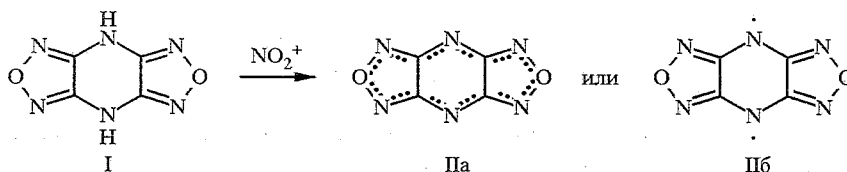
Монокалиевая соль этого соединения представляет собой призматические кристаллы, крайне чувствительные к механическим воздействиям. Ниже приведены геометрические параметры соли I.



Как и в предыдущем случае, молекула плоская. Каждый катион калия координирован с четырьмя анионными остатками, причем координация осуществляется с атомами азота фуразанового цикла, а не пиразинового.

Этот факт согласуется с данными квантово-химических расчетов, согласно которым на атомах азота фуразанового цикла сосредоточен значительно больший отрицательный заряд, чем на атомах азота пиразинового цикла. В целом же геометрические параметры монокальевой соли мало отличаются от параметров основания. Плотность соли равна $2,07 \pm 0,003 \text{ г/см}^3$.

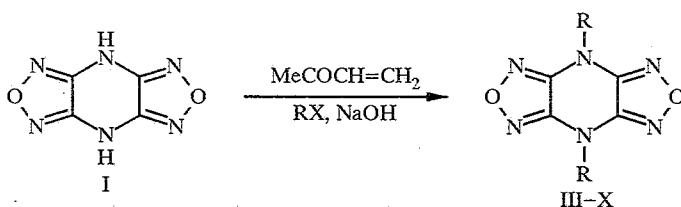
При изучении свойств дигидродифуразанопиразина I было установлено, что под действием различных нитрующих агентов он образует продукт дегидрирования II.



Это соединение имеет интенсивную окраску и стабильно в кристаллическом состоянии. Эфирный или спиртовой раствор дегидропроизводного II нестабилен, в течение нескольких минут происходит его обесцвечивание и конечным продуктом превращения является соединение I. Большей устойчивостью отличается ацетонитрильный раствор. Свежеприготовленный ацетонитрильный раствор имеет три максимума поглощения в УФ спектре — 860, 465 и 332 нм. При его хранении интенсивность двух длинноволновых полос уменьшается, а коротковолновой увеличивается. Добавление к раствору воды ускоряет этот процесс, и появляется новая полоса с максимумом поглощения при 286 нм, относящаяся к дигидропроизводному I. Спектр ЭПР кристаллического вещества и ацетонитрильного раствора показывает наличие радикалов. На основании этих данных можно предположить, что дегидропроизводное II в твердом состоянии находится или в радикальной форме IIb или в виде равновесной смеси радикальной и мезоионной форм. При растворении смеси радикальная форма, которой соответствует поглощение при 860 и 465 нм, быстро переходит в более стабильную (согласно данным квантово-химического расчета) форму с максимумом поглощения 332 нм. Последняя медленно восстанавливается с образованием дигидродифуразанопиразина I. Можно было предположить, что образование бирадикала IIb происходит через стадию образования неустойчивого нитрамина, но тот факт, что продукт II образуется при обработке соединения I фтором или горячей кислотой Каро, говорит о том, что более вероятным является окислительный механизм образования радикала.

Необходимо отметить очень высокий электрохимический потенциал бирадикала, поскольку восстановление его при взаимодействии с водой должно приводить к образованию или свободного кислорода, или перекиси водорода.

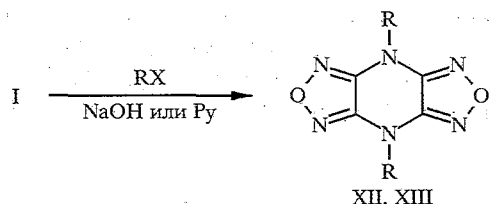
Изучая реакционную способность группы NH в дигидродифуразанопиразине I, мы установили, что они проявляют слабокислые свойства ($pK_a = 6,94 \pm 0,03$) и легко алкилируются метилвинилкетонem или соединениями, содержащими подвижный галоген:



III R = CH₂CH₂C(O)CH₃; IV R = CH₃, X = I; V R = CO₂CH₃, X = Cl; VI R = CH₂CO₂CH₂CH₃, X = Cl; VII R = CH₂OC(O)C(CH₃), X = Cl; VIII R = CH₂C(O)CH₃, X = Br; IX R = 2,3-эпоксипропил, X = Cl; X R = CH₂C₆H₅, X = Br

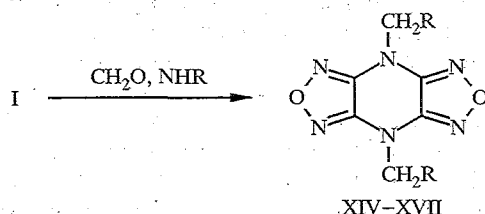
Замещение сложнотирной группы в соединении VI гидразином гладко приводит к соответствующему гидразиду XI: $R = CH_2C(O)NHNH_2$.

