

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

ХИМИЯ ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА\*

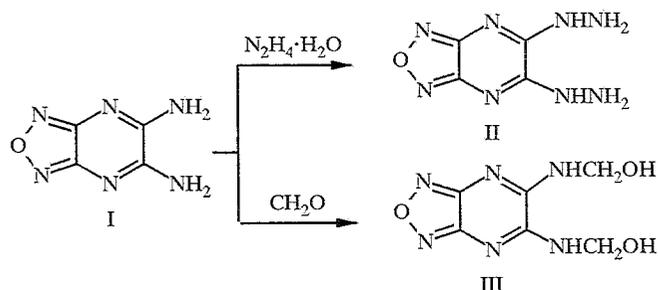
7\*\*. СВОЙСТВА 5,6-ДИАМИНО-  
И 5,6-ДИГИДРАЗИНОФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА

Рассматриваются реакции 5,6-диамино- и 5,6-дигидразинофуразано[3,4-*b*]-пиразина, приводящие к полициклическим или высокоэнергетическим соединениям. Показано дезактивирующее действие фуразанового цикла на аминные функции этих соединений.

Построение плоских поликонденсированных молекул, имеющих в основе фуразано[3,4-*b*]пиразиновый фрагмент, является перспективным малоизученным направлением, позволяющим синтезировать соединения с высокими энергетическими характеристиками, а также обладающие различными биологическими свойствами. Продолжая исследования по химии фуразано[3,4-*b*]пиразина [1—12], мы сообщаем о некоторых реакциях 5,6-диаминофуразано[3,4-*b*]пиразина (I) [2, 6, 11] и 5,6-дигидразинофуразано[3,4-*b*]пиразина (II) [2, 6], приводящих к поликонденсированным продуктам.

Фуразановый цикл является сильным акцептором электронов. В связи с этим его воздействие на аминные функции приводит к сильному понижению их реакционной способности. В результате диамин I не реагирует с такими электрофилами, как алкил- и арилгалогениды, галогенкетоны, диэтилкарбонат, дихлорглиоксим, 1,1'-тиокарбонилдиимдазол, не образует стабильных солей сильных кислот и не дает нормальных продуктов ацилирования. С другой стороны, выраженные электроноакцепторные свойства облегчают нуклеофильную атаку на пиразиновый цикл, в результате чего становится возможным довольно нетипичное для ароматических соединений замещение аминогруппы на гидразиногруппу:

Схема 1



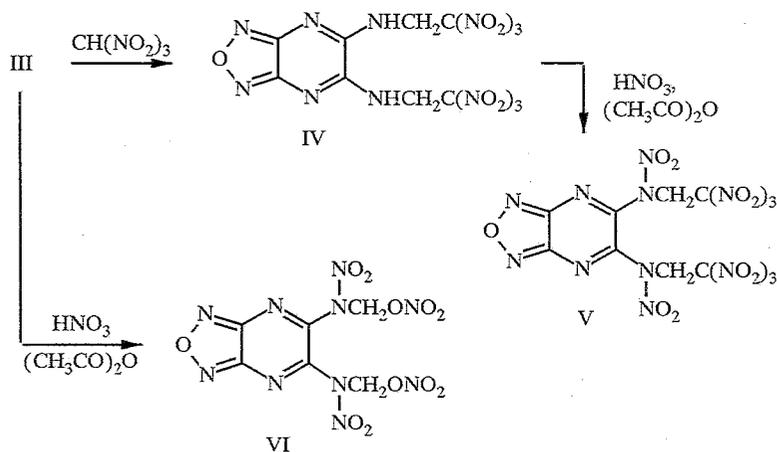
Повышенная «кислотность» амина I также стабилизирует  $\alpha$ -аминокарбинол III. Интересно отметить, что при реакции диаминофуразана с формальдегидом удается выделить только моноаминокарбинольное производное (по литературным данным [13]). Бис- $\alpha$ -аминокарбинол диаминофуразана в чистом виде выделить не удалось из-за его высокой реакционной способности — он полимеризовался по мере образования.

