

А. И. Степанов^{1*}, Д. В. Дашко¹, А. А. Астратъев¹

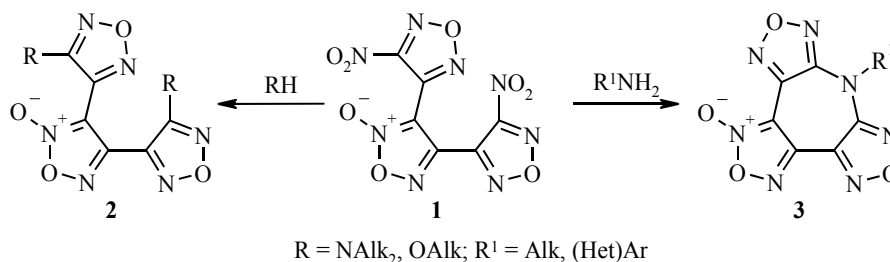
**1,2-ДИ(4-R-ФУРАЗАН-3-ИЛ)ГЛИОКСИМЫ:
СИНТЕЗ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ 3,4-БИС(4-R-ФУРАЗАН-3-ИЛ)-
ФУРОКСАНОВ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

Показано, что восстановление 3,4-бис(4-R-фуразан-3-ил)фуроксанов гидразином или водородом в присутствии палладия на угле приводит к раскрытию фуроксанового цикла и получению (*Z,E*)-диоксимов 1,2-ди(4-R-фуразан-3-ил)этан-1,2-диона с высокими выходами. Изучена реакционная способность полученных глиоксимов.

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

Производные фуразана (1,2,5-оксадизола) и фуроксана (1,2,5-оксадиазол-2-оксида) представляют собой интересные объекты для исследования не только с точки зрения многообразия и нетривиальности свойственных им химических превращений, но также благодаря широте их потенциального практического использования: от биологически активных соединений до взрывчатых веществ [1–11].

Примером одного из наиболее удачных воплощений идеи использования нескольких 1,2,5-оксадиазольных циклов в дизайне новых энеרגонасыщенных соединений является синтез 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана (**1**) [12–14]. Недавно нами были рассмотрены некоторые химические превращения соединения **1** и его непосредственного предшественника 3,4-бис(4-аминофуразан-3-ил)фуроксана (**2a**) [15–17]. Было показано, что динитропроизводное **1**, благодаря лёгкости замещения терминальных нитрогрупп нуклеофильными агентами, представляет собой ценный прекурсор для синтеза ранее труднодоступных и редких терминальных производных 3,4-бис(4-R-фуразан-3-ил)фуроксана **2**, а также производных новой гетероциклической системы – 7-R¹-7H-трис[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин-1-оксида **3** [16, 17].



В настоящей статье описаны реакции восстановления фуроксанового цикла 3,4-бис(4-R-фуразан-3-ил)фуроксанов **2**, приводящие к получению симметрично замещённых производных 1,2-диоксимов (глиоксимов).

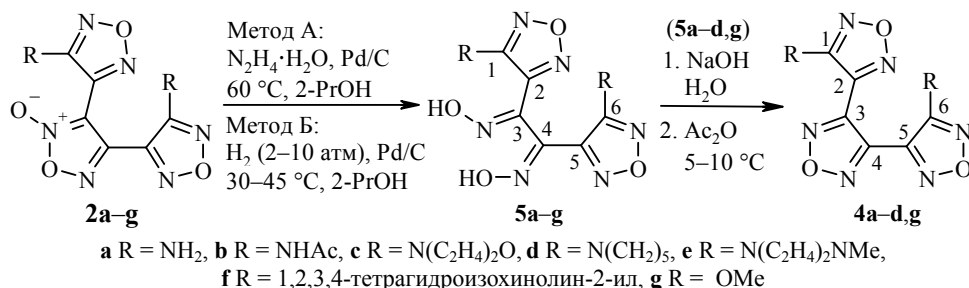
Оксимы широко используются для защиты карбонильных групп [18], очистки или идентификации карбонильных соединений [19], а также представляют интерес в органической химии [20] в качестве интермедиатов при

синтезе нитрилов [21, 22], амидов [23–25], нитросоединений [26, 27], аминов [28, 29], нитронов [30] и азаетероциклов [31]. Способность глиоксимов к комплексообразованию с переходными металлами используется в аналитической и неорганической химии [32]. В ряду оксимов выявлены вещества, проявляющие фунгицидную и гербицидную [33, 34], антимикробную активность [35], являющиеся антидотами при отравлении фосфорорганическими отравляющими веществами [36].

Наиболее известные методы синтеза оксимов основаны на реакциях карбонильных соединений с гидросиламином, нитрозировании метиленактивных соединений, окислении аминогрупп, а также на восстановлении нитросоединений [37]. Образование оксимов за счёт деструкции азотсодержащих гетероциклов является крайне редкой реакцией.

Известно, что в зависимости от используемого восстановителя и строения исходного субстрата восстановление 1,2,5-оксадиазол-2-оксидного цикла может протекать как с сохранением 1,2,5-оксадиазольной гетероциклической системы (элиминирование экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода), так и приводить к раскрытию цикла обычно с образованием двух оксимных или двух аминогрупп [6]. В частности, восстановление соединения **2a** большим избытком хлорида олова(II) было использовано для получения 3,4-бис(4-аминофуразан-3-ил)фуразана (диаминотерфуразана) (**4a**) [38, 39], являющегося полупродуктом в синтезе нового энергоёмкого соединения – 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (динитротерфуразана) [40, 41]. В качестве побочного продукта при этом наблюдалось образование смеси изомерных (*Z,Z*)- и (*Z,E*)-диоксимов 1,2-бис(4-аминофуразан-3-ил)этан-1,2-диола (**5a**) [38] как результат более глубокого восстановления соединения **2a**.

В ходе поиска селективных способов получения соединений **4a** и **5a**, а также эффективных способов синтеза их аналогов нами были изучены различные методы восстановления. Установлено, что соединение **2a** инертно к действию ряда восстановителей, применяемых для снятия *N*-оксидной группы в производных 1,2,5-оксадиазол-2-оксида [6]. Так, например, соединение **2a** не изменяется при обработке гидросиламином, гидразингидратом, дитионитом натрия, хлоридом титана(III), трибутилфосфитом. В то же время мы показали, что каталитическое восстановление (1–10% палладий на угле) соединения **2a**, а также его аналогов, соединений **2b–g**, растворами гидразина или водородом в спиртах сопровождается раскрытием фуроксанового цикла до двух вицинальных оксиминогрупп, т. е. образования глиоксимов. Восстановление водородом более эффективно: гидрирование проходит при давлении водорода от 2 до 10 атм при 30–45 °С за 6–8 ч, а выходы соответствующих диоксимов 1,2-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)этан-1,2-дионов **5a–g** составляют от 70 до 90%. Увеличение температуры гидрирования до 65–70 °С сокращает время реакции до 1–2 ч, но приводит к существенному падению выхода и чистоты



получаемых продуктов. В качестве растворителей мы использовали такие низшие спирты, как метанол, этанол, 2-пропанол.

В отличие от хлорида олова(II), катализируемое Pd/C восстановление соединений **2a–g** проходит селективно, давая лишь глиоксимы. Продукта отщепления экзоциклического атома кислорода *N*-оксидной группы, т. е. соответствующего терфуразана, в смеси не обнаружено; ранее [43] сообщавшаяся возможность такой реакции не подтвердилась. Если процесс гидрирования соединения **2a** остановить на стадии 50% от теоретически необходимого поглощения водорода, анализ реакционной смеси методом ВЭЖХ показывает наличие в её составе только исходного диамина **2a** и диоксима **5a**. Специальными опытами было установлено, что диамин **4a** в используемых нами условиях гидрирования не вступает в реакцию. Таким образом, катализируемое Pd/C восстановление производных 3,4-бис-(4-*R*-фуразан-3-ил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксида проходит через разрыв наиболее слабой [42] внутрциклической связи N(O)–O фуроксанового цикла.

Поскольку при проведении процесса восстановления соединений **2a–g** и выделения глиоксимов **5a–e,g** используются мягкие условия (глиоксим **5f** при этих условиях выделить нам не удалось, см. ниже), высока вероятность того, что в продуктах сохраняется исходное пространственное расположение атомов кислорода, как в фуроксановом цикле. Для изомеризации глиоксимов требуются более жёсткие условия [44]. Таким образом, образующиеся глиоксимы, вероятно, имеют (*Z,E*)-конфигурацию (*амфи*-форма) (рис. 1). Одной из характерных особенностей (*Z,E*)-глиоксимов является относительная лёгкость их дегидратации с замыканием фуразанового цикла [1, 9, 45]. Действительно, постепенное добавление небольшого избытка уксусного ангидрида к водно-щелочным растворам соединений **5a–d,g** приводит к образованию с выходами 45–90% соответствующих терфуразанов **4a–d,g**. На 1 моль исходного глиоксима мы использовали 2.5 моль NaOH и 1.25 моль Ac₂O; осаждение терфуразанов **4a–d,g** начинается уже через несколько секунд после начала дозировки Ac₂O. Для уменьшения побочного процесса гидролиза уксусного ангидрида водой реакцию желательно проводить при пониженной температуре 5–10 °С.