Так же легко протекает реакция ацилирования:



XII $R = C(O)CH_3$, $X = Br$; XIII $R = CO_2CH_2C_6H_5$, $X = Cl$

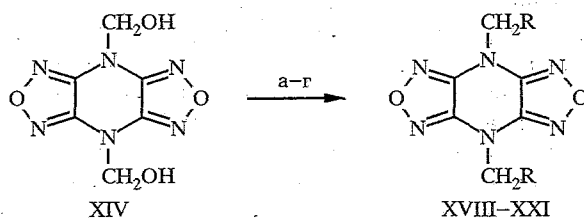
Дигидродифуранопиразин I образует устойчивое диметиольное производное XIV и основания Манниха XV—XVII с практически количественными выходами:



XIV $R = OH$; XV $R = NHCH_2CH_2SH$; XVI $R = NHC_6H_4Cl-p$;

XVII $R = N$ - морфолил

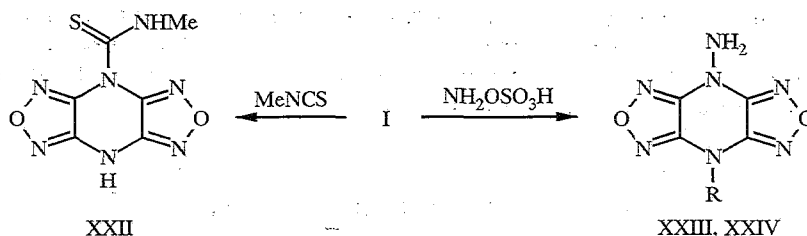
Оксиметильные группы в соединении XIV были превращены в ряд других производных:



XVIII $R = OC(O)CH_3$, (a) Ac_2O ; XIX $R = ONO_2$, (б) Ac_2O , HNO_3 ; XX $R = Cl$, (в) $SOCl_2$;

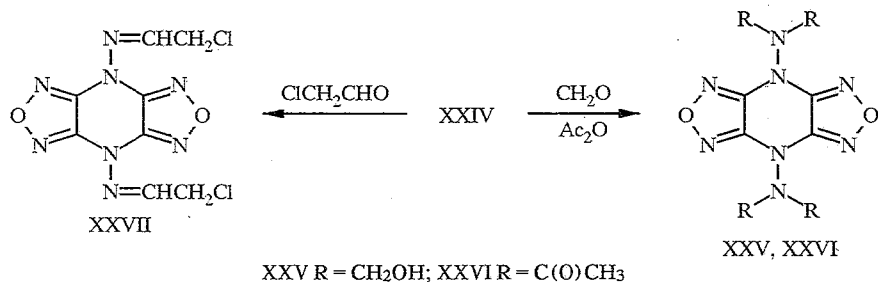
XXI $R = N_3$, (в), (г) NaN_3

Метилизотиоцианат присоединяется только по одному азоту дигидродифуранопиразина I даже в жестких условиях. В щелочной среде анион соединения I легко аминируется гидросиламинсерной кислотой с образованием N-аминопроизводного XXIII и XXIV:

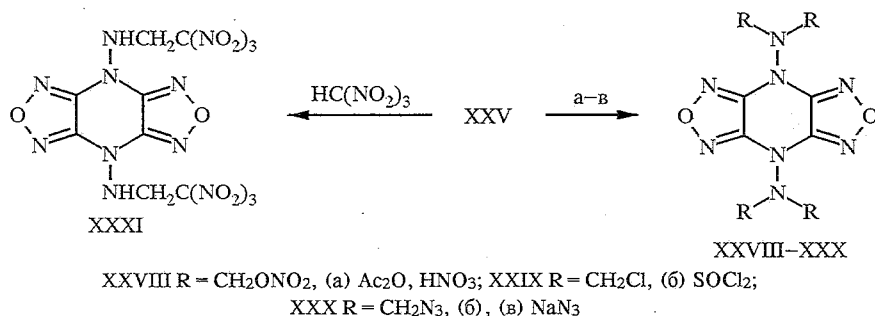


XXIII $R = H$; XXIV $R = NH_2$

N-Аминопроизводное XXIV взаимодействует с формальдегидом или уксусным ангидридом по всем реакционным центрам с образованием тетразамещенных продуктов XXV и XXVI, в то время как с хлорацетальдегидом образуется дизамещенный гидразон XXVII:

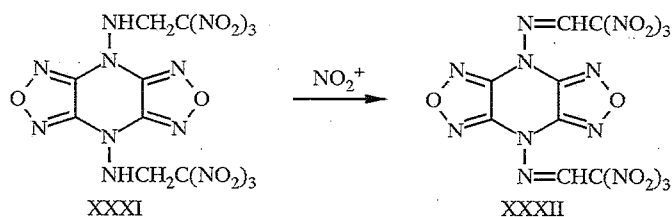


При нитровании и окислении N-аминопроизводного XXIV образуется только дифуразанопиразин II. Нитрованием тетраметильного производного XXV был получен нитрат XXVIII, обработкой хлористым тионилем — хлорметильное производное XXIX, хлор которого достаточно активирован для замещения азид-анионом:



При изучении реакции Манниха тетраметильного производного XXV с нитроформом было установлено, что реакция сопровождается гидролизом с отщеплением двух оксиметильных групп и образованием в конечном счете ди-, а не тетратринитроэтилпроизводного. Это согласуется с экспериментальными данными по устойчивости оснований Манниха, согласно которым нитроформ дает лишь однозамещенные основания и только с аммиаком получается бис(2,2,2-тринитроэтил)амин [14].

Стабилизация тринитроэтильных оснований Манниха со свободным NH фрагментом эффективно осуществляется введением нитрогруппы, благодаря которому происходит снижение электронной плотности на аминном азоте за счет сопряжения свободной пары электронов аминного азота с нитрогруппой. Однако нитрование тринитроэтиламина XXXI различными нитрующими агентами (смеси азотной кислоты с уксусным, трифторуксусным ангидридом, серной кислотой, фторборат нитрония в ацетонитриле) неожиданно привело не к нитрамину, а к продукту окисления — 4,8-ди(тринитроэтиленамино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразину (XXXII).



Образование гидразона XXXII, видимо, следует объяснить большей термодинамической стабильностью по сравнению с нитрамином, который является промежуточным продуктом, исходя из того положения, что такой мягкий нитрующий агент, как фторборат нитрония, не проявляет окислительных свойств.

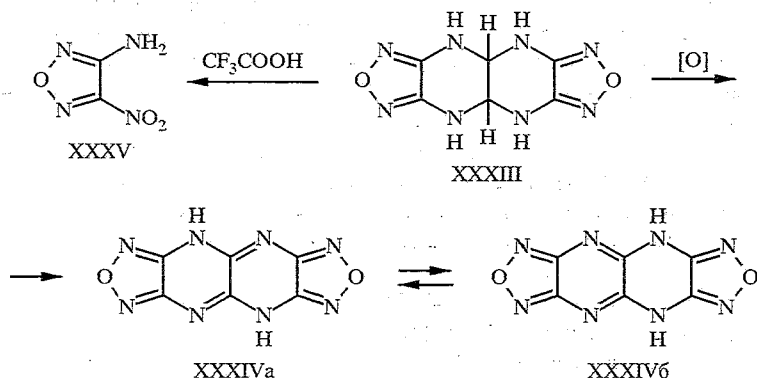
Характеристики соединений II—XXXII, XXXIV, XXXVI—XXXVIII

Соединение	Брутто-формула	T _{пл} , °C	ИК спектр, ν , см ⁻¹				ПМР спектр, δ , м. д.			Выход, %
			ОН, NH	CH ₂	фуразан	другие	ОН, NH	CH ₂	другие	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II	C ₄ N ₆ O ₂	145 (разл.)	—	—	1030 (1012 в MeCN)	1582, 1536 (C=N)	—	—	—	97
III	C ₁₂ H ₁₄ N ₆ O ₄	161...162	—	3038	1050	1600 (C=O)	—	3,02 (4H, т), 3,93 (4H, т)	2,11 (6H, с, CH ₃)	80
IV	C ₆ H ₆ N ₆ O ₂	217...218	—	—	—	—	—	—	3,42 (6H, с, CH ₃)	88
V	C ₈ H ₆ N ₆ O ₆	242...245	—	—	—	—	—	—	4,04 (6H, с, CH ₃)	93
VI	C ₁₂ H ₁₄ N ₆ O ₆	>260	—	—	—	—	—	1,95 (4H, кв), 4,71 (4H, с)	1,20 (6H, т)	73
VII	C ₁₆ H ₂₂ N ₆ O ₆	186...187	—	3040	1010	1750 (C=O), 1583 (C=N)	—	5,70 (4H, с)	1,13 (18H, с, CH ₃)	90
VIII	C ₁₀ H ₁₀ N ₆ O ₄	277...278	—	—	—	—	—	4,87 (4H, с)	2,27 (6H, с, CH ₃)	74
IX	C ₁₀ H ₁₀ N ₆ O ₄	135...137	—	—	—	—	—	2,78 (4H, с), 3,91 (4H, с)	5,64 (2H, с, CH)	58
X	C ₁₈ H ₁₄ N ₆ O ₂	196...197; 170...175 (разл.) [15]	—	—	962	1500, 1592 (Ph), 1641 (C=N)	—	4,93 (4H, с); 5,02 (ацетон- D ₆) [15]	7,29...7,56 (10H, т, Ph); 7,5 (ацетон- D ₆) [15]	94, 93 [15]
XI	C ₈ H ₁₀ N ₁₀ O ₄	>260	—	—	—	—	4,82 (4H, с), 10,33 (2H, с)	4,47 (4H, с)	—	72