\* Посвящается проф. Х. ван дер Плассу в связи с его 70-летием.

\*\* Сообщение 6 см. [1].

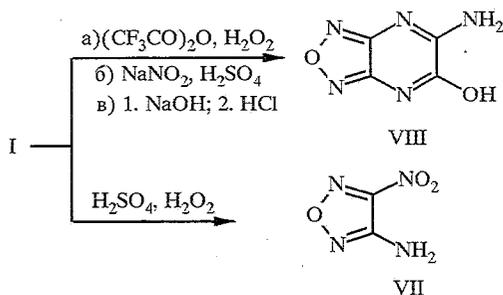
Реакция бисаминокарбинола III с тринитрометаном приводит к основанию Манниха IV, которое далее было пронитровано в производное V. Аминспирт III подвергается нитрованию как по атому кислорода, так и азота с образованием нитросимегилнитрамина VI (схема 2).

Схема 2



Окисление диамина I в мягких условиях сопровождается дезаминированием одной из аминогрупп (а), а при жестком окислении (кислотой Каро) происходит разрушение пиазинового цикла с образованием 3-амино-4-нитрофуразана (VII). Единственным продуктом реакции нитрозирования (б) или гидролиза (в) (1 экв. NaOH) диамина I является 5-амино-6-гидроксифуразано[3,4-*b*]пиазин (VIII) [1, 7] (схема 3).

Схема 3



Такой сильный электрофил, как диэтилацеталь диметилформаида (DAD), с диамином I образует соответствующий амидин IX. Под действием однохлористой серы диамин I циклизуется в тиадиазол X. Реакция диамина I и ортомуравьиного эфира, приводящая к циклическому производному XI, проходит в присутствии кислот Льюиса.

Окисление этоксипроизводного XI в имидазолон XII происходит под действием двуокиси марганца. Его оксиметилирование и последующее нитрование приводят к целевому динитрату XIV (схема 4). Исследования показали, что имидазолон XII не подвергается нитрованию и остается неизменным в серноазотной смеси (20 ч при 20 °C) или смеси азотной кислоты с трифторуксусным ангидридом (20 ч при 4 °C). В реакционной массе обнаружены лишь следы 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пиазин-6-оксида (XV) [2, 8, 11], образование которого может происходить по схеме 5.