Дегидратация 1,2-диоксимов **5a,b,g** в безводных условиях при нагревании свыше 80 °С в избытке уксусного ангидрида, являющегося одновременно средой проведения реакции, в присутствии каталитического количества ацетата натрия также приводит к образованию терфуразанов **4b,g**. Отметим, что обработка соединения **5a** в безводных условиях в присутствии ацетата натрия уксусным ангидридом сопровождается ацетилированием терминальных аминогрупп и приводит к получению с выходом 85% 3,4-бис[4-(ацетил-амино)фуразан-3-ил]фуразана (**4b**). Оба способа получения терфуразанов **4b,g** характеризуются близкими выходами целевых продуктов, но при проведении реакции замыкания в водной среде бóльшая часть примесей остается в растворе, что позволяет получать более чистые образцы указанных соединений.



Отсутствие по соседству с оксимными группами протонов затрудняет однозначную интерпретацию данных спектроскопии ЯМР глиоксимов **5a–g** с целью установления их геометрической конфигурации [46]. В общем случае для симметрично замещённых 1,2-диоксимов (глиоксимов) можно предположить возможность существования трёх возможных конфигураций ((*Z,Z*), (*Z,E*),

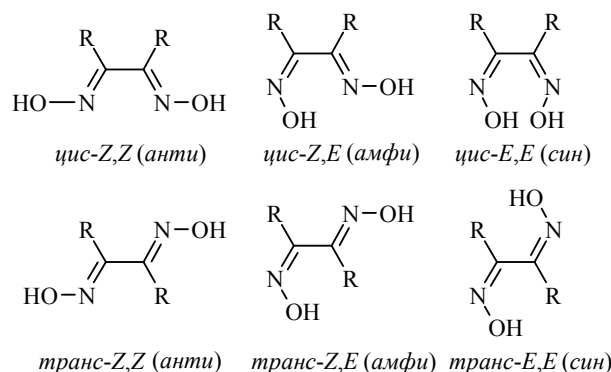
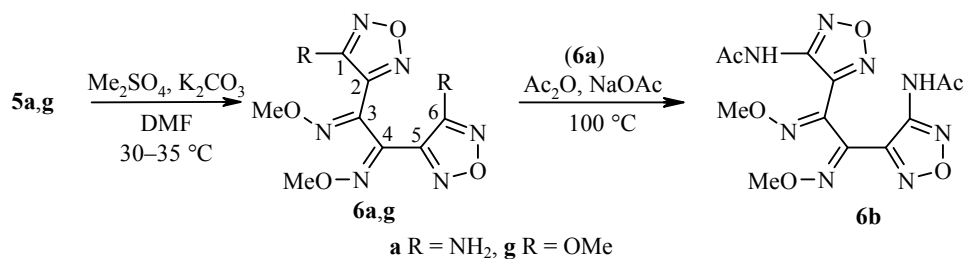


Рис. 1. Возможные изомерные конфигурации симметричных глиоксимов

(*E,E*), каждая из которых может отличаться *цис*- или *транс*- расположением оксимных групп (рис. 1). В случае образования *цис*- и *транс*- (*Z,E*)-изомеров глиоксимов ассиметричность расположения двух гидроксильных групп должна приводить к магнитной неэквивалентности атомов углерода и водорода двух оксимных групп и близлежащих заместителей [47–49]. Спектры ЯМР полученных нами соединений **5a–g** не противоречат предположению об образовании (*Z,E*)-изомерных форм соответствующих глиоксимов (табл. 1). Например, в спектрах ЯМР соединения **5a** следует обратить внимание на наличие трёх пар сигналов атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C , магнитную неэквивалентность протонов аминных и оксимных групп в спектре ЯМР ^1H . Похожая ситуация наблюдается и в спектрах ЯМР соединений **5b–g**.

Алкилирование диоксимов **5a,g** может быть осуществлено в системе ДМФА/ K_2CO_3 медленным добавлением при комнатной температуре двукратного мольного количества диметилсульфата. Известно, что при алкилировании оксимов в присутствии неорганических оснований в силу амбифункционального характера оксимной группы кроме продуктов *O*-алкилирования возможно также образование нитронов [50, 51], получающихся в результате алкилирования оксимной группы по атому азота. Для идентификации изомерных эфиров оксимов и нитронов пригодны методы спектроскопии ЯМР: как правило, химические сдвиги атомов углерода и водорода *O*-алкильных заместителей расположены в более слабом поле по сравнению с сигналами атомов *N*-алкильного заместителя. В случае метильных заместителей разница в химических сдвигах может достигать соответственно $\Delta\delta_{\text{C}}$ 10 и $\Delta\delta_{\text{H}}$ 0.5 м. д. [52–54], при этом сигналы атомов C и H продукта *N*-алкилирования расположены в области более сильного поля. Данные спектроскопии ЯМР соединений, полученных в ходе метилирования диоксимов **5a,g**, (табл. 2) позволяют сделать предположение о протекании их алкилирования по атомам кислорода оксимных групп и об образовании бис(*O*-метилоксимов) 1,2-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)этан-1,2-дионов **6a,g**, а наблюдаемая магнитная неэквивалентность атомов



C и H NОМе-групп и однотипных атомов двух боковых R-заместителей свидетельствует о сохранении в продуктах алкилирования исходной пространственной конфигурации оксимных групп.

Обработка уксусным ангидридом бис-*O*-метилдиоксима **6a** приводит к получению *N,N'*-диацильного производного **6b**, идентичного по ИК спектру продукту метилирования соединения **5b**.

Соединения **5a–g** весьма устойчивы к гидролизу даже при продолжительном кипячении в 5–10% водных растворах минеральных кислот (HCl, H₂SO₄) или щелочей (NaOH, KOH). Однако в ходе такой обработки наблюдается переход (*Z,E*)-изомеров в (*Z,Z*)-изомеры (рис. 1). Частичная или полная изомеризация (*Z,E*)-диоксимов происходит также при попытке их очистки, например, от нерастворимых в щелочах примесей путём растворения в 5% водном растворе NaOH с последующим осаждением подкислением полученного раствора разбавленной соляной кислотой. Например, (*Z,E*)-изомер глиоксима **5f** после проведения реакции гидрирования соединения **2f** в кристаллическом виде выделить нам не удалось, а переосаждение остающегося после отгонки растворителя из реакционной смеси вязкого масла приводит к получению (*Z,Z*)-изомера **5f**. Обратного превращения (*Z,Z*)-изомеров в (*Z,E*)-изомеры ни под действием кислот, ни оснований не наблюдается.

Вероятное образование (*Z,Z*)-изомеров диоксимов подтверждается спектрами ЯМР полученных соединений. Например, в спектре ЯМР ¹H (*Z,Z*)-изомера соединения **5a** имеются только два сигнала атомов водорода с интегральными интенсивностями 1:2, отвечающих протонам оксимной и аминной групп, а в спектре ЯМР ¹³C количество сигналов шести атомов углерода исходного изомера **5a** уменьшается до трёх, что подтверждает образование симметричной структуры. Сравнение спектров ЯМР ¹³C изомерных диоксимов **5a–g**, соединений **4a–g**, а также исходных соединений **2a–g** [17] позволяет выполнить отнесение сигналов атомов углерода общего для рассматриваемых структур остова в спектрах ЯМР ¹³C (табл. 1). В наиболее слабом поле расположены сигналы крайних атомов углерода C-1 и C-6. В спектрах изомерных форм диоксимов **5a–g**, а также соответствующих им терфуразанов **4a–g** наибольшие различия в химических сдвигах должны наблюдаться для центральных атомов углерода C-3 и C-4 (расположены в области сильного поля). В случае (*Z,E*)-изомеров соединений **5a–g** из-за экранирующего действия соседней оксимной гидроксильной группы [46] сигнал атома C-3 сдвинут в сильное поле относительно сигнала атома C-4 (рис. 2).

В отличие от (*Z,E*)-изомеров соединений **5a–g** их (*Z,Z*)-изомеры не удаётся перевести в соответствующие фуразаны. Обработка раствора (*Z,Z*)-изомера соединения **5a** в 10% водном растворе гидроксида натрия уксусным ангидридом не приводит к осаждению диамина **4a**, при достижении pH 8–9 происходит осаждение исходного соединения.