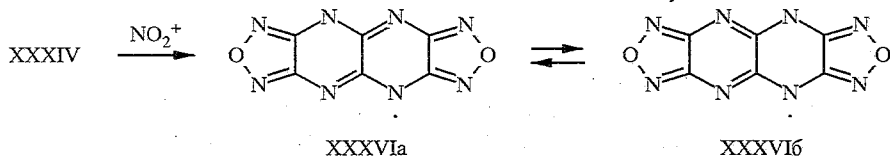
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XII	$C_8H_6N_6O_4$	260...262	—	—	—	—	—	—	2,64 (6H, c, CH_3)	68
XIII	$C_{20}H_{14}N_6O_6$	228...229	—	—	—	—	—	5,53 (4H, c)	7,31...7,56 (10H, m, Ph)	81
XIV	$C_6H_6N_6O_4$	310...315	3400	—	1000	—	7,05 (2H, t)	5,18 (4H, c)	—	95
XV	$C_{10}H_{16}N_8O_2S_2$	171...173	—	—	—	—	—	3,11...3,27 (8H, m, CH_2 , SH, NH), 4,11 (4H, c), 4,51 (4H, c)	—	88
XVI	$C_{18}H_{14}N_8O_2Cl_2$	170...172	—	—	—	—	11,82 (2H, c)	4,89 (4H, c)	6,66...7,33 (8H, m, Ph)	91
XVII	$C_{14}H_{20}N_8O_4$	228...229	—	—	—	—	—	2,71 (8H, c), 3,56 (8H, c), 4,64 (8H, c)	—	91
XVIII	$C_{10}H_{10}N_6O_6$	195...196	—	—	—	—	—	5,81 (4H, c)	2,04 (6H, c, CH_3)	65
XIX	$C_6H_4N_8O_8$	210...211 (разл.)	—	3040	1006	1665, 1280 (ONO ₂)	—	6,24 (4H, c)	—	83
XX	$C_6H_4N_6O_2Cl_2$	261...262	—	3060	972	1595 (C=N)	—	5,82 (4H, c)	—	88
XXI	$C_6H_4N_{12}O_2$	118...118,5	—	—	1000	2150 (N ₃), 1595 (C=N)	—	5,31 (4H, c)	—	87
XXII	$C_6H_5N_7O_2S$	>260 (разл.)	—	—	—	—	12,51 (2H, c)	—	3,11 (3H, c, CH_3)	85
XXIII	$C_4H_3N_7O_2$	>260 (разл.)	—	—	—	—	6,24 (3H, c)	—	—	4
XXIV	$C_4H_4N_8O_2$	295...300 (разл.)	3310, 3240	—	966	1615 (C=N)	5,69 (4H, c)	—	—	91
XXV	$C_{18}H_{12}N_8O_6$	190...192	3250	—	988	—	6,00 (4H, c)	4,60 (8H, c)	—	91

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XXVI	$C_{12}H_{12}N_8O_6$	210...212	—	—	995	1760, 1730 (C=O)	—	—	2,55 (12H, c, CH ₃)	93
XXVII	$C_8H_6N_8O_2Cl_2$	192...193	—	—	—	—	—	4,58 (4H, д)	8,55 (2H, т, CH)	77
XXVIII	$C_8H_8N_{12}O_{14}$	193...194 (разл.)	—	3040	1013	1670, 1373, 1283 (ONO ₂)	—	6,15 (8H, c)	—	81
XXIX	$C_8H_8N_8O_2Cl_4$	198...199	—	3050	980	—	—	5,62 (8H, c)	—	95
XXX	$C_8H_8N_{18}O_2$	115...116	—	—	995	2107 (N ₃), 1580 (C=N)	—	4,84 (8H, c)	—	69
XXXI	$C_8H_6N_{14}O_{14}$	150...152 (разл.)	3325	—	—	1570, 1307 [C(NO ₂) ₃]	7,73 (2H, т)	5,13 (4H, c)	—	83
XXXII	$C_8H_2N_{14}O_{14}$	168...172 (разл.)	—	—	955	1603, 1295 C(NO ₂) ₃ , 3010 (CH)	—	—	9,31 (2H, c, CH)	87
XXXIV	$C_6H_2N_8O_2$	315...320	3295	—	1020	1625, 1570 (C=N)	10,38 (2H, c)	—	—	65
XXXVI	$C_6N_8O_2$	170 (разл.)	—	—	—	—	—	—	—	87
XXXVII	$C_8H_6N_8O_4$	280...290	3450	—	1000	1610 (C=N)	7,97 (2H, c)	3,33 (4H, c)	—	95
XXXVIII	$C_8H_4N_{10}O_8$	195...200 (разл.)	—	—	1020	1655, 1275 (ONO ₂), 1605 (C=N)	—	6,58 (4H, c)	—	83

