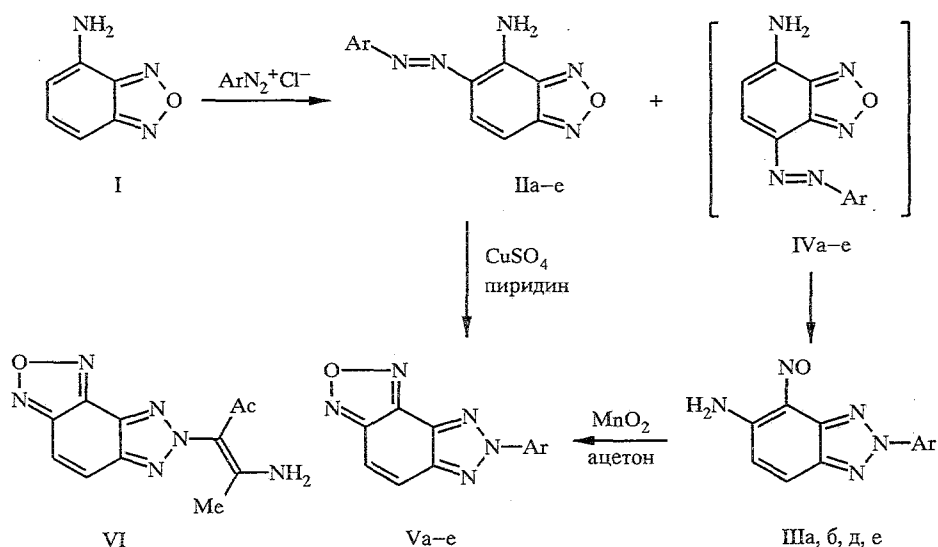


В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский, В. Л. Королев,  
Г. Х. Хисамутдинов

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 4-АМИНОБЕНЗОФУРАЗАНА  
С СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ

При взаимодействии 4-аминобензофураза с солями арилдiazония образуются 4-амино-5-арилазобензофуразаны и 5-амино-2-арил-4-нитрозо-2Н-бензотриазолы — продукты перегруппировки первоначально образующихся 4-амино-7-(арилазо)бензофуразанов. Окисление как производных бензофуразана, так и бензотриазола приводит к 7-арил-1,2,3-триазоло [4,5-е] бензофуразанам. Изучены некоторые химические свойства полученных соединений.

Реакция азосочетания солей фенилдиазония с ароматическими аминами широко применяется для получения аминоазопроизводных, используемых в качестве красителей и промежуточных продуктов [1]. В настоящей работе мы изучили азосочетание солей арилдiazония с 4-аминобензофуразаном (I) [2]. Взаимодействие соли, полученной из анилина и нитрита натрия в соляной кислоте, с амином I привело к двум соединениям. На основании спектральных и аналитических данных продукту, имеющему красный цвет, было приписано строение 4-амино-5-(фенилазо)бензофуразана (IIa), а продукту зеленого цвета — 5-амино-4-нитрозо-2-фенил-2Н-бензотриазола (IIIa). Образование соединения IIIa объясняется легкостью перегруппировки первоначально образующегося 4-амино-7-(фенилазо)бензофуразана (IVa), который при выделении, а еще быстрее при нагревании в растворителях превращается в нитрозоамин IIIa. Ранее была известна подобная перегруппировка 4-окси-7-(фенилазо)бензофуразана в 5-гидрокси-4-нитрозо-2-фенил-2Н-бензотриазол [3]. Аналогично на основе ряда солей арилдiazония были синтезированы бензофуразаны (IIб—е) и нитрозо-



II—V а Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, б Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH-*o*, в Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-*p*, г Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-*o*, д Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ac-*p*,  
е Ar = 3,5-диметилизоксазолил-4

аминобензотриазолы (IIIб,д,е). При использовании солей, полученных из *п*-нитроанилина и *о*-нитроанилина, нитрозоамины (IIIв,г) в чистом виде выделить не удалось. Окисление бензофураза Па сернистой медью в пиридине [4], а нитрозоамина IIIа — двуокисью марганца в ацетоне привело к одному и тому же продукту — 7-фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразану (Va), описанному ранее [5]. Аналогично соединения IIIб—е и IIIб,д,е были превращены в соответствующие триазолобензофуразаны Vб—е.