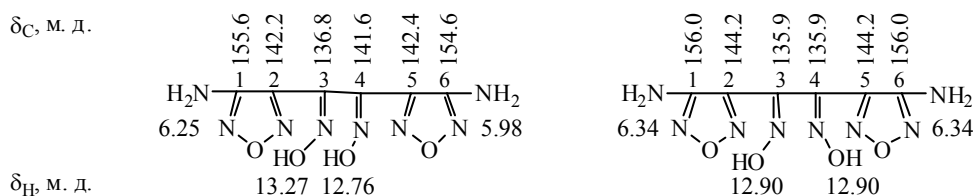
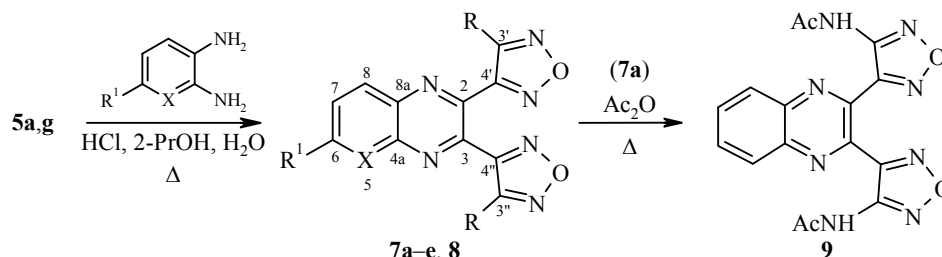


Рис. 2. Предполагаемое отнесение сигналов атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР (*Z,E*)- и (*Z,Z*)-изомеров глиоксима **5a**

Характеристические полосы поглощения для связей C=N, N–O и O–H глиоксимов **5a–g** соответствуют данным, приведённым в литературе [55–57]. Отличия в ИК спектрах двух изомерных форм полученных диоксимов невелики, что затрудняет идентификацию их геометрических изомеров методами ИК спектроскопии. Так, в ИК спектре (*Z,Z*)-изомерной формы соединения **5a** по сравнению с ИК спектром его (*Z,E*)-формы наблюдаются три интенсивных пика поглощения 1040, 1005, 970 см⁻¹ вместо пары расположенных рядом сигналов 1000, 980 см⁻¹ (область валентных колебаний N–O связи оксима и деформационных колебаний фуразанового кольца).

Несмотря на сложность получения из 1,2-диоксимов соответствующих α -дикарбонильных соединений [58], 1,2-диоксимы с успехом могут быть использованы в качестве синтетических эквивалентов последних [59]. Действительно, продолжительное кипячение в колбе с обратным холодильником (в течение 24 ч) соединений **5a,g** в 15–20% водно-спиртовом растворе HCl с ароматическими (производные *o*-фенилендиамина), а также гетероароматическими *o*-диаминами (2,3-диаминопиридином) приводит к получению с умеренными выходами производных хиноксалина **7a–e** или пиридо[2.3-*b*]-пиразина **8**. Свободные аминогруппы хиноксалина **7a** ацилируются при нагревании до температуры кипения с уксусным ангидридом (соединение **9**).



7a–c, 8 R = NH₂; **7d,e** R = OMe; **7a,d, 8** R¹ = H; **7b,e** R¹ = F; **7c** R¹ = Me; **7a–e** X = CH; **8** X = N

Строения полученных в ходе проведения настоящего исследования соединений подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа (табл. 1, 2). Характеристические полосы поглощения 1,2,5-оксадиазольных циклов в ИК спектрах соответствуют приведённым в литературе [5]. Масс-спектры практически всех синтезированных соединений содержат пики молекулярных ионов. Характер дальнейшей фрагментации не противоречит предложенным структурам и типичен для производных 1,2,5-оксадиазола, одной из наиболее общих особенностей которых является наличие осколочных ионов, отвечающих выбросу одной или двух молекул NO [62]. Масс-спектры соединений **5a–g** включают также пики осколочных ионов, образующихся при отщеплении нейтральных молекул HO, H₂O, NOH, наличие которых отмечено в масс-спектрах производных глиоксимов [63].

Таким образом, нами было показано, что катализируемое палладием восстановление производных 3,4-бис(4-R-фуразан-3-ил)фуроксана приводит к раскрытию фуроксанового цикла молекулы и образованию соответствующих диоксимов 1,2-бис(4-R-фуразан-3-ил)этан-1,2-диола. Ряд спектральных характеристик, а также изучение реакционной способности полученных 1,2-диоксимов по отношению к действию уксусного ангидрида показывают, что при раскрытии фуроксанового цикла, вероятно, сохраняется исходное пространственное расположение атомов кислорода фуроксанового цикла, отвечающее

образованию (*Z,E*)-геометрических изомеров соответствующих глиоксимов. Для подтверждения этого вывода могут быть использованы рентгеноструктурные исследования. Высокие выходы продуктов реакции на стадиях восстановления и дегидратации позволяют использовать эту схему в качестве экологически чистого (без использования солей олова) метода для снятия *N*-оксидной группы фуроксанового цикла производных 3,4-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)фуроксана и получения ранее практически неизвестных производных 3,4-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)фуразана. В реакции конденсации с ароматическими *o*-диаминами диоксими 1,2-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)этан-1,2-диола могут применяться в качестве синтетических эквивалентов соответствующих α -дикетонов.

Дальнейшее изучение реакционной способности полученных диоксимов позволит более полно раскрыть их синтетический потенциал. Ряд полученных соединений может представлять определённый интерес для изучения их биологической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (в таблетках KBr). Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400, 376 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги ^1H и ^{13}C определены относительно сигнала растворителя (δ 2.51 и 39.96 м. д. соответственно), ^{19}F – относительно CCl_3F (δ 0.00 м. д.). Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления полученных соединений определены на столике Кофлера. Соединения **1** [64], **2a** [65], **2b,g** [17] и **2c-e** [16] синтезированы согласно приведённым в литературе методикам.

3,4-Бис[4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-2-ил)-1,2,5-оксадиазоло-3-ил]-1,2,5-оксадиазол-2-оксид (2f) получен по методу [16] реакцией соединения **1** с 1,2,3,4-тетрагидроизохинолином. Выход 40%. Т. пл. 126–127 °С (ацетон) (т. пл. 54–56 °С (Et_2O) [23]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3010, 2945, 2905, 2885, 2855, 1625, 1590, 1575, 1555, 1545, 1455, 1440, 1380, 1030, 990, 960, 930, 875, 810, 760, 745. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Hz): 7.23–7.17 (4H, м, H Ar); 7.17–7.09 (4H, м, H Ar); 4.48 (2H, с, 1''- CH_2); 4.40 (2H, с, 1'- CH_2); 3.61 (2H, т, $J = 5.5$, 3''- CH_2); 3.44 (2H, т, $J = 5.5$, 3'- CH_2); 2.89 (2H, т, $J = 5.5$, 4''- CH_2); 2.77 (2H, т, $J = 5.5$, 4'- CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 158.7 (C-1); 158.6 (C-6); 146.1 (C-4); 137.7 (C-5); 133.9 (C-4a'); 133.8 (C-4a''); 133.4 (C-2); 132.9 (C-8a''); 132.6 (C-8a'); 129.1 (C-5''); 128.9 (C-5'); 127.1 (C-7',7''); 126.9 (C-8''); 126.8 (C-8'); 126.5 (C-6',6''); 106.0 (C-3); 50.7 (C-1'); 49.8 (C-1''); 47.0 (C-3'); 46.0 (C-3''); 27.9 (C-4'); 27.7 (C-4''). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 485 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (1.2), 484 [M] $^+$ (5.6), 467 [$\text{M}-\text{OH}$] $^+$ (32), 241 (21), 225 (39), 173 (38), 157 (75), 132 (23), 131 (19), 130 (4), 117 (97), 116 (35), 115 (81), 105 (23), 104 (100), 103 (48), 91 (45), 78 (44), 77 (31), 32 (50), 30 (27). Найдено, %: C 59.56; H 4.30; N 23.02. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 59.50; H 4.16; N 23.13.

Синтез (*Z,E*)-диоксимов 1,2-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)этан-1,2-диола 5a–g (общая методика). А. В 100 мл нагретого до 40 °С 2-пропанола добавляют 0.04 моль соответствующего исходного соединения **2a–g**, 0.5 г катализатора 5–10% Pd/C [67], 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 60 °С в течение 4–6 ч. Реакцию заканчивают, когда осадок, полученный разбавлением водой небольшой пробы реакционной смеси, полностью растворяется в 5% NaOH. Затем реакционную смесь фильтруют от катализатора, растворитель отгоняют в вакууме досуха и к остатку добавляют 100 мл воды. Осадок отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из 2-пропанола.

Б. В автоклав загружают 0.04 моль соответствующего исходного соединения **2a–g**, добавляют 50 мл 2-пропанола, 0.5 г катализатора 5–10% Pd/C и гидрируют при 30–45 °С при давлении 2–10 атм до прекращения поглощения водорода (6–8 ч). Затем

реакционную смесь фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме до ~2/3 объёма. К полученному концентрату приливают 200 мл воды, выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают.

(Z,E)-Диоксим 1,2-бис(4-аминофуразан-3-ил)этан-1,2-диола (5a). Выход по результатам нескольких экспериментов 4.5–5.5 г (45–55%, метод А); 8.0–9.0 г (80–90%, метод Б). Т. пл. 258 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3470 (NH), 3370 (NH), 3280, 3040 и 2850 (OH), 1620 (C=NOH), 1600 (ν C=N фур.), 1000 и 980 (δ фур.), 900 и 860 (ν N–OH). Найдено, %: С 28.15; Н 2.53; N 43.81. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 28.35; Н 2.38; N 44.09.

(Z,E)-Диоксим 1,2-бис[4-(ацетиламино)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5b). Выход 10.1 г (75%, метод Б). Т. пл. 238–239 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3355, 3255, 3170, 2855, 1727 (C=O), 1670 (C=NOH), 1575, 1550, 1530, 1490, 1425, 1370, 1270, 1250, 1215, 1145, 1060, 1040, 1010, 995, 940, 925, 905, 885, 875, 800, 635, 610, 590, 575, 550. Найдено, %: С 35.65; Н 3.07; N 33.28. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 35.51; Н 2.98; N 33.13.