Схема 4

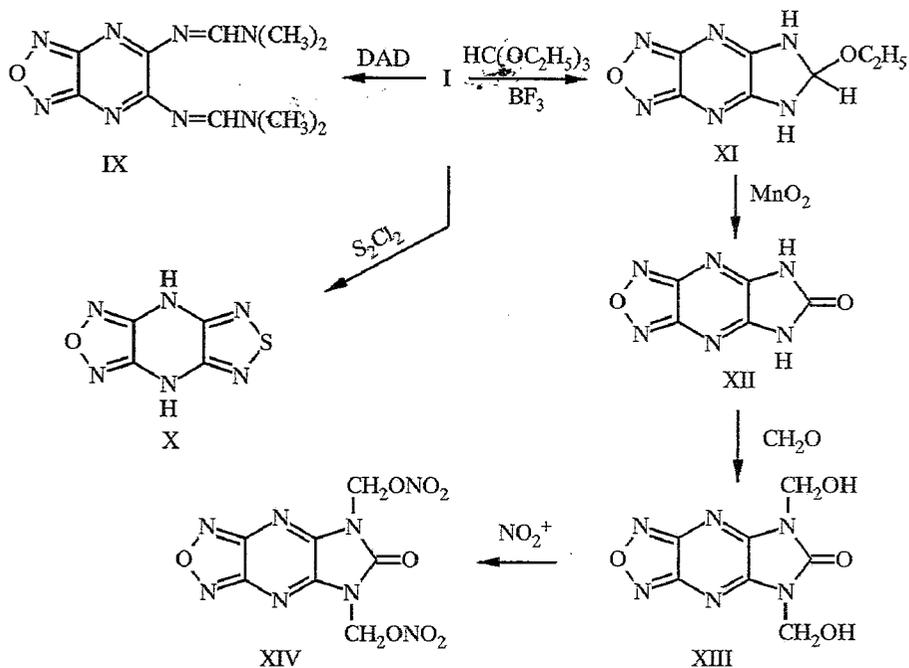
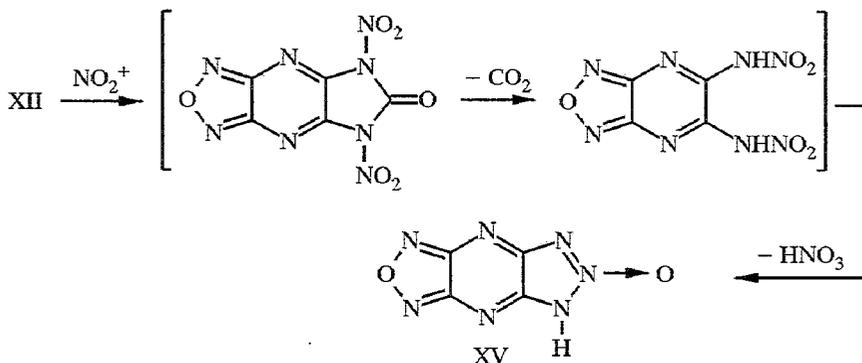
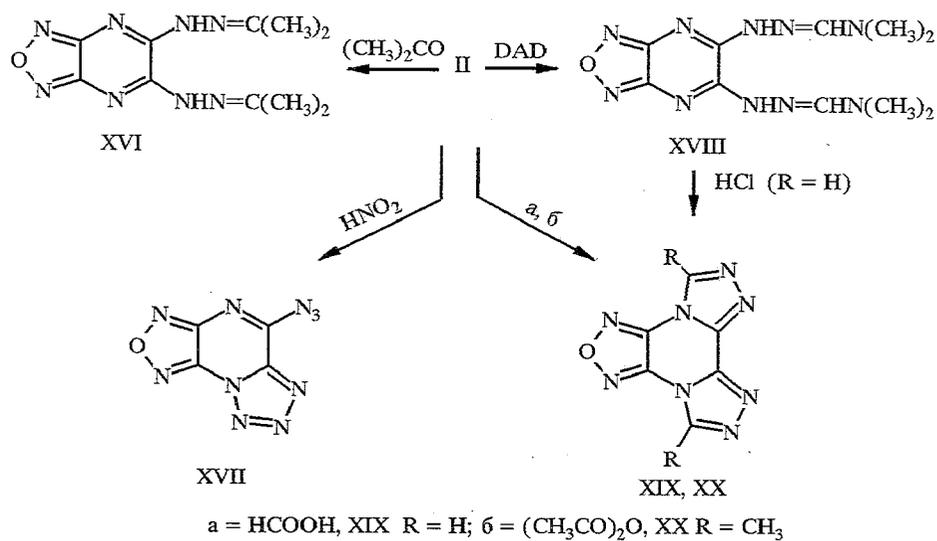


Схема 5

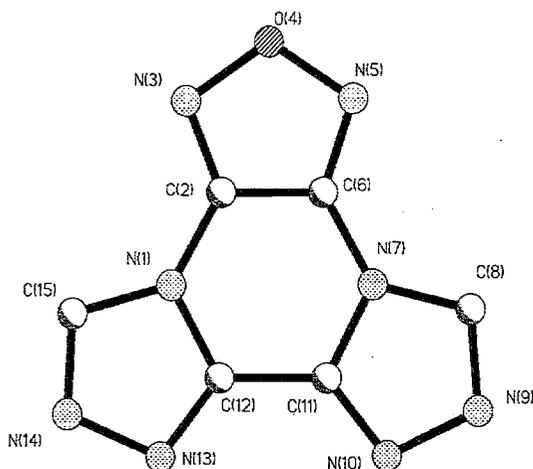


Дигидразин II легко вступает в реакцию с кетонами, образуя соответствующие гидразоны XVI. Исследование нитрозирования дигидразина II установило, что единственным продуктом реакции является 7-азидофуразано[3,4-*b*]тетразоло[1,2-*d*]пирозин (XVII) [2, 5] (схема 6).