В результате изучения окисления 1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*e*]-[3,4-*h*]декалина (XXXIII) [2] было установлено, что под действием таких окислителей, как ферроцианид калия, перманганат калия, двуокись селена в пергидроле, образуется аналог дигидродифурананопиразина I — 1,5Н-1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*b*][3,4-*h*]дигидронафталин (XXXIV), а под действием трифторнадуксусной кислоты — 3-амино-4-нитрофуразан (XXXV):

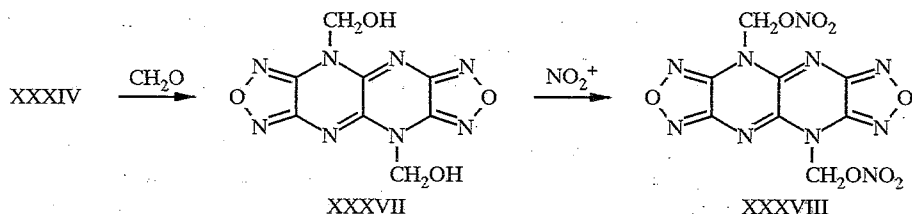


Дигидропроизводное XXXIV может существовать в двух таутомерных формах XXXIVa и XXXIVb, однако данные спектральных анализов не позволяют сделать однозначный выбор между ними. При нитровании амина XXXIV вместо ожидаемого нитрамина был получен продукт дальнейшего окисления XXXVI, не содержащий в молекуле водорода:



Продукт реакции имеет интенсивную черную окраску, исчезающую при нагревании (до 170 °С) и во влажных органических растворителях. Спектр ЭПР показывает, что продукт находится в радикальной форме как в твердом состоянии, так и в растворе ацетонитрила. Раствор является менее стойким, скорость превращения радикала составляет около 2% в минуту. Тем не менее ацетонитрильный раствор бирадикала XXXVI является более стабильным, чем раствор описанного бирадикала II. Повышенная стойкость бирадикала XXXVI, по-видимому, объясняется меньшей энтальпией образования и большим набором возможных резонансных структур.

Также как соединение I, дигидропроизводное XXXIV было превращено в диметилольное производное XXXVII, а далее в динитрат XXXVIII:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры регистрировали на спектрофотометре Specord UV-vis. ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer 580B в нуйоле. Спектры ПМР сняты в DMSO-D₆ на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на спектрометре VS-50AET (70 эВ). Контроль чистоты продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, а также методом ВЭЖХ на хроматографе Du Pont 850 на колонке Zorbax SIL, 4,6 × 250 мм. Элементный анализ на С, Н, N, S проводили на приборе Perkin-Elmer.

Молекулярная структура соединений определена с помощью дифрактометра Синтекс Р21 ($\theta/2\theta$ -сканирование, λ CuK α , графитовый монохроматор, $2\theta_{\max} = 150^\circ$). Структуры расшифрованы прямым методом по программе MULTAN и уточнены МНК в анизотропном приближении. Дериватограммы сняты на дериватографе ОД-102 МОМ-Венгрия. Скорость нагрева 5 град/мин. Навеска 50...80 мг.

Дифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (II). При -30°C в нитросмесь, состоящую из 4,6 мл трифторуксусного ангидрида и 2 мл безводной азотной кислоты, добавляют 0,83 г (0,005 моль) 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (I). Выдерживают 1 ч при 0°C , затем отгоняют кислоту под вакуумом при 20°C . Твердый остаток промывают сухим хлороформом 2 × 10 мл. После сушки над щелочью получают черные кристаллы бирадикала II. Масс-спектр, m/e : 164 (M^+). Найдено, %: С 28,80; N 50,81. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 29,27; N 51,22.

4,8-Ди(3-оксобутил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (III). Кипятят в 20 мл эфира в течение 1 ч 1,66 г (0,01 моль) 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (I), 2,80 г (0,04 моль) метилвинилокетона с добавкой нескольких кристаллов гидрохинона и капли соляной кислоты. При медленном охлаждении кристаллизуются бесцветные призматические кристаллы, которые отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Масс-спектр, m/e : 306 (M^+), 275 ($\text{M}-\text{OCH}_3$), 263 ($\text{M}-\text{COCH}_3$), 249 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 234 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 164 ($\text{M}-2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$). Найдено, %: С 46,51; Н 4,75; N 26,93. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 47,00; Н 4,60; N 27,45.