(Z,E)-Диоксим 1,2-бис[4-(морфолин-4-ил)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5c). Выход 6.3 г (40%, метод А), 12.6 г (80%, метод Б). Т. пл. 221–222 °С ($(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3240, 3210, 3175, 3060, 3030, 2980, 2965, 2930, 2915, 2900, 2875, 2850, 1565, 1520, 1450, 1380, 1265, 1250, 1120, 1105, 1070, 980, 940, 915, 870, 840, 670, 555, 545. Найдено, %: С 42.58; Н 4.63; N 28.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 42.64; Н 4.60; N 28.42.

(Z,E)-Диоксим 1,2-бис[4-(пиперидин-1-ил)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5d). Выход 11.4 г (73%, метод Б). Т. пл. 293–294 °С (2-PrOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3230, 3170, 3130, 3045, 2950, 2935, 2925, 2855, 1580, 1530, 1455, 1440, 1420, 1395, 1385, 1355, 1310, 1255, 1230, 1125, 1060, 1035, 1020, 1000, 980, 930, 910, 880, 870, 855, 805, 760, 630, 610, 580, 520, 505, 470, 420. Найдено, %: С 49.33; Н 5.73; N 28.41. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 49.22; Н 5.68; N 28.70.

(Z,E)-Диоксим 1,2-бис[4-(N-метилпиперазин-1)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5e). Выход 11.9 г (71%, метод Б). Т. пл. 285–286 °С (2-PrOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2995, 2960, 2890, 2855, 2790, 2585, 1852, 1570, 1520, 1470, 1450, 1410, 1395, 1370, 1365, 1315, 1285, 1255, 1160, 1130, 1045, 1000, 985, 935, 915, 870, 785, 760, 610, 595, 475, 460. Найдено, %: С 45.64; Н 5.83; N 33.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 45.71; Н 5.75; N 33.32.

(Z,Z)-Диоксим 1,2-бис[4-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-2-ил)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5f). Продукт выделяют переосаждением полученного после отгонки растворителя масла растворением в 100 мл 10% KOH, осветлением полученного раствора активированным углём и последующим осаждением диоксима, добавляя конц. HCl до pH 3. Выход 12.6 г (65%, метод А). Т. пл. 247–249 °С (ацетон). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410, 3200, 3030, 2930, 2845, 1595, 1575, 1530, 1495, 1460, 1424, 1420, 1385, 1085, 990, 870, 750. Найдено, %: С 59.34; Н 4.67; N 23.18. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 59.25; Н 4.56; N 23.03.

(Z,E)-Диоксим 1,2-бис(4-метоксифуразан-3-ил)этан-1,2-диола (5g). Выход 9.2 г (81%, метод Б). Т. пл. 174–175 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3260, 3220, 3190, 3150, 3065, 3040, 3015, 2970, 2950, 2850, 2830, 1630, 1590, 1585, 1535, 1450, 1425, 1410, 1360, 1280, 1200, 1135, 1005, 985, 925, 910, 875, 860, 780, 745, 730, 705, 655, 600, 580. Найдено, %: С 33.76; Н 2.94; N 29.45. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено, %: С 33.81; Н 2.84; N 29.57.

(Z,Z)-Диоксим 1,2-бис(4-аминофуразан-3-ил)этан-1,2-диола (5a). Растворяют 2.5 г (0.01 моль) (Z,E)-изомера диоксима **5a** в 100 мл 2% NaOH. Полученный раствор кипятят в течение 8 ч, охлаждают до 80 °С и нейтрализуют конц. HCl до pH 3. Осадок фильтруют и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 2.25 г (90%). Т. пл. 284–286 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410 (NH), 3330 (NH), 3185, 3020 и 2885 (OH), 1620 (C=NOH), 1520, 1435, 1040, 1005, 970 и 865 (ν N–OH), 775.

(Z,Z)-Диоксим 1,2-бис[4-(ацетиламино)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5b). Растворяют 3.4 г (0.01 моль) (Z,E)-изомера диоксима **5b** в 100 мл 2% NaOH. Полученный

Спектральные характеристики соединений 4a–c, g, 5a–g, 6a, b, g

Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.				Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
		C-1,6	C-2,5	C-3,4	R	
4a	6.45 (4H, c, 2NH ₂)	156.0	144.2	135.9	–	236 [M] ⁺ (57), 206 [M–NO] ⁺ (83), 179 [M–NO–HCN] ⁺ (55), 176 [M–2NO] ⁺ (33), 149 [M–2NO–HCN] ⁺ (100), 96 (60), 69 (40), 58 [H ₂ NCNO] ⁺ (98), 53 [NCCNH] ⁺ (74)
4b	2.00 (6H, c, 2COCH ₃)	150.6	144.5	139.4	169.8 (<u>C</u> OCH ₃); 22.9 (<u>C</u> OCH ₃)	320 [M] ⁺ (2), 278 [M–CH ₂ =C=O] ⁺ (16), 236 [M–2CH ₂ =C=O] ⁺ (6), 43 [CH ₃ CO] ⁺ (100)
4c	3.61 (8H, т, $J = 7.0$, 2O(CH ₂) ₂); 3.19 (8H, т, $J = 7.0$, 2N(CH ₂) ₂)	159.5	144.1	137.2	65.6 (O(CH ₂) ₂); 9.1 (N(CH ₂) ₂)	392 [M] ⁺ (5), 375 [M–OH] ⁺ (22), 362 [M–NO] ⁺ (2), 86 [O(CH ₂ CH ₂) ₂ N] ⁺ (39), 69 [O(CH ₂ CH ₂) ₂ N–OH] ⁺ (33), 56 [C ₂ H ₂ NO] ⁺ (92), 45 (100)
4d	3.13–3.03 (8H, м, 2N(CH ₂) ₂); 1.56–1.42 (12H, м, 2(CH ₂) ₃)	159.9	144.2	137.1	50.1 (N(CH ₂) ₂); 24.8; 23.4	372 [M] ⁺ (2), 371 [M–1] ⁺ (0.5), 355 [M–OH] ⁺ (26), 231 (59), 179 (22), 177 (26), 164 (12), 163 (32), 148 (12), 125 (11), 109 (24), 96 (13), 84 [N(CH ₂) ₃] ⁺ (10), 82 (10), 69 (44), 68 (15), 67 (13), 56 (14), 55 (99), 54 (16), 53 (10), 43 (12), 42 (64), 41 (100), 40 (12), 39 (20), 32 (44), 30 [NO] ⁺ (23), 29 (33)
4g	4.18 (6H, c, 2OCH ₃)	164.4	142.9	137.2	60.8 (OCH ₃)	266 [M] ⁺ (5), 236 [M–NO] ⁺ (2), 111 (44), 83 (100), 72 (13), 67 (13), 54 (74), 43 [HCNO] ⁺ (91)
(<i>Z,E</i>)- 5a	5.98 (2H, c) и 6.25 (2H, c, 2NH ₂); 12.76 (1H, c) и 13.27 (1H, c, 2OH)	154.6; 155.5	142.2; 142.4	136.8; 141.6	–	254 [M] ⁺ (41), 237 [M–OH] ⁺ (100), 206 [M–OH–NOH] ⁺ (18), 177 [M–OH–2NO] ⁺ (57), 150 [M–OH–2NO–HCN] ⁺ (54), 58 [H ₂ NC=N–O] ⁺ (64), 53 [NCCNH] ⁺ (93), 43 [HNCO] ⁺ (78)
(<i>Z,Z</i>)- 5a	6.34 (4H, c, 2NH ₂); 12.90 (2H, c, 2OH)	155.0	141.1	140.5	–	255 [M+H] ⁺ (0.5), 254 [M] ⁺ (27), 238 [M–NH ₂] ⁺ (3), 237 [M–OH] ⁺ (39), 206 [M–OH–NOH] ⁺ (5), 177 [M–OH–2NO] ⁺ (15), 150 [M–OH–2NO–HCN] ⁺ (13), 69 [C ₂ HN ₂ O] ⁺ (17), 58 [H ₂ NC=NO] ⁺ (46), 54 (45), 53 (49) [NCCNH] ⁺ , 44 [H ₂ NCO] ⁺ (51), 43 [HNCO] ⁺ (55), 42 [CNO] ⁺ (20), 41 (14), 30 [NO] ⁺ (100), 29 (13)
(<i>Z,E</i>)- 5b	13.07 (1H, c) и 12.67 (1H, c, 2OH); 10.99 (1H, c) и 10.73 (1H, c, 2NH); 2.14 (3H, c, CH ₃); 2.13 (3H, c, CH ₃)	153.6; 149.3	146.2; 145.7	144.9; 132.6	179.8 и 169.3 (<u>C</u> OCH ₃); 22.9 и 12.5 (<u>C</u> OCH ₃)	320 [M–H ₂ O] ⁺ (2), 278 [M–2NO] ⁺ (19), 57 [CH ₃ CON] ⁺ (11), 43 [CH ₃ CO] ⁺ (100), 32 (27), 30 [NO] ⁺ (28), 29 (9)
(<i>Z,Z</i>)- 5b	13.88 (2H, c, 2OH); 10.48 (2H, c, 2NH); 2.14 (6H, c, 2CH ₃)	148.8	144.4	138.5	169.0 (<u>C</u> OCH ₃); 23.8 (<u>C</u> OCH ₃)	338 [M] ⁺ (0.6), 278 [M–H ₂ O–CH ₂ CO] ⁺ (20), 44 (15), 43 [CH ₂ CO] ⁺ (100), 30 [NO] ⁺ , [CH ₂ O] ⁺