Соединения Va—е — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, спирте, не растворимые в воде. При окислении азобензофураза IIIе наряду с соответствующим триазолобензофуразаном Ve был выделен и другой продукт, которому на основании аналитических и спектральных данных приписано строение 7-(2-амино-4-оксопентен-2-ил-3)-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофураза (VI). Сведения о химических свойствах триазолобензофуразанов в литературе отсутствуют, хотя бензотриазолы и их производные привлекают внимание исследователей [6].

Изучение некоторых химических свойств полученной системы соединений показало, что восстановление азобензофураза Па приводит к известному 4,5-диаминобензофуразану (VII) [7], а окисление бромом в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия — к 4-бром-7-фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразану (VIII). Вывод о том, что атом брома находится в положении 4 конденсированной системы, был сделан на

Т а б л и ц а 1

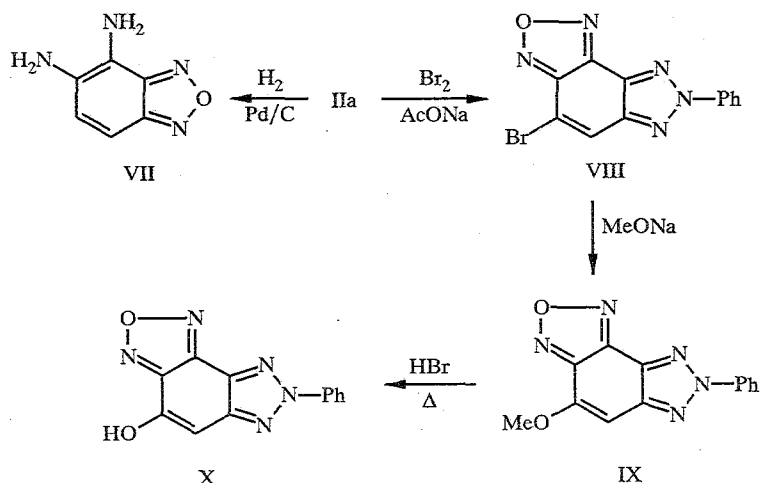
Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Тпл., °С*	УФ спектр, $\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )	Выход, %
Па	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O	163...165	230 (4,22), 315 (4,25), 390 (3,93), 460 (3,93)	51
Пб	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	196 (разл.)	222 (4,28), 316 (4,27), 380 (4,04), 492 (4,13)	13
Пв	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	230 (разл.)	228 (4,30), 320 (4,29), 400 (4,05), 495 (4,20)	70
Пг	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	296 (разл.)	228 (4,39), 320 (4,25), 390 (3,95), 490 (4,04)	47
Пд	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	210...212	225 (4,25), 318 (4,32), 390 (4,00), 490 (4,11)	48
Пе	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	208...210	228 (4,13), 310 (4,28), 395 (3,90), 455 (3,90)	68
IIIа	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O	249 (разл.)	236 (4,20), 325 (4,37), 430 (3,90)	47
IIIб	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	242 (разл.)	232 (4,25), 342 (4,34), 438 (3,96)	11
IIIд	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	251 (разл.)	224 (3,95), 282 (3,75), 342 (4,20), 430 (3,64)	40
IIIе	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	312 (разл.)	230 (4,25), 316 (4,25), 435 (3,92)	15
Vа	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O	181...182	266 (4,46), 305 (4,34)	60
Vб	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	165...168	247 (4,25), 262 (4,25), 322 (4,06)	45
Vв	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	226...228	248 (4,20), 270 (4,24), 330 (4,42)	80
Vг	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	218...220	248 (4,35), 305 (3,93)	75
Vд	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	203...205	232 (3,00), 270 (4,50), 314 (4,20)	68
Ve	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	166...168	260 (4,41), 300 (4,04)	46
VI	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	165...167	232 (4,19), 288 (4,25), 290 (3,96), 410 (3,64)	25
VIII	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BrN <sub>5</sub> O	192...193	222 (4,22), 270 (4,37), 315 (4,19)	67
IX	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	247...249	275 (4,80)	85
X	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	266 (разл.)	282 (4,60)	85
XIII	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	207 (разл.)	230 (4,12), 288 (4,42)	85
XIV	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	196...198	285 (4,38), 340 (4,04)	42* <sup>2</sup>
XV	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	206...209	270 (4,25), 338 (4,35)	98
XVI	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	155...157	225 (4,20), 328 (3,71), 372 (3,71)	78

\* Соединения IIIа—е, VI, XVI перекристаллизованы из смеси этилацетат—гексан, 3 : 1; IIIа,б,д,е — из диметилформамида; Va—е — из хлороформа; VIII, IX, X, XIII—XV — из этанола.