Амидразон XVIII, получаемый конденсацией дигидразина II с диэтилацеталем диметилформамида, при термоллизе (200 °С) или кипячении в растворе соляной кислоты циклизуется с образованием тетрациклического производного XIX. С целью упрощения метода синтеза был разработан одностадийный способ получения соединения XIX при кипячении дигидразина II в растворе муравьиной кислоты. Аналогично протекала и реакция с уксусным ангидридом, приводя к соответствующему метильному производному XX (схема 6).



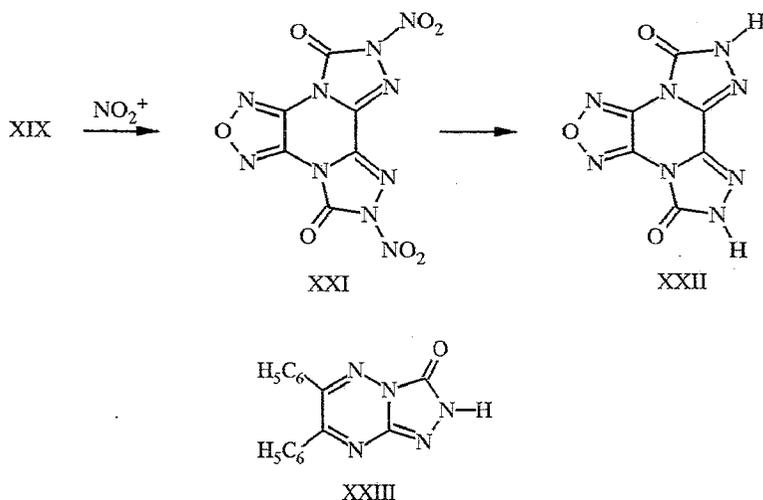
С целью подтверждения строения тетрациклического производного XIX был проведен рентгеноструктурный анализ, который показал, что молекула имеет плоское строение,  $d_{\text{выч}} = 1,73 \text{ г/см}^3$  и относительно высокий индекс ароматичности ( $J_a = 56$ ) (см. [4]). На рисунке представлен общий вид молекулы XIX, а в табл. 2, 3 приведены ее структурные характеристики. Анализ упаковки молекул в кристалле выявил наличие слабой межмолекулярной водородной связи  $\text{C}(8) \cdots \text{H} \cdots \text{N}(9)$  ( $\text{C}(8) \cdots \text{N}(9) = 3,26 \text{ \AA}$ ;  $\text{H} \cdots \text{N}(9) = 2,20 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}(8) - \text{H} \cdots \text{N}(9) = 166,7^\circ$ ).



Общий вид молекулы соединения XIX

Нитрование соединения XIX смесью трифторуксусного ангидрида и азотной кислоты приводит к образованию 4,9-диоксо-5,8-динитро-1,2,4-триазоло [3,4-*d*]-1,2,4-триазоло [3,4-*f*]фуразано [3,4-*b*]пиразина (XXI) (схема 7).