(<i>Z,E</i>)-5c	13.6 (1H, c, OH); 13.1 (1H, c, OH); 3.73–3.64 (8H, m, 2CH ₂ OCH ₂); 3.33–3.22 (8H, m, 2CH ₂ NCH ₂)	159.1; 158.3	143.6; 141.6	140.1; 139.6	65.9 и 65.8 (CH ₂ OCH ₂); 48.9 и 47.6 (CH ₂ NCH ₂)	395 [M+H] ⁺ (1), 394 [M] ⁺ (10), 378 [M–NH ₂] ⁺ , [M–O] ⁺ (21), 377 [M–OH] ⁺ (100), 361 (17), 359 (15), 330 (25), 140 (15), 125 (10), 111 (18), 85 (62), 84 (17), 83 (15), 73 (15), 70 (17), 69 (14), 67 (15), 66 (12), 56 (92), 55 (30), 54 (48), 45 (51), 43 [HNCO] ⁺ (39), 42 (27), 41 (16)
(<i>Z,Z</i>)-5c	13.17 (2H, c, 2OH); 3.71 (8H, т, <i>J</i> =4.0, 2CH ₂ OCH ₂); 3.26 (8H, т, <i>J</i> =4.0, 2CH ₂ NCH ₂)	158.7	139.4	143.8	65.6 (CH ₂ OCH ₂); 47.8 (CH ₂ NCH ₂)	377 (16) [M–OH] ⁺ , 113 (19), 86 [O(CH ₂ CH ₂) ₂ N] ⁺ (28), 70 (27), 69 (25), 66 (25), 56 (70), 55 (38), 54 (65), 45 [CH ₂ CH ₂ OH] ⁺ (100), 44 (30), 43 [HCNO] ⁺ (56), 42 (62), 41 (48), 40 (21), 32 (82), 30 [NO] ⁺ , [CH ₂ O] ⁺ (58), 29 [CHO] ⁺ (47)
(<i>Z,E</i>)-5d	13.45 (1H, c, OH); 12.90 (1H, c, OH); 3.33–3.22 (8H, m, 2CH ₂ NCH ₂); 1.63–1.49 (12H, m, 2(CH ₂) ₃)	159.1; 158.3	143.5; 141.6	140.4; 140.2	49.6 и 48.4 (CH ₂ NCH ₂); 25.1 и 25.0 (CH ₂ CH ₂ CH ₂); 23.8 и 23.6 (CH ₂ CH ₂ CH ₂)	390 [M] ⁺ (2), 373 [M–OH] ⁺ (10), 326 (32), 231 (17), 177 (17), 125 (19), 109 (30), 84 [(CH ₂) ₃ N] ⁺ (30), 69 (46), 68 (15), 67 (17), 56 (18), 55 (97), 54 (16), 53 (11), 42 (62), 41 (100), 39 (19), 32 (53), 30 [NO] ⁺ (21), 29 (30)
(<i>Z,E</i>)-5e	13.04 (2H, c, 2OH); 3.28 (8H, c, 4CH ₂); 2.40 (8H, c, 4CH ₂); 2.20 (6H, c, 2CH ₃)	159.9; 158.2	143.6; 141.7	140.2; 139.7	54.0 (CH ₂ NMe); 48.4 и 47.3 (CH ₂ NCH ₂); 46.0 (Me)	402 [M–H ₂ O] ⁺ (3), 99 [CH ₃ NC ₄ H ₈ N] ⁺ (10), 97 (12), 71 (22), 70 [C ₂ NO ₂] ⁺ (31), 58 (10), 57 (14), 56 (29), 45 (20), 44 (36), 43 [CH ₂ NCH ₃] ⁺ (100), 42 (79), 32 (56), 29 (13)
(<i>Z,Z</i>)-5f	13.31 (2H, c, 2OH); 7.24–7.12 (8H, m, H Ar); 4.53 (4H, c, 2(1'-CH ₂)); 3.57 (4H, т, <i>J</i> =5.5, 2(3'-CH ₂)); 2.89 (4H, т, <i>J</i> =5.5, 2(4'-CH ₂))	158.3	144.1	139.5	133.9 (C-5'); 132.9 (C-10'); 129.2 (C-6'); 127.2 (C-8'); 126.8 (C-9'); 49.5 (C-1'); 45.3 (C-3'); 27.8 (C-4')	470 [M–O] ⁺ (27), 469 [M–OH] ⁺ (98), 451 (22), 296 (22), 295 (100), 268 (14), 264 (17), 241 (14), 226 (26), 225 (65), 173 (45), 157 (55), 132 (21), 131 (17), 130 (41), 117 (68), 116 (23), 115 (58), 105 (16), 104 (79), 103 (31), 91 (22), 78 (20), 77 (15), 32 (42)
(<i>Z,E</i>)-5g	13.4 (1H, c, OH); 13.1 (1H, c, OH); 4.11 (3H, c) и 4.09 (3H, c, 2OCH ₃)	164.7; 164.6	143.2; 140.9	139.0; 135.9	60.3 и 60.2 (2NOCH ₃)	285 [M+H] ⁺ (4), 284 [M] ⁺ (34), 267 [M–OH] ⁺ (22), 236 [M–H ₂ O–NO] ⁺ (51), 179 (21), 70 (14), 69 [C ₂ HN ₂ O] ⁺ (19), 58 [CNO ₂] ⁺ (22), 54 [C ₂ H ₂ NO] ⁺ (31), 43 [HNCO] ⁺ (48), 42 (22), 30 [NO] ⁺ (100)
(<i>Z,E</i>)-6a	6.45 (2H, c, NH ₂); 6.22 (2H, c, NH ₂); 4.08 (2H, c, CH ₃); 4.03 (2H, c, CH ₃)	155.8; 155.2	142.1; 141.9	141.2; 137.0	64.7 и 64.5 (NOCH ₃)	282 [M] ⁺ (70), 252 [M–NO] ⁺ (43), 236 [M–NO–NH ₂] ⁺ (28), 225 [M–NO–HCN] ⁺ (26), 220 [M–2OCH ₃] ⁺ (34), 164 (78), 83 [C ₂ N ₃ OH] ⁺ (67), 58 [H ₂ NC=NO] ⁺ (94), 53 [C ₂ HN ₂] ⁺ (100), 43 [HNCO] ⁺ (34)
(<i>Z,E</i>)-6b	11.16 (1H, c, NH ₂); 11.02 (1H, c, NH); 3.89 (3H, c) и 3.78 (3H, c, 2NOCH ₃); 2.13 (3H, c) и 2.10 (3H, c, 2COCH ₃)	150.6; 149.8	145.8; 142.5	139.5; 138.0	169.4 и 169.0 (C=O); 64.6 и 64.2 (2COCH ₃); 22.2 и 23.0 (NOCH ₃)	366 [M] ⁺ (4), 336 [M–NO] ⁺ (2), 324 [M–NCO] ⁺ (5), 43 [CH ₃ CO] ⁺ (100)
(<i>Z,E</i>)-6g	4.13 (3H, c, OCH ₃); 4.11 (3H, c, OCH ₃); 4.04 (3H, c, NOCH ₃); 3.94 (3H, c, NOCH ₃)	164.5; 164.2	142.2; 139.6	138.6; 135.4	64.9 и 64.7 (NOCH ₃); 60.6 и 60.7 (OCH ₃)	313 [M+H] ⁺ (1.5), 312 [M] ⁺ (13), 282 [M–NO] ⁺ (1), 281 [M–OCH ₃] ⁺ (11), 126 [HNCC ₂ N ₂ O–OCH ₃] ⁺ (36), 100 [(C ₂ N ₂ O)OCH ₃ +H] ⁺ (25), 83 (26), 69 (19), 59 (20), 54 (42), 53 (19), 45 (17), 43 [HNCO] ⁺ (55), 32 (64), 31 (19), 30 [NO] ⁺ , [CH ₂ O] ⁺ (100), 29 [CHO] ⁺ (50)