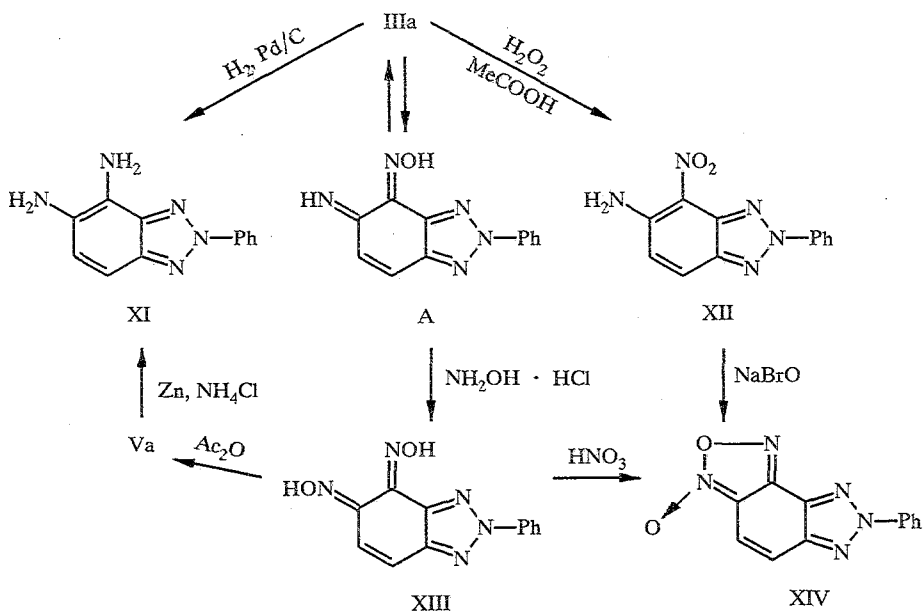
\*<sup>2</sup> По методу Д. По методу Е выход составил 60%.

основании сравнения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений IIa и VIII. Этот атом легко замещается при действии метилата натрия на метоксигруппу с образованием соответствующего 4-метоксипроизводного (IX), превращающегося при нагревании с бромистоводородной кислотой в 4-окси-7-фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (X).



Восстановление нитрозамина IIIa водородом над палладием на угле приводит к диамину (XI). Тот же продукт легко образуется при восстановлении триазолобензофуразана Va цинком в спирте в присутствии хлористого аммония. Нитрозамин IIIa окисляется перекисью водорода в уксусной кислоте до нитроамина (XII). При кипячении соединения IIIa с соляно-кислым гидроксиламином в спирте легко получается диоксим (XIII), образование которого можно объяснить возможностью существования исходного IIIa в иминооксимной форме A.

При обработке соединения XIII уксусным ангидридом получается триазолобензофуразан Va. Окисление нитроамина XII гипобромитом натрия в спирте и окисление диоксима XIII азотной кислотой в хлороформе приводит к одному и тому же продукту — триазолобензофураксану (XIV).



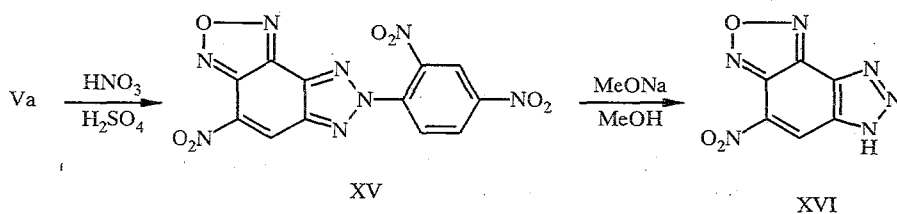
## Спектры ПМР синтезированных соединений \*