Общая методика алкилирования дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (I). В раствор, состоящий из 10 мл воды, 3 мл ацетонитрила и 1,20 г (0,03 моль) гидроокиси натрия, добавляют 1,66 г (0,01 моль) дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (I), затем по каплям при интенсивном перемешивании 0,03 моль алкилирующего агента. После перемешивания в течение суток при комнатной температуре отфильтровывают осадок, промывают водой, эфиром и перекристаллизуют из водного ацетона. Получают соединения IV—X.

4,8-Дибензилдифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (X). Масс-спектр, m/e 346 (M^+). Найдено, %: С 62,61; Н 4,07; N 24,51. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62,43; Н 4,05; N 24,28.

4,8-Ди(2-ацетогидразид)дифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (XI). К суспензии 1,01 г (0,03 моль) 4,8-ди(2-этилацето)дифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (VI) в 5 мл этанола добавляют при перемешивании 1 мл безводного гидразина. Через 1 ч отфильтровывают выпавший осадок, промывают спиртом и водой. Сырой продукт перекристаллизуют из 300 мл воды. Найдено, %: С 30,95; Н 3,02; N 45,16. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 30,97; Н 3,24; N 45,15.

4,8-Диацетодифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (XII). В раствор, состоящий из 15 мл ацетонитрила и 10 мл пиридина, добавляют 1,66 г (0,01 моль) дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина I и при перемешивании и охлаждении льдом 3,0 мл (0,03 моль) бромистого ацетила. Перемешивают 2 ч при 0°C , отфильтровывают выпавший осадок, промывают его водой и перекристаллизуют сырой продукт из водного ацетона. Найдено, %: С 41,25; Н 2,39; N 32,86. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 41,23; Н 2,31; N 32,05.

Аналогично получают Z-производное XIII.

4,8-Ди(оксиметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (XIV). Диспергируют в ультразвуковой ванне 8,30 г (0,05 моль) дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (I) с 20 мл 37% формалина и 5 мл воды 10 мин, а затем перемешивают 1 сут. Отфильтровывают осадок и промывают его водой (3 × 20 мл). Бесцветные кристаллы метилольного производного сушат над пятиокисью фосфора. Найдено, %: С 31,75; Н 2,58; N 37,23. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 31,86; Н 2,65; N 37,17.

Аналогично получают тетраметилольное производное XXV и диметилольное производное XXXVII.

4,8-Ди(N-метилморфолино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиазин (XVII). К суспензии 1,66 г (0,01 моль) дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиазина (I) в 20 мл воды и 30 мл метанола добавляют 2,62 мл (0,03 моль) морфолина, а затем 2,8 мл 31% формалина. Через 30 мин суспензию охлаждают до 0°C , отфильтровывают осадок и промывают водой (3 × 10 мл). Сырой продукт перекри-

сталлизовывают из ацетона. Найдено, %: С 46,52; Н 5,60; N 30,66. $C_{14}H_{20}N_8O_4$. Вычислено, %: С 46,15; Н 5,53; N 30,75.

Аналогично получают основания Манниха XV и XVI.

4,8-Ди(О-ацетилоксиметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XVIII). Смесь 2,26 г (0,01 моль) 4,8-ди(оксиметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XIV), 0,50 г безводного ацетата натрия и 8 мл уксусного ангидрида при перемешивании нагревают 10 мин при 80 °С. Охлаждают до 0 °С и выдерживают 1 ч при этой температуре. Отфильтровывают осадок, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси 15 мл ацетона и 10 мл изопропилового спирта. Найдено, %: С 38,57; Н 3,20; N 27,27. $C_{10}H_{10}N_6O_6$. Вычислено, %: С 38,72; Н 3,25; N 27,08.

4,8-Ди(нитроксиметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XIX). К нитросмеси, состоящей из 60 мл уксусного ангидрида и 30 мл безводной азотной кислоты, при 10...12 °С в течение 5 мин небольшими порциями присыпают 11,30 г (0,05 моль) 4,8-ди(оксиметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XIV). Перемешивают 2 ч при температуре 15...20 °С. Нитромассу выливают на лед с водой (300 г). Отфильтровывают осадок и промывают его водой (4 × 100 мл). Продукт перекристаллизовывают из водного ацетона. После сушки над щелочью получают бесцветные кристаллы. Температура начала интенсивного разложения ($T_{\text{нир}}$) 170 °С. Найдено, %: С 23,04; Н 1,25; N 35,25. $C_6H_4N_8O_8$. Вычислено, %: С 22,78; Н 1,26; N 35,44.