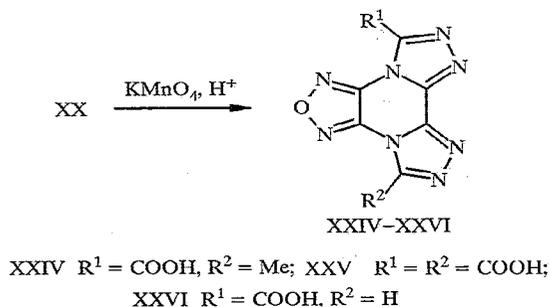
Схема 7



Нитрамид XXI является нестабильным и при перекристаллизации из водного ацетона или нагревании количественно превращается в соответствующий амид XXII. Такая нестойкость нитрамида, по-видимому, является характерной особенностью этого класса триазолов, в частности, по литературным данным, при нитровании 6,7-дифенил-1,2,4-триазоло [4,3-*b*]-1,2,4-триазина основным продуктом реакции является триазолотриазинон XXIII [14].

Окисление диметильного производного XX марганцевокислым калием в кислой среде происходит последовательно с образованием монокарбоновой кислоты XXIV, а затем и дикарбоновой кислоты XXV, часть которой в процессе реакции декарбоксилируется, образуя монокарбоновую кислоту XXVI (метод А) (схема 8).

Схема 8



Дикарбоновая кислота XXV образуется также при конденсации дигидразина II с хлорангидридом трихлоруксусной кислоты (метод Б).

## Характеристика соединений III—XXVI

| Соединение | Брутто-формула  | T <sub>пл.</sub> , °C | ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup> |   | Спектр ПМР, $\delta$ , м. д.   | Выход, % (метоц) |
|------------|---|-----------------------|-------------------------------------|---|--|------------------|
|            |   |                       | фуразан                             | другие группы   |  |                  |
| III        | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>   | 260...265 (разл.)     | 1022                                | 3100; 3400 (NH, OH)   | 4,89 (4H, кв, CH <sub>2</sub> ); 6,07 (2H, т, OH); 8,58 (2H, т, NH)                                  | 92               |
| IV         | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> | 174...175 (разл.)     | 1027                                | 1298; 1600 (NO <sub>2</sub> ); 3350 (NH)                            | 5,62 (4H, с, CH <sub>2</sub> ); 8,95 (2H, с, NH)   | 67               |
| V          | C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> | 94...95               | 1038                                | 1295; 1592 (NO <sub>2</sub> )                                       | 7,11 (4H, с, CH <sub>2</sub> )   | 79               |
| VI         | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> | 110...112             | 1040                                | 1280; 1670 (NO <sub>2</sub> ); 3050 (CH <sub>2</sub> )              | 6,75 (4H, с, CH <sub>2</sub> )   | 82               |
| IX         | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O              | 214...216             | 1000                                | 1620 (C=N)  | 3,12 и 3,30 (12H, с, с, CH <sub>3</sub> ); 8,60 (2H, с, CH)  | 64               |
| X          | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> OS               | >260                  |                                     |   | 11,71 (2H, с, NH)  | 23               |
| XI         | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 175...177             | 995                                 | 1675 (C=N); 3100 (NH)   | 1,16 (3H, м, CH <sub>3</sub> ); 3,56 (2H, кв, CH <sub>2</sub> ); 6,60 (1H, с, CH); 10,44 (2H, с, NH) | 88               |
| XII        | C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | >250                  | 1000                                | 1620 (C=N); 1755; 1780 (C=O); 3480, 3620 (NH)                       | 11,60 (2H, с, NH)  | 61               |
| XIII       | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>   | 150...155             | 1020                                | 1615 (C=N); 1755 (C=O); 3430 (OH)                                   | 5,31 (4H, с, CH <sub>2</sub> ); 7,07 (2H, с, OH)   | 73               |
| XIV        | C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>   | 161...162             | 980                                 | 1287; 1670 (ONO <sub>2</sub> ); 1795 (C=O); 3045 (CH <sub>2</sub> ) | 5,07 (4H, с, CH <sub>2</sub> )   | 86               |
| XVI        | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O              | 260...261             | 965                                 | 1730; 1582 (C=N); 3180, 3340, 3550 (NH)                             | 2,03 и 2,19 (12H, с, с, CH <sub>3</sub> ); 9,8 (2H, с, NH)   | 81               |
| XVIII      | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>10</sub> O             | >200 (разл.)          | 1000                                | 1620 (C=N); 3220, 3325 (NH)   | 2,81 и 2,99 (12H, с, с, CH <sub>3</sub> ); 7,97 (2H, с, CH)  | 92               |
| XIX        | C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O                | >300                  | 1002                                | 1590, 1618 (C=N); 3100 (CH)   | 10,02 (2H, с, CH)  | 100 (А), 76 (Б)  |
| XX         | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O                | 250...257             | 990                                 | 1590, 1610 (C=N)  | 2,89 (3H, с, CH <sub>3</sub> )   | 93               |
| XXI        | C <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub>                 | 140 (разл.)           | 1004                                | 1290 (NO <sub>2</sub> ); 1600 (C=N); 1790 (C=O)                     | —  | 61               |
| XXII       | C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>   | >300                  | 1000                                | 1740 (C=O); 3470, 3530, 3620 (NH)                                   | 12,29 (2H, с, NH)  | 92               |
| XXIV       | C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>   | 218...220             | 1020                                | 1730 (C=O); 3500 (OH)   | 2,80 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 13,10 (1H, с, OH)  | 31               |
| XXV        | C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub>   | 270...280             | 1015                                | 1730 (C=O); 3510 (OH)   | 13,15 (2H, с, OH)  | 18 (А), 23 (Б)   |
| XXVI       | C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>   | 280...282             |                                     | —   | 9,95 (1H, с, CH)   | 28               |