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц
Па	7,12 (1H, д, $H_{an}$ ) <sup>2</sup> , 8,00 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,38...7,55 (3H, м, $H_{Ar}$ ), 7,77...7,86 (2H, м, $H_{Ar}$ ), 7,32 (2H, уш. с, $NH_2$ )
Пб	6,80...8,27 (6H, м, $2H_{an}$ и $4H_{Ar}$ ), 8,50 (2H, уш. с, $NH_2$ ), 10,20 (1H, уш. с, OH)
Пв	7,12 (1H, д, $H_{an}$ ), 8,00 (1H, д, $H_{an}$ ), 8,00...8,48 (4H, м, $H_{Ar}$ ), 8,90 (2H, уш. с, $NH_2$ )
Пг	7,04 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,57 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,33...8,10 (4H, м, $H_{Ar}$ ), 9,06 (2H, уш. с, $NH_2$ )
Пд	2,59 (3H, с, $CH_3$ ), 7,03 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,89 (1H, д, $H_{an}$ ), 8,00 (4H, уш. с, $H_{Ar}$ ), 8,70 (2H, уш. с, $NH_2$ )
Пе	2,40 (3H, с, $CH_3$ ), 2,63 (3H, с, $CH_3$ ), 7,00 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,80 (2H, уш. с, $NH_2$ )
Пш	7,15 (1H, д, $H_{an}$ ), 8,20 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,35...7,70 (3H, м, $H_{Ar}$ ), 7,75...8,10 (2H, м, $H_{Ar}$ ), 11,89 (2H, уш. с, $NH_2$ )
Пшб	6,87...7,35 и 7,73...8,23 (6H, м, $2H_{an}$ и $4H_{Ar}$ ), 8,80 (2H, уш. с, $NH_2$ ), 10,60 (1H, уш. с, OH)
Va	7,47...8,30 (7H, м, $2H_{an}$ и $5H_{Ar}$ )
Vб	6,63...8,00 (6H, м, $2H_{an}$ и $4H_{Ar}$ ), 10,00 (1H, уш. с, OH)
Vв	7,90 (2H, с, $H_{an}$ ), 8,33 (4H, с, $H_{Ar}$ )
Vг	7,40...8,10 (6H, м, $2H_{an}$ и $4H_{Ar}$ )
Vд	2,67 (3H, с, $CH_3$ ), 7,74 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,84 (1H, д, $H_{an}$ ), 8,15 (2H, д, $H_{Ar}$ , $J_{AB} = 8$ ), 8,41 (2H, д, $H_{Ar}$ , $J_{AB} = 8$ )
Ve	2,47 (3H, с, $CH_3$ ), 2,68 (3H, с, $CH_3$ ), 7,92 (1H, с, $H_{an}$ ), 8,00 (1H, с, $H_{an}$ )
VI	2,43 (3H, с, $CH_3$ ), 2,53 (3H, с, $CH_3$ ), 7,07 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,93 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,32 (2H, уш. с, $NH_2$ )
VIII	7,42...7,62 (3H, м, $H_{Ar}$ ), 8,03 (1H, с, $H_{an}$ ), 8,13...8,33 (2H, м, $H_{Ar}$ )
IX	4,17 (3H, с, $OCH_3$ ), 7,30...7,60 (3H, м, $H_{Ar}$ ), 8,05 (1H, д, $H_{an}$ ), 8,20...8,30 (2H, м, $H_{Ar}$ )
X	6,75 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,50...7,70 (3H, м, $H_{Ar}$ ), 8,14...8,20 (2H, м, $H_{Ar}$ ), 3,44 (1H, уш. с, OH)
XIII	6,80...7,60 (5H, м, $2H_{an}$ и $3H_{Ar}$ ), 7,80...8,10 (2H, м, $H_{Ar}$ ), 12,6 (2H, уш. с, 2 OH)
XIV	7,45 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,80 (1H, д, $H_{an}$ ), 7,50...7,75 (3H, м, $H_{Ar}$ ), 8,10...8,25 (2H, м, $H_{Ar}$ )
XV	8,54...9,00 (2H, м, $H_{Ar}$ ), 9,00 (1H, с, $H_{Ar}$ ), 9,25 (1H, с, $H_{an}$ )
XVI	9,23 (1H, с, $H_{an}$ ), 9,28 (1H, уш. с, NH)

\* Спектры ПМР соединений Па, Vг, Vд и IX записаны в  $CDCl_3$ , спектры остальных соединений — в  $(CD_3)_2SO$ .

<sup>2</sup>  $H_{an}$  — протон анелированного бензольного цикла; для  $2H_{an}J_{AB}$  во всех случаях составляет ~10 Гц (если сигналы этих протонов не перекрываются сигналами  $H_{Ar}$ ).