Спектральные характеристики соединений 7а–е и 8

Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц)			Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
		Атомы 1,2,5-оксадиазольных циклов		Атомы хиноксалинового (пиридо[2,3- <i>b</i>]пирезинового)цикла	
		C-3',3''	C-4',4''		
7а	8.40–8.34 (2H, м, H-5,8); 8.07–8.01 (2H, м, H-6,7); 6.05 (4H, уш. с, 2NH ₂)	156.5	144.9	141.9 (C-2,3); 140.5 (C-4a,8a); 133.0 (C-6,7); 129.8 (C-5,8)	296 [M] ⁺ (16), 266 [M–NO] ⁺ (13), 239 [M–NO–HCN] ⁺ (60), 209 [M–2NO–HCN] ⁺ (28), 197 (58), 181 (94), 102 [C ₆ H ₅ NC] ⁺ (100)
7б	8.52 (1H, д. д, $J = 9.3$, $J = 5.8$, H-8); 8.32 (1H, д. д, $J = 9.4$, $J = 2.6$, H-5); 8.04 (1H, т. д, $J = 8.8$, $J = 2.6$, H-7); 6.69 (2H, с, NH ₂); 6.58 (2H, с, NH ₂).	156.6; 156.5	145.0; 144.5	165.5 (д, $J = 253$, C-6); 142.8 (C-3); 141.9 (C-2); 141.5 (д, $J = 45.1$, C-4a); 138.3 (C-8a); 132.6 (д, $J = 10.8$, C-8); 123.3 (д, $J = 26.3$, C-7); 113.5 (д, $J = 22.9$, C-5)	316 [M+2H] ⁺ (0.5), 315 [M+H] ⁺ (6), 314 [M] ⁺ (33), 284 [M–NO] ⁺ (21), 257 [M–NO–HCN] ⁺ (88), 254 [M–2NO] ⁺ (82), 227 [M–2NO–HCN] ⁺ (65), 215 (71), 200 (30), 199 (100), 185 (15), 173 (29), 172 (23), 121 (27), 120 [FC ₆ H ₄ NC] ⁺ (99), 100 (41), 30 [NO] ⁺ (96).
7с	8.30 (1H, д, $J = 8.5$, H-8); 8.20 (1H, с, H-5); 7.92 (1H, д. д, $J = 8.5$, $J = 1.8$, H-7); 6.61 (2H, с, NH ₂); 6.59 (2H, с, NH ₂); 2.65 (3H, с, CH ₃)	156.5	145.0; 144.9	143.7 (C-3); 141.8 (C-2); 140.9 (C-4a); 140.8 (C-6); 139.3 (C-8a); 135.2 (C-7); 129.3 (C-8); 128.4 (C-5); 22.0 (CH ₃)	311 [M+H] ⁺ (3.5), 310 [M] ⁺ (21), 280 [M–NO] ⁺ (16), 253 (98) [M–NO–HCN] ⁺ , 250 (49) [M–2NO] ⁺ , 223 [M–2NO–HCN] ⁺ (36), 211 (74), 196 (23), 195 (100), 169 (20), 168 (16), 116 [CH ₃ C ₆ H ₄ NC] ⁺ (52), 30 [NO] ⁺ (53).
7д	8.52–8.21 (2H, м, H-5,8); 8.21–8.00 (2H, м, H-6,7); 4.09 (6H, 2OCH ₃)	164.6	144.8	141.4 (C-2,3); 139.4 (C-4a,8a); 133.9 (C-5,8); 129.9 (C-6,7); 60.6 (OCH ₃)	328 [M+2H] ⁺ (1); 327 [M+H] ⁺ (9); 326 [M] ⁺ (52); 296 [M–NO] ⁺ (86), 268 (25), 253 (41), 251 (60), 238 (16), 236 (23), 221 (16), 196 (16), 195 (63), 181 (19), 180 (29), 170 (23), 155 (16), 154 (45), 102 [C ₆ H ₄ NC] ⁺ (100), 30 [NO] ⁺ (62)
7е	8.39 (1H, д. д, $J = 9.2$, $J = 5.6$, H-8); 8.42–8.36 (2H, м, H-5,7); 4.08 (6H, с, 2OCH ₃)	164.5	144.7	165.4 (д, $J = 254$, C-6); 142.6 (C-3); 142.5 (C-2); 140.2 (C-4a); 139.1, 138.8 (д, $J = 28.3$, C-8a); 132.8 (д, $J = 10.1$, C-8); 124.5 (д, $J = 26.2$, C-7); 113.5 (д, $J = 22.2$, C-5); 60.6 (OCH ₃)	345 [M+H] ⁺ (6), 344 [M] ⁺ (35), 314 [M–NO] ⁺ (28), 286 (16), 271 (23), 269 (61), 254 (19), 213 (58), 198 (23), 188 (16), 172 (47), 120 [FC ₆ H ₄ NC] ⁺ (89), 100 (29), 30 [NO] ⁺ (100)
8	9.40–9.31 (1H, м), 8.89–8.79 (1H, м) и 8.11–8.01 (1H, м, H-6,7,8); 6.58 (2H, с, NH ₂); 6.48 (2H, с, NH ₂)	156.6; 156.4	144.8; 144.6	157.3 (C-2); 148.8 (C-3); 144.4 (C-6); 143.1 (C-4a); 139.0 (C-8a); 137.0 (C-8); 128.3 (C-7)	297 [M] ⁺ (23), 267 [M–NO] ⁺ (16), 240 [M–NO–HCN] ⁺ (60), 237 (31), 210 (21), 198 (70), 182 (100), 104 (44), 103 [C ₅ H ₃ N–NC] ⁺ (95), 30 [NO] ⁺ (98)

раствор оставляют на ночь при 5 °С, затем добавляют 20 г льда и нейтрализуют конц. HCl до pH 3. Осадок фильтруют и трижды перекристаллизовывают из EtOH/AcOH. Выход 0.9 г (26%). Т. пл. 253–254 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310, 3275, 3210, 1765, 1720 (C=O), 1620 (C=NOH), 1590, 1555, 1495, 1425, 1375, 1275, 1240, 1215, 1195, 1060, 1040, 1020, 930, 905, 890, 805, 790, 715, 670, 615.

(Z,Z)-Диоксим 1,2-бис[4-(морфолин-4-ил)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (5c). (Z,E)-Изомер диоксима **5c** обрабатывают, как описано выше. Выпавший осадок перекристаллизовывают из AcOH. Выход 1.1 г (30%). Т. пл. 283–285 °С (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400, 3175, 3040, 2995, 2940, 2865, 1565, 1515, 1425, 1260, 1235, 1100, 1065, 1025, 1000, 990, 920, 865, 845, 830.

3,4-Бис(4-аминофуразан-3-ил)фуразан (4a). 25.4 г (0.10 моль) (Z,E)-диоксима **5a** растворяют в 100 мл (0.25 моль) 10% NaOH. Полученный раствор фильтруют в случае необходимости через бумажный фильтр, охлаждают до 5–10 °С и при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляют 12 мл (0.125 моль) уксусного ангидрида так, чтобы температура в реакционной смеси была 5–10 °С, после чего перемешивают ещё 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 21.0 г (90%). Т. пл. 186–187 °С (183–184 °С [19]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3460, 3350, 3230, 3010, 2860, 1630, 1540, 1450, 1410, 1000, 990, 930, 860, 740.

3,4-Бис[4-(ацетиламино)фуразан-3-ил]фуразан (4b). А. Получают аналогично соединению **4a** из 33.8 г (0.1 моль) (Z,E)-диоксима **5b**. Выход 26.2 г (82%). Т. пл. 111–112 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3610, 3425 (ν_{ac} NH), 3225, 3200 (ν_c NH), 3115, 3045, 2950, 2925, 2855, 1690 (C=O, I амидная полоса), 1670, 1628, 1570, 1490 (II амидная полоса), 1375, 1315, 1265, 1005, 980, 910, 805, 610, 600 (веерные колебания NH), 585. Найдено, %: C 37.81; H 2.67; N 34.87. C₁₀H₈N₈O₅. Вычислено, %: C 37.50; H 2.50; N 35.00.

Б. К раствору 6.76 г (0.02 моль) диоксима (Z,E)-**5b** в 10 мл Ac₂O добавляют 0.3 г (4 ммоль) безводного NaOAc и кипятят в течение 1 ч. Реакционную смесь обрабатывают, как указано выше. Выход 5.18 г (81%).

В (из (Z,E)-диоксима **5a**). К раствору 25.4 г (0.1 моль) диоксима (Z,E)-**5a** в 100 мл Ac₂O добавляют 1.0 г (12 ммоль) безводного NaOAc и кипятят в течение 1 ч. Потом охлаждают, отгоняют растворитель, остаток суспендируют в 100 мл H₂O, фильтруют и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 27.0 г (85%).

3,4-Бис[4-(морфолин-4-ил)фуразан-3-ил]фуразан (4c). Получают аналогично соединению **4a** из 3.9 г (0.01 моль) (Z,E)-диоксима **5c**. Выход 2.1 г (70%). Т. пл. 86–87 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2990, 2920, 2895, 2855, 1605, 1582, 1555, 1540, 1485, 1450, 1375, 1275, 1265, 1115, 1070, 1020, 995, 980, 910, 840, 555. Найдено, %: C 44.83; H 4.41; N 29.54. C₁₄H₁₆N₈O₅. Вычислено, %: C 44.68; H 4.29; N 29.79.

3,4-Бис[4-(пиперидин-1-ил)фуразан-3-ил]фуразан (4d). Получают аналогично соединению **4a** из 3.9 г (0.01 моль) (Z,E)-диоксима **5d**. Выход 1.7 г (45%). Т. пл. 64–65 °С (CH₂Cl₂-CCl₄). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2990, 2955, 2945, 2860, 2840, 1585, 1560, 1540, 1490, 1465, 1450, 1380, 1275, 1255, 1220, 1130, 1115, 1080, 1065, 1010, 1000, 980, 900, 885, 860, 595, 575, 510. Найдено, %: C 51.47; H 5.53; N 30.14. C₁₆H₂₀N₈O₃. Вычислено, %: C 51.61; H 5.41; N 30.09.