Длина связей ( $d$ ) в молекуле I

| Связь       | $d$ , Å | Связь       | $d$ , Å |
|-------------|---------|-------------|---------|
| N(1)—C(2)   | 1,40(2) | O(4)—N(5)   | 1,37(1) |
| C(2)—N(3)   | 1,37(1) | N(5)—C(6)   | 1,30(2) |
| N(3)—O(4)   | 1,37(1) | C(2)—C(6)   | 1,40(1) |
| O(4)—N(5)   | 1,37(1) | C(6)—N(7)   | 1,38(2) |
| N(1)—C(12)  | 1,36(1) | N(7)—C(8)   | 1,39(1) |
| N(1)—C(15)  | 1,40(1) | N(7)—C(11)  | 1,36(2) |
| C(2)—C(6)   | 1,40(1) | N(10)—C(11) | 1,30(2) |
| C(12)—N(13) | 1,31(2) | C(11)—C(12) | 1,48(1) |
| N(13)—N(14) | 1,39(1) | N(9)—N(10)  | 1,39(2) |
| N(14)—C(15) | 1,40(2) | C(8)—N(9)   | 1,32(2) |
| N(7)—C(8)   | 1,39(1) |             |         |

Таблица 3

Валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле I

| Угол              | $\omega$ , град. | Угол             | $\omega$ , град. |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| N(3)—O(4)—N(5)    | 113,6(8)         | N(1)—C(15)—N(14) | 108,1(8)         |
| C(2)—N(3)—O(4)    | 102,2(9)         | O(4)—N(5)—C(6)   | 103,8(9)         |
| N(1)—C(2)—N(3)    | 128,6(9)         | C(2)—C(6)—N(7)   | 119,5(8)         |
| N(1)—C(2)—C(6)    | 119,7(10)        | C(2)—C(6)—N(5)   | 108,7(10)        |
| N(3)—C(2)—C(6)    | 111,7(10)        | C(6)—N(7)—C(11)  | 122,7(9)         |
| C(12)—N(1)—C(15)  | 103,9(9)         | C(8)—N(7)—C(11)  | 104,6(9)         |
| C(12)—N(1)—C(2)   | 121,4(9)         | N(7)—C(11)—N(10) | 113,2(10)        |
| N(1)—C(12)—N(13)  | 112,7(9)         | N(7)—C(11)—C(12) | 117,7(9)         |
| N(1)—C(12)—C(11)  | 118,9(10)        | C(11)—N(10)—N(9) | 104,2(9)         |
| C(12)—N(13)—N(14) | 104,6(8)         | C(8)—N(9)—N(10)  | 110,5(9)         |
| N(13)—N(14)—C(15) | 110,7(8)         | N(7)—C(8)—N(9)   | 107,6(10)        |