Нитрование 7-фенилтриазолобензофураза Va азотной кислотой в серной кислоте приводит к 7-(2,4-динитрофенил)-4-нитропроизводному (XV). Наличие в последнем нитрогруппы в положении 4 конденсированной системы подтверждено на основании данных сравнения спектров ЯМР  $^{13}C$  триазолобензофуразанов Va, VIII и XV. При обработке соединения XV метилатом натрия в метаноле легко происходит отщепление динитрофенильной группировки в виде 2,4-динитроанизола и образование 4-нитро-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофураза (XVI). Аналогичные превращения описаны нами ранее [8].



Таким образом, в настоящей работе предложены пути получения полиазотистых гетероциклических соединений, в которых фуразановый или фуруксановый цикл сочленен с бензотриазольной системой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в КВг (концентрация 0,25%). УФ спектры получены на приборе Spexord UV-vis в этаноле. Спектры ПМР сняты на спектрометре Varian 56-60A, а ЯМР  $^{13}\text{C}$  — на спектрометре Bruker WP-200. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan MAT-8200 с ионизирующим напряжением 70 эВ. Для выделения и очистки полученных продуктов использовалась колоночная хроматография на оксиде алюминия. Элюенты указаны ниже. Температуры плавления определялись на микронагревательном столике Кофлера. Характеристики синтезированных соединений приведены в таблицах 1—3.

Данные элементного анализа для синтезированных соединений соответствуют вычисленным значениям.

4-Аминоизоксазол-3,5-диметил получен по методике, описанной в работе [10].

4-Амино-5-(арилазо)бензофуразаны (IIa—e) и 5-амино-2-арил-4-нитрозо-2Н-бензотриазолы (IIIa, б, д, е). К раствору 8,1 г (60 ммоль) амина I в 100 мл метанола при 0°C добавляют по каплям раствор соли фенилдиазония, приготовленной из 5,4 г (60 ммоль) анилина и 4,3 г (61 ммоль) азотистокислого натрия в 30 мл 15% HCl. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, выливают в 1 л воды, добавляют 5% раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до pH 8, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 14,7 г смеси соединений IIa и IIIa, которую кипятят в 300 мл хлороформа, осадок отфильтровывают и промывают 100 мл хлороформа. Получают 6,77 г продукта IIIa. Фильтрат упаривают, из остатка хроматографией (элюент хлороформ) выделяют 7,27 г продукта IIa.

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых синтезированных соединений, м. д. \*

Соединение	$\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$ , $\text{CH}_3$	$\text{C}_{\text{ан}}^{*2}\text{H}$	Атомы углерода, не связанные с водородом
IIa	122,0, 129,1, 133,8	102,7, 130,3	152,6, 149,5, 146,2, 131,0, 130,0
IIe	11,8, 12,0	127,9, 130,6	167,0, 153,5, 149,5, 146,0, 132,7, 131,3, 128,0
IIIa	119,0, 129,5, 128,8	123,9, 128,2	135,8, 138,8, 139,0, 144,0, 159,7
Va	119,7, 129,5, 129,9	116,4, 124,7	132,4, 138,8, 142,0, 145,7, 149,8
Vб	117,7, 119,4, 131,6, 126,5	115,8, 124,8	151,3, 127,4, 142,0, 145,1, 149,8, 172,0
Vв	126,0, 122,1	119,8, 123,0	132,4, 139,0, 139,8, 141,0, 147,8, 148,5
Ve	10,4, 11,7	116,4, 124,4	118,6, 131,4, 141,4, 145,4, 149,6, 154,5, 164,0
VI	11,5, 27,7	103,1, 128,3	116,4, 126,1, 142,3, 145,7, 146,6, 148,5, 192,5
VIII	119,9, 129,5, 129,6	126,2	108,4, 132,2, 139,3, 141,3, 146,3, 150,0
X	119,7, 129,4, 129,8	90,2	133,0, 138,8, 139,8, 142,3, 151,0, 152,2
XIV	130,0, 129,6, 119,7	121,5, 113,7	146,5, 145,5, 138,8, 133,5, 113,0
XV	121,6, 125,4, 128,1	128,9	148,1, 144,8, 144,6, 142,9, 142,2, 138,6, 136,0, 134,1
XVI	—	125,6	144,0, 141,8, 140,4, 135,9, 131,7

\* Спектры соединений IIa, IIe, VI и VIII записаны в  $\text{CDCl}_3$ ; Vв — в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , остальных соединений — в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

\*2  $\text{C}_{\text{ан}}$  — атом углерода аннелированного бензольного цикла.