Эта методика является общей для получения тетранитрата XXVIII ($T_{\text{нир}}$ 153 °С), а также динитрата XXXVIII.

4,8-Ди(хлорметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XX). Кипятят с обратным холодильником 22,6 г (0,1 моль) 4,8-ди(оксиметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XIV) в 58 мл хлористого тионила в течение 3 ч. Избыток хлористого тионила отгоняют под вакуумом при температуре бани 50 °С. Твердый остаток сушат над щелочью, а затем кристаллизуют из водного ацетона. Найдено, %: С 27,77; Н 1,61; N 31,67; Cl 26,80. $C_6H_4N_6O_2Cl_2$. Вычислено, %: С 27,38; Н 1,52; N 31,94; Cl 27,00.

Аналогично получают N,N'-тетра(хлорметил)-4,8-дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXIX).

4,8-Ди(азидометил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXI). Перемешивают 13,15 г (0,05 моль) 4,8-ди(хлорметил)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XX) и 9,00 г азидата натрия в 45 мл ацетона в течение суток при комнатной температуре. Отфильтровывают неорганику и осадок на фильтре, промывают ацетоном (2 × 10 мл). К объединенным фильтратам прибавляют 10 мл этанола и раствор оставляют в холодильнике при -20 °С на ночь для кристаллизации. Затем отфильтровывают бесцветные кристаллы и промывают их этанолом. $T_{\text{нир}}$ 165 °С. Найдено, %: С 26,32; Н 1,39; N 60,79. $C_6H_4N_{12}O_2$. Вычислено, %: С 26,09; Н 1,45; N 60,87.

Аналогично получают 4,8-ди(дiazидометиламино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXX) с $T_{\text{нир}}$ 147 °С.

4-Гидро-8-(1-тиокарбонилметиламино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXII). Смесь 0,83 г (0,005 моль) дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (I) и 0,88 г (0,012 моль) метилизотиоцианата кипятят с обратным холодильником в 5 мл ацетонитрила 2 ч. Охлаждают до 0 °С, отфильтровывают, промывают 5 мл ацетонитрила и 2 × 10 мл водой. Перекристаллизовывают из 25 мл диметилформамида. Найдено, %: С 30,22; Н 2,08; N 41,57. $C_6H_5N_7O_2S$. Вычислено, %: С 30,13; Н 2,10; N 41,00.

4,8-Диаминодифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXIV). К раствору 4,89 г (0,03 моль) 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (I) и 7,42 г (0,07 моль) карбоната натрия в 140 мл воды при 70...75 °С доливают раствор 9,94 г (0,08 моль) гидроксиланосульфокислоты в 50 мл воды в течение 30 мин, pH поддерживается 9...10 добавлением раствора бикарбоната натрия. Выдерживают массу 1 ч при температуре 70...75 °С. Охлаждают до 20 °С, осадок отфильтровывают, промывают водой (3 × 30 мл), ацетоном (30 мл) и сушат. Продукт может быть перекристаллизован из диметилформамида. Масс-спектр, m/e : 196 (M^+), 181 ($M-NH$), 180 ($M-NH_2$). При нейтрализации щелочного маточника соляной кислотой выпадает продукт монозамещения XXIII, который промывают водой и сушат. Он может быть перекристаллизован из диоксана. Найдено, %: С 24,75; Н 1,84; N 57,51. $C_4H_4N_8O_2$. Вычислено, %: С 24,49; Н 2,04; N 57,14.

4,8-Ди(ацетамидо)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXVI). Кипятят с обратным холодильником 1,96 г (0,01 моль) 4,8-диаминодифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XXIV) в 30 мл уксусного ангидрида в течение 1 ч. Затем отгоняют 20 мл уксусного ангидрида, охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают водой. Сырой продукт перекристаллизовывают из водного ацетона. Масс-спектр, m/e : 364 (M^+), 322 ($M-Ac+H$), 280 ($M-2Ac+2H$), 238 ($M-3Ac+3H$). Найдено, %: С 39,58; Н 3,10; N 30,78. $C_{12}H_{12}N_8O_6$. Вычислено, %: С 39,56; Н 3,29; N 30,77.

4,8-Ди(2-хлорэтиленамино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXVII). Кипятят 1,96 г (0,01 моль) 4,8-диаминодифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XXIV) в смеси 4 мл 50% водного хлор-ацетальдегида, 8 мл диоксана и 1 капли эфира трихлористого бора 10 мин. Охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают водой. Сырой продукт перекристаллизовывают из диоксана. Найдено, %: С 30,49; Н 1,82; N 35,67; Cl 21,70. $C_8H_6N_8O_2Cl_2$. Вычислено, %: С 30,30; Н 1,90; N 35,33; Cl 22,35.