3,4-Бис(4-метоксифуразан-3-ил)фуразан (4g). А. Получают аналогично соединению **4a** из 2.8 г (0.01 моль) (Z,E)-диоксима **5g**. Продукт выделяют экстракцией CH₂Cl₂ (2 × 10 мл). Органический слой промывают 2 мл 5% NaOH и растворитель отгоняют в вакууме. Оставшееся масло растворяют в 45 мл кипящего CCl₄, полученный раствор быстро охлаждают при интенсивном перемешивании до –10 °С. Образовавшийся осадок фильтруют, промывают холодным CCl₄ и сушат в вакууме над парафином при температуре ниже +10 °С. Выход 1.2 г (46%). Т. пл. 21–22 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3005 (ν_{ac} CH₃), 2950 (ν_c CH₃), 2900, 1600, 1560, 1450 (δ_{ac} CH₃), 1380 (δ_c CH₃), 1350, 1310, 1170 (ν_{ac} C–O–C), 1050 (ν_c C–O–C), 1020, 990, 970, 900, 860. Найдено, %: C 36.02; H 2.34; N 31.43. C₈H₈N₆O₅. Вычислено, %: C 36.10; H 2.27; N 31.57.

Б. К раствору 2.8 г (0.01 моль) диоксима (Z,E)-**5g** в 10 мл Ac₂O добавляют 0.3 г безв. NaOAc и перемешивают при температуре 80–90 °С в течение 1 ч. Реакционную

смесь охлаждают, отгоняют растворитель в вакууме, к остатку добавляют 50 мл 1 н. водного раствора NaOH и перемешивают при 20–25 °С в течение 30 мин. Продукт экстрагируют CH₂Cl₂ (2 × 10 мл). Объединённые органические фазы промывают водой (2 × 10 мл), сушат над безв. Na₂SO₄. Продукт выделяют, как описано выше. Выход 1.25 г (48%).

(Z,E)-Бис(О-метилоксим) 1,2-бис(4-аминофуразан-3-ил)этан-1,2-диола (6а). Растворяют 5.0 г (0.02 моль) диоксима (Z,E)-5а в 25 мл ДМФА, добавляют 8.3 г (0.06 моль) K₂CO₃ и затем при температуре 20–25 °С добавляют 3.8 мл (0.04 моль) диметилсульфата. Смесь перемешивают дополнительно в течение 1 ч при 30–35 °С, после чего выливают в 100 мл H₂O. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола. Выход 3.6 г (65%). Т. пл. 144–145 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3470 (ν_{ac} NH), 3370, 3340 (ν_c NH), 2920 (ν_{ac} CH₃), 2820 (ν_c CH₃), 1620 (C=NOMe), 1580 (ν C=N фуразан), 1500, 1060 (ν_{ac} N–O–C), 1020, 1000, 980 (δ фуразан), 920 (ν_c N–O–C). Найдено, %: С 34.12; Н 3.65; N 39.52. C₈H₁₀N₈O₄. Вычислено, %: С 34.04; Н 3.57; N 39.70.

(Z,E)-Бис(О-метилоксим) 1,2-бис[4-(ацетиламино)фуразан-3-ил]этан-1,2-диола (6б). К раствору 1 г (3.5 ммоль) соединения 6а в 5 мл Ac₂O добавляют 100 мг NaOAc, смесь нагревают при перемешивании до 100 °С. Через 3 ч суспензию разбавляют 50 мл воды и раствор оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, и сырой продукт растворяют в кипящем этаноле с добавлением активированного угля, фильтруют. К горячему фильтрату приливают воду до начала кристаллизации. Осадок отфильтровывают и сушат в вакууме над CaCl₂. Выход 0.95 г (73%). Т. пл. 221–222.5 °С (EtOH–H₂O, 4:1). Найдено, %: С 39.17; Н 3.95; N 30.42. C₁₂H₁₄N₈O₆. Вычислено, %: С 39.34; Н 3.85; N 30.60.

(Z,E)-Бис(О-метилоксим) 1,2-бис(4-метоксифуразан-3-ил)этан-1,2-диола (6г) получен метилированием 2.8 г (0.01 моль) диметилсульфата (Z,E)-диоксима 5g аналогично получению соединения 6а. Продукт метилирования выпадает в виде масла, которое кристаллизуется при обработке водным метанолом. Выход 2.2 г (65%). Т. пл. 83–84 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3020, 3010, 2995, 2945, 2900, 2980, 2830, 2815, 1595 (C=NOMe), 1570 (ν C=N фуразан), 1530, 1505, 1455, 1420, 1400, 1360, 1260, 1205, 1070 (ν_{ac} N–O–C), 1040, 1020, 990 (δ фуразан), 925 (ν_s N–O–C), 910, 870, 850, 760, 675. Найдено, %: С 38.29; Н 3.94; N 26.84. C₁₀H₁₂N₆O₆. Вычислено, %: С 38.47; Н 3.87; N 26.92.

2,3-Ди(фуразан-3-ил)хиноксалины 7а–е и 2,3-(4-аминофуразан-3-ил)пиридо-[2,3-б]пиазин (8) (общая методика). В колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 0.02 моль диоксима 5а ((Z,E) или (Z,Z)-изомер) или 5g, 0.025 моль соответствующего о-фенилендиамина, 50 мл 2-PrOH и 50 мл 37% HCl. Реакционную смесь кипятят в течение 24 ч затем охлаждают, выпавший осадок пиразина 7а отфильтровывают и промывают водой, после чего перекристаллизовывают из смеси EtOH–AcOH, 1:1. Выход 3.3 г (57%). Т. пл. 219.5–220.5 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3440 (ν_{ac} NH), 3310 (ν_{ac} NH), 3070 (CH), 1610, 1560 (фур.), 1430 (C–N хиноксалин), 1490, 1430 (C–C хиноксалин), 1380, 1140, 1070, 1000, 980, 870, 780, 600 (веерные колебания CH). Найдено, %: С 48.73; Н 2.84; N 37.71. C₁₂H₈N₈O₂. Вычислено, %: С 48.65; Н 2.72; N 37.82.

2,3-Ди(4-аминофуразан-3-ил)-6-фторхиноксалин (7b). Выход 3.0 г (45%). Т. пл. 222–223 °С (EtOH–AcOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3435, 3410, 3240, 3055, 1615, 1565, 1515, 1480, 1430, 1370, 1220, 1175, 1120, 1070, 1005, 975, 960, 875, 840, 800, 510, 415. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м. д.: –104.6. Найдено, %: С 45.96; Н 2.35; N 35.54. C₁₂H₇FN₈O₂. Вычислено, %: С 45.87; Н 2.25; N 35.66.

2,3-Ди(4-аминофуразан-3-ил)-6-метилхиноксалин (7с). Выход 4.2 г (68%). Т. пл. 253–254 °С (EtOH–DMFA, 1:2). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3450, 3420, 3310, 3220, 1640, 1620, 1515, 1485, 1420, 1360, 1090, 990, 970, 900, 860, 830, 740, 585. Найдено, %: С 50.24; Н 3.34; N 36.23. C₁₃H₁₀N₈O₂. Вычислено, %: С 50.32; Н 3.25; N 36.11.

2,3-Ди(4-метоксифуразан-3-ил)хиноксалин (7d). Получен взаимодействием (Z,E)-диоксима 5g с о-фенилендиамином. Выход 6.5 г (50%). Т. пл. 147–149 °С

(AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060, 3045, 3010, 2960, 2940, 1580, 1530, 1450, 1420, 1405, 1355, 1325, 1090, 1035, 1005, 990, 985, 970, 865, 775, 760, 585. Найдено, %: С 51.65; Н 3.27; N 25.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 51.54; Н 3.09; N 25.76.

2,3-Ди(4-метоксифуразан-3-ил)-6-фторхиноксалин (7e). Выход 3.8 г (58%). Т. пл. 143–144 °С (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3050, 3030, 2995, 2945, 1620, 1595, 1550, 1530, 1485, 1455, 1430, 1400, 1355, 1335, 1260, 1210, 1200, 1175, 1100, 1005, 975, 960, 880, 875, 845, 615, 585, 505. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –102.9. Найдено, %: С 48.73; Н 2.81; N 24.55. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{FN}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 48.84; Н 2.64; N 24.41.

2,3-(4-Аминофуразан-3-ил)пиридо[2,3-*b*]пирозин (8). Получен взаимодействием диоксима (*Z,E*)-**5a** с 2.7 г (0.025 моль) 2,3-диаминопиридина. Выход 3.0 г (51%). Т. пл. 265–267 °С (DMFA). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3410, 3295, 1620, 1555, 1525, 1515, 1450, 1415, 1355, 1235, 1200, 1135, 1090, 1000, 965, 880, 800, 775, 735, 580, 530, 500, 420. Найдено, %: С 44.23; Н 2.42; N 42.59. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_9\text{O}_2$. Вычислено, %: С 44.44; Н 2.36; N 42.42.