Аналогично на основе амина I и солей арилдиазония, полученных из *o*-аминофенола, *p*-нитроанилина, *o*-нитроанилина, *n*-аминоацетафенона и 4-амино-3,5-диметилизоксазола, синтезируют соединения Пб—е и Пб,д,е.

7-Арил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразаны (Va—д). А. Раствор 3,0 г (12,5 ммоль) соединения Пa в 500 мл ацетона перемешивают с 40 г диоксида марганца при комнатной температуре 48 ч. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают. Из остатка хроматографией (элюент хлороформ—гексан, 1 : 4) выделяют 1,70 г соединения Va.

Б. Раствор 3,0 г (12,5 ммоль) соединения Пa в 30 мл пиридина кипятят 3 ч с 3,5 г (14 ммоль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  и 5 мл воды. Охлажденную реакционную смесь выливают в 200 мл 5% серной кислоты, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 2,4 г соединения Va.

Аналогично окислением соединений Пб,д,е по методике А, а соединений Пб—д — по методике Б синтезируют соответствующие триазолобензофуразаны Vб—д.

7-(3,5-Диметилизоксазол-4-ил)-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (Ve) и 7-(2-амино-4-оксопентен-2-ил)-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (VI). Раствор 1,5 г (5,8 ммоль) амина Пe в 20 мл пиридина кипятят 2 ч с 5 г (28 ммоль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  и 5 мл воды. Охлажденную смесь выливают в 200 мл воды и подкисляют 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 3. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, хроматографируют (элюент хлороформ—гексан, 1 : 2), выделяя 0,69 г продукта Ve и 0,38 г продукта VI. Масс-спектр,  $m/z$  (*I*, %) для Ve:  $M^+$  256 (50), 239 (25), 159 (25), 43 (100); для VI:  $M^+$  258 (100), 215 (10), 148 (20), 118 (10), 43 (50).

4,5-Диаминобензофуразан (VII). Гидрируют 6,2 г (26 ммоль) соединения Пa в 300 мл метанола в присутствии 2,0 г 5% Pd на угле и 0,1 мл соляной кислоты при атмосферном давлении и комнатной температуре в аппарате для гидрирования до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают. Получают 3,52 г (90%) диамина VII.  $T_{\text{пл}}$  152...154 °C (из бензола). Лит.  $T_{\text{пл}}$  152 °C [7].

4-Бром-7-фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (VIII). К раствору 2,39 г (10 ммоль) соединения Пa в 100 мл уксусной кислоты, содержащему 3,28 г (48 ммоль) ацетата натрия, при перемешивании и охлаждении (10 °C) добавляют по каплям 3,2 г (20 ммоль) брома. Перемешивание продолжают 2 ч при комнатной температуре, далее реакционную смесь упаривают до объема ~10 мл и добавляют 200 мл воды. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Хроматографией на оксиде алюминия (элюент хлороформ) выделяют 2,10 г продукта VIII.

4-Метокси-7-фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (IX). Раствор 1,23 г (3,9 ммоль) брома VIII в 150 мл метанола, содержащий 2 г (37 ммоль) метилата натрия, кипятят 6 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,88 г соединения IX.

4-Окси-7-фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (X). Смесь 1 г (37,4 ммоль) метоксипроизводного и 40 мл бромистоводородной кислоты кипятят 3 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,83 г соединения X.

4,5-Диамино-2-фенил-2Н-бензотриазол (XI). А. Гидрируют 1,0 г (4,5 ммоль) соединения Пa в виде суспензии в 100 мл метанола в присутствии 0,5 г 5% Pd на угле и 0,1 мл соляной кислоты, как описано при получении продукта VII. Остаток после упаривания фильтрата растирают с гексаном, получают 0,7 г диамина XI.  $T_{\text{пл}}$  126 °C. Лит.  $T_{\text{пл}}$  126 °C [10].

Б. Раствор 10 г (42 ммоль) соединения Va в 400 мл этанола, содержащий 20 г (370 ммоль) хлористого аммония, нагревают до кипения и при интенсивном перемешивании порциями добавляют 15 г порошка цинка. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают. К остатку добавляют 50 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 8,28 г (80%) диамина XI.