4,8-Ди(тринитроэтиленамино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXXI). Перемешивают при комнатной температуре 1 сут 3,16 г (0,01 моль) 4,8-тетраметилоламинодифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XXV) и 17 мл 20% водного раствора нитроформа (0,03 моль). Отфильтровывают осадок и промывают его водой (3 × 10 мл). Бесцветный продукт сушат над гидроокисью натрия. Он может быть перекристаллизован из диоксана. Найдено, %: С 18,72; Н 1,22; N 37,25. $C_8H_6N_{14}O_{14}$. Вычислено, %: С 18,39; Н 1,14; N 37,54.

4,8-Ди(тринитроэтиленамино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразин (XXXII). К нитросмеси, состоящей из 50 мл трифторуксусного ангидрида и 23 мл безводной азотной кислоты, при -15°C в течение 10 мин присыпают небольшими порциями 10,44 г (0,02 моль) 4,8-ди(тринитроэтиленамино)дифуразано[3,4-*b,e*]пиразина (XXXI). Нитромассу перемешивают 2 ч при температуре 10...15°C и выливают на лед с водой (250 г). Осадок отфильтровывают и промывают водой (3 × 50 мл). Продукт сушат над щелочью и кристаллизуют из эфирно-бензольного раствора. Бесцветные кристаллы. $T_{\text{нир}}$ 80°C. Найдено, %: С 18,98; Н 0,52; N 37,32. $C_8H_2N_{14}O_{14}$. Вычислено, %: С 18,53; Н 0,39; N 37,84.

1,5-2Н-1,4,5,8-Тетраазадифуразано[3,4-*b*][3,4-*h*]дигидронафталин (XXXIV). К смеси 2,22 г (0,01 моль) 1,4,5,8-тетраазадифуразано[3,4-*e*][3,4-*h*]декалина, 50 мл воды и 10 мл 1 н. раствора гидроокиси калия доливают раствор 17,5 г (0,05 моль) ферроцианида калия в 65 мл воды при комнатной температуре. Перемешивают суспензию 4 ч при 25°C, отфильтровывают осадок, промывают 20 мл ацетона, переносят в 100 мл воды и подкисляют до pH 7. Осадок отфильтровывают и промывают водой. После сушки над пятиокисью фосфора получают бесцветные кристаллы. Масс-спектр, m/e : 218 (M^+), 188 ($M-NO$), 158 ($M-NO-NO$). Найдено, %: С 33,02; Н 0,92; N 51,38. $C_6H_2N_8O_2$. Вычислено, %: С 32,69; Н 0,83; N 51,27.

1,4,5,8-Тетраазадифуразано[3,4-*b*][3,4-*h*]нафталин (XXXVI). Добавляют 0,44 г (0,002 моль) 1,5-2Н-1,4,5,8-тетраазадифуразано[3,4-*b*][3,4-*h*]дигидронафталина (XXXIV) при 0°C к нитросмеси, состоящей из 5 мл трифторуксусного ангидрида и 2,2 мл безводной азотной кислоты. Выдерживают 1 ч при 0°C, отфильтровывают осадок и промывают его сухим хлороформом (3 × 5 мл). Сушат над щелочью и получают черные кристаллы бирадикала XXXIV. $T_{\text{разл}}$ 170°C (обесцвечивание). Найдено, %: С 33,33; N 51,85. $C_6N_8O_2$. Вычислено, %: С 33,12; N 51,27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willer L., Moore D. W. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 5123.
2. Pat. 4503229 USA / Willer R. L. // С. А. — 1986. — Vol. 103. — P. 54099с.
3. Pat. 4539405 USA / Willer R. L. // РЖ Химия. — 1986. — Т. 12. — Н224П.
4. Еремеев А. В., Старченков И. Б., Андрианов В. Г. 4,8-Дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразин — новая гетероциклическая система: А. с. 320130 СССР. — 1986.
5. Еремеев А. В., Старченков И. Б., Андрианов В. Г. Способ получения 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразина: А. с. 288455 СССР — 1987.
6. Старченков И. Б. Дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1989.
7. Старченков И. Б., Андрианов В. Т. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 717.
8. Kaim W. // J. Mol. Struct. (TEOCHIM). — 1984. — Vol. 109. — P. 277.
9. Dewar M. I. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 4907.
10. Бацанов А. С., Стручков Ю. Т. // Ж. структ. химии. — 1985. — Т. 26. — С. 65.
11. Tauscher L., Ghisla S., Hemmerich P. // Helv. Chim. Acta. — 1973. — Vol. 56. — P. 630.
12. Bird C. W. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 1409.
13. Kaim W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1985. — P. 1633.
14. Болдырев М. Д., Гудасов Б. В. // Методические указания к лабораторному практикуму. — Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1978. — С. 16.
15. Fischer J. W., Nissan R. A., Lowe-Ma C. K. // J. Heterocycl. Chem. — 1991. — Vol. 28. — P. 1677.