2,3-Ди[4-(ацетиламино)фуразан-3-ил]хиноксалин (9). К 5 мл Ac_2O добавляют 1.0 г (3.40 ммоль) хиноксалина **7a**, 100 мг (1.22 ммоль) NaOAc , и реакционную смесь перемешивают при кипении в течение 2 ч, затем выливают в 50 мл H_2O , выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси AcOH–DMFA. Выход 1.1 г (85%). Т. пл. 304–306 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3515, 3465, 3305, 3255, 3235, 3165, 3135, 3060, 3050, 2995, 2960, 2850, 1705 (C=O), 1600, 1535 (II амидная полоса), 1520, 1490, 1380, 1335, 1265, 1255, 1245, 1090, 1020, 1015, 975, 910, 780 (III амидная полоса), 770, 605. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 11.07 (2H, с, 2NH); 8.30–8.27 (2H, м, Н-6,9); 8.06–8.04 (2H, м, Н-7,8); 2.05 (6H, с, 2OCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 380 $[\text{M}]^+$ (2), 338 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CO}]^+$ (2), 281 (6), 239 (7), 102 (5), 44 (6), 43 $[\text{Ac}]^+$ (100), 32 (27). Найдено, %: С 50.34; Н 3.36; N 29.58. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.52; Н 3.18; N 29.47.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев, *XTC*, 1155 (1984). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **20**, 937 (1984).]
2. R. M. Paton, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1984, vol. 6, p. 393.
3. В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев, *XTC*, 1443 (1990). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 1199 (1990).]
4. R. M. Paton, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1996, vol. 4, p. 229.
5. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, *Химия фуроксанов: строение и синтез*, Наука, Москва, 1996.
6. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, *Химия фуроксанов: реакции и применение*, Наука, Москва, 1996.
7. А. Б. Шереметев, *Рос. хим. журн.*, 43 (1997). [*Mendeleev Chem. J.*, **41**, 62 (1997).]
8. А. Б. Шереметев, *Успехи химии*, **68**, 154 (1999). [*Russ. Chem. Rev.*, **68**, 137 (1999).]
9. A. B. Sheremetev, N. N. Makhova, W. Friedrichsen, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 2001, vol. 78, p. 65.
10. А. Б. Шереметев, И. Л. Юдин, *Успехи химии*, **72**, 93 (2003). [*Russ. Chem. Rev.*, **72**, 87 (2003).]
11. G. Nikonov, S. Bobrov, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, London, 2008, vol. 5, p. 315.
12. 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).
13. 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.*, **113**, 67 (2004).
14. 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.

15. A. A. Астрат'ев, Д. В. Дашко, А. И. Степанов, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, № 21, 35 (2011).
16. A. A. Astrat'ev, D. V. Dashko, A. I. Stepanov, *Cent. Eur. J. Chem.*, **10**, 1087 (2012).
17. 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). [*Russ. Chem. Bull.*, **61**, 1024 (2012).]
18. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, Toronto, 1999, p. 355.
19. S. R. Sandier, W. Karo, *Organic Functional Group Preparations*, Academic Press, San Diego, 1989, p. 431.
20. А. И. Михалева, А. Б. Зайцев, Б. А. Трофимов, *Успехи химии*, **75**, 884 (2006). [*Russ. Chem. Rev.*, **75**, 797 (2006).]
21. H. M. S. Kumar, B. V. S. Reddy, P. T. Reddy, J. S. Yadav, *Synthesis*, 586 (1999).
22. B. Das, P. Madhusudhan, B. Venkataiah, *Synlett*, 1569 (1999).
23. A. I. Bosch, P. de la Cruz, E. Diez-Barra, A. Loupy, F. Langa, *Synlett*, 1259 (1995).
24. C. Ramalingam, Y.-T. Park, *J. Org. Chem.*, **72**, 4536 (2007).
25. Y. Furuya, K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11240 (2005).
26. P. R. Dave, F. Forohar, T. Axenrod, K. K. Das, L. Qi, C. Watnick, H. Yazdekhashti, *J. Org. Chem.*, **61**, 8897 (1996).
27. F. P. Ballistreri, E. Barbuzzì, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, *Synlett*, 1093 (1996).
28. S. Sasatani, T. Miyazaki, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4711 (1983).
29. S. Negi, M. Matsukura, M. Mizuno, K. Miyake, N. Minami, *Synthesis*, 991 (1996).
30. P. A. S. Smith, S. E. Gloyer, *J. Org. Chem.*, **40**, 2508 (1975).
31. K. Narasaka, *Pure Appl. Chem.*, **75**, 19 (2003).
32. В. М. Пешкова, В. М. Савостина, Е. К. Иванова, *Оксимы*, Наука, Москва, 1977.
33. В.-А. Song, X.-H. Liu, S. Yang, D.-Y. Hu, L.-H. Jin, Y.-T. Zhang, *Chin. J. Org. Chem.*, **25**, 507 (2005).
34. G. W. A. Milne, *CRC Handbook of Pesticides*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
35. F. Sevgi, A. D. Bedük, *World Appl. Sci. J.*, **19**, 192 (2012).
36. J. Kassa, K. Kuca, J. Karasova, K. Musilek, *Mini-Rev. Med. Chem.*, **8**, 1134 (2008).
37. E. Ábele, E. Lukevics, *Org. Prep. Proced. Int.*, **32**, 235 (2000).
38. П. В. Анокина, Т. В. Романова, С. Ф. Мельникова, И. В. Целинский, *Журн. орган. химии*, 1575 (2011). [*Rus. J. Org. Chem.*, **47**, 1606 (2011).]
39. S. Gao, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **68**, o1573 (2012).
40. А. А. Астрат'ев, С. Ф. Мельникова, С. А. Душенок, А. А. Котомин, Д. В. Дашко, А. И. Степанов, О. Ф. Яковлева, А. С. Козлов, Д. А. Баранник, Л. А. Лоскутова, И. М. Чернега, *Международная конференция "Ударные волны в конденсированных средах"*, Киев, 16–21 сентября 2012 г., Киев, 2012, с. 380.
41. P. Pagoria, M. Zhang, A. DeHope, G. Lee, A. Mitchell, P. Leonard P, in *Proc. of the 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, Czech Republic, Pardubice, April 18–20, 2012, p. 54.
42. T. Pasinszki, B. Havasi, B. Hajgató, N. P. C. Westwood, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 170 (2009).
43. T. K. Kim, J. H. Choe, B. W. Lee, K.-H. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 2765 (2012).
44. K. J. Dignam, A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 862 (1976).
45. A. Gunasekaran, T. Jayachandran, J. H. Boyer, M. L. Trudell, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 1405 (1995).
46. Ю. А. Стреленко, О. А. Ракитин, Л. И. Хмельницкий, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1023 (1990). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **39**, 912 (1990).]
47. M. Tanaka, T. Shono, K. Shinra, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 125 (1969).
48. S. Kinoshita, H. Wakita, I. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 653 (1986).
49. Y. Gök, H. Kantekin, *Chem. Ber.*, **123**, 1479 (1990).
50. E. Buehler, G. V. Brown, *J. Org. Chem.*, **32**, 265 (1967).

51. E. Abele, R. Abele, J. Popelis, E. Lukevics, *Org. Prep. Proc. Int.*, **32**, 153 (2000).
52. S. Yavuz, H. Ozkan, N. Colak, Y. Yildirim, *Molecules*, **16**, 6677 (2011).
53. D. Kubmarawa, J. T. Barminas, A. O. C. Aliyu, *Arch. Appl. Sci. Res.*, **3**, 126 (2011).
54. N. E. Alexandrou, A. G. Varvoglis, *Org. Magn. Reson.*, **3**, 293 (1971).
55. M. Macit, H. Bati, B. Bati, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28**, 833 (1998).
56. P. Walstra, W. P. Trompen, J. T. Hackmann, *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 452 (1968).
57. Л. И. Хмельницкий, В. А. Шляпошников, Н. О. Черская, О. Л. Лебедев, Л. В. Епишина, Г. В. Короткова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 174 (1984). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **33**, 155 (1984).]
58. A. Corsaro, U. Chiacchio, V. Pistarà, *Synthesis*, 1903 (2001).
59. F. P. Invidiata, S. Aiello, G. Furnò, E. Aiello, D. Simoni, R. Rondanin, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 355 (2000).
60. A. Szabó, A. Kovács, *J. Mol. Struct.*, **651-653**, 615 (2003).
61. В. И. Коваленко, И. В. Вигалок, Г. Г. Петрова, *Журн. структур. химии*, 54 (1992). [*J. Struct. Chem.*, **33**, 202 (1992).]
62. H. Cerecetto, M. González, G. Seoane, C. Stanko, O. E. Piro, E. Castellano, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 232 (2004).
63. J. Charalambous, G. Soobramanien, A. D. Stylianou, G. Manini, L. Operti, G. A. Vaglio, *Org. Mass Spectrom.*, **18**, 406 (1983).
64. И. В. Целинский, С. Ф. Мельникова, Т. В. Романова, Н. П. Спиридонова, Е. А. Дундукова, *Журн. орган. химии*, 1419 (2001). [*Russ. J. Org. Chem.*, **37**, 1355 (2001).]
65. Y.-S. Zhou, B.-Z. Wang, J.-K. Li, C. Zhou, L. Hu, Z.-Q. Chen, Z.-Z. Zhang, *Acta Chim. Sin.*, **69**, 1673 (2011).
66. А. Б. Шереметев, В. Г. Андрианов, Е. В. Мантцева, Е. В. Шатунова, Н. С. Александрова, И. Л. Юдин, Д. Е. Дмитриев, Б. Б. Аверкиев, М. Ю. Антипин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 569 (2004). [*Russ. Chem. Bull.*, **53**, 596 (2004).]
67. S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 2001, p. 37.

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 25.02.2013