4,7-Дигидроксамино-4,7-дигидро-2-фенил-2Н-бензотриазол (XIII). Смесь 4,0 г (16,8 ммоль) нитрозоамина Пa, 4,0 г (57,5 ммоль) соляно-кислого гидроксилamina и 200 мл метанола кипятят 4 ч. Метанол отгоняют, к остатку добавляют 400 мл воды, осадок отфильтровывают, сушат. Получают 3,62 г диоксима XIII.

Смесь 1,0 г (3,9 ммоль) диоксима XIII и 15 мл уксусного ангидрида кипятят 10 мин. Уксусный ангидрид отгоняют, к остатку добавляют 100 мл воды. Через 3 ч осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,62 г соединения Пa.

4-Амино-5-нитро-2-фенил-2Н-бензотриазол (XII). Смесь 5 г (19,4 ммоль) нитрозоамина Пa, 50 мл 30% перекиси водорода и 50 мл уксусной кислоты выдерживают при комнатной

температуре 48 °С. Добавляют 100 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 4,12 г нитроамина XII.  $T_{пл}$  310 °С. Лит.  $T_{пл}$  310 °С [10].

7-Фенил-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуруксан (XIV). А. К суспензии 16,5 г (65 ммоль) диоксида XIII в 800 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляют по каплям 15 г (840 ммоль) азотной кислоты (уд. вес 1,5) и перемешивают 2 ч. Полученный раствор промывают водой, сушат сульфатом магния, упаривают. Из остатка хроматографией (элюент хлороформ) выделяют 8,2 г соединения XIV. Масс-спектр,  $m/z$  (*I*, %):  $M^+$  (100), 193(50), 91(50), 77(20), 64(20).

Б. К раствору 1,0 г (3,7 ммоль) нитроамина XII в 100 мл метанола при перемешивании добавляют по каплям раствор гипобромита натрия, приготовленного из 6,2 г (39 ммоль) брома и 40 мл 10% едкого натра. Массу перемешивают 2 ч. Метанол упаривают, из остатка хроматографией (элюент хлороформ) выделяют 0,6 г соединения XIV.

7-(2,4-Динитрофенил)-4-нитро-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (XV). К раствору 2,4 г (10 ммоль) триазолобензофуразана IIa в 15 мл серной кислоты добавляют 2 мл (47,5 ммоль) азотной кислоты (уд. вес 1,5). Смесь выдерживают при перемешивании на кипящей водяной бане 20 мин, охлаждают и выливают в 200 г льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 3,74 г соединения XV.

4-Нитро-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]бензофуразан (XVI). К раствору 3,0 г (8 ммоль) соединения XV в 150 мл метанола добавляют 3,0 г (56 ммоль) метилата натрия и смесь перемешивают при температуре 40...50 °С 2 ч. Растворитель упаривают в вакууме, остаток суспендируют в 200 мл хлороформа, осадок отфильтровывают, промывают 500 мл хлороформа, сушат. Далее осадок растворяют в 200 мл воды, подкисляют соляной кислотой до pH 3, продукт экстрагируют этилацетатом (4 × 50 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором хлористого натрия, сушат сульфатом магния и упаривают. Остаток суспендируют в гексане и отфильтровывают осадок. Получают 1,2 г соединения XVI. Масс-спектр,  $m/z$  (*I*, %):  $M^+$  206(100), 160(20), 146(40), 130(20), 116(20), 75(30).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saunders K. H., Allen R. L. M. Aromatic diazo compounds. — London: E. Arnold, 1985. — 899 p.
2. Пат. 1187432 РФ / Самсонов В. А., Володарский Л. Б. // Б. И. — 1993. — № 48. — С. 197.
3. Dal Monte D., Sandri E., Pollicino S. // Boll. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna. — 1968. — Vol. 26. — P. 153.
4. Бойер Дж. // Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфила. — М.: Мир, 1965. — Т. 7. — С. 296.
5. Angeloni A. S., Cere V., Dal Monte D., Sandri E. // Tetrahedron. — 1972. — Vol. 28. — P. 303.
6. Wanhoff H. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky. — Oxford etc.: Pergamon Press, 1984. — Vol. 5. — P. 669.
7. Dal Monte D., Sandri E., Mazzaraccio P. // Boll. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna. — 1968. — Vol. 26. — P. 165.
8. Самсонов В. А., Володарский Л. Б., Королев В. Л., Хисамутдинов Г. Х. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1364.
9. Morgan G. T., Burgess H. // J. Chem. Soc. — 1921. — Vol. 119. — P. 697.
10. Fries K. // Ann. — 1927. — Bd 454. — S. 121.