Таблица 4

Координаты неводородных атомов в молекуле I

| Атом  | $x$        | $y$         | $z$        |
|-------|------------|-------------|------------|
| N(1)  | 1,1857(08) | 0,2126(00)  | 0,3538(09) |
| C(2)  | 1,5131(09) | 0,0268(17)  | 0,2675(08) |
| N(3)  | 1,2726(11) | -0,1174(18) | 0,2497(10) |
| O(4)  | 1,1616(12) | -0,2548(15) | 0,1498(09) |
| N(5)  | 0,9772(10) | -0,1929(16) | 0,1070(10) |
| C(6)  | 0,9723(11) | -0,0159(15) | 0,1801(09) |
| N(7)  | 0,8269(11) | 0,1232(17)  | 0,1840(10) |
| C(8)  | 0,6362(12) | 0,1218(16)  | 0,1148(11) |
| N(9)  | 0,5609(13) | 0,2942(17)  | 0,1581(10) |
| N(10) | 0,6972(13) | 0,4129(14)  | 0,2568(10) |
| C(11) | 0,8517(12) | 0,3039(18)  | 0,2686(11) |
| C(12) | 1,0436(14) | 0,3504(16)  | 0,3594(12) |
| N(13) | 1,0991(13) | 0,5104(17)  | 0,4510(11) |
| N(14) | 1,2889(14) | 0,4731(18)  | 0,5104(11) |
| C(15) | 1,3423(15) | 0,3005(18)  | 0,4542(12) |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer 580B в нуйоле, спектры ПМР — в ДМСО-D<sub>6</sub> на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц), внутренний стандарт ТМС, масс-спектры — на спектрометре VS-50AET (70 эВ). Контроль чистоты продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, а также методом ВЭЖХ на хроматографе Du Pont 850 на колонке Zorbax SP (4,6×250 мм). Дериватограммы сняты на дериватографе OD-102 MOM (Венгрия). Скорость нагрева 5 град./мин, навеска 50...80 мг. Элементный анализ на С, Н, N, S проводили на приборе Carlo-Erba.

**Рентгеноструктурное исследование.** Монокристаллы XIX состава C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O моноклинные:  $a = 7,204(4)$ ,  $b = 6,419(2)$ ,  $c = 8,562(3)$  Å,  $\beta = 100,94(4)^\circ$ ,  $V = 388,7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $M = 202,15$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,73$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sub>1</sub>,  $Z = 2$ . Интенсивности 673 независимых отражений измерены на дифрактометре Syntex P2<sub>1</sub> ( $\theta/2\theta$ -сканирование, CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $2\theta_{\text{max}} = 150^\circ$ ). В расчетах использовано 613 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Структура расфигурована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении до  $R = 0,088$ . Длины связей, валентные углы и координаты атомов приведены в табл. 1—3.

**5,6-Ди(оксиметиламино)фуразано[3,4-*b*]пиазирин (III).** Перемешивают 7,60 г (0,05 моль) 5,6-диаминофуразано[3,4-*b*]пиазина I [6] в смеси 5 мл воды и 20 мл 37% формалина 1 сутки. Отфильтровывают осадок и промывают его водой (3×20 мл). После сушки над пятиокисью фосфора получают бесцветные кристаллы соединения III, мало растворимого в органических растворителях. Найдено, %: С 33,55; Н 3,56; N 40,03. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 33,96; Н 3,77; N 39,62.

По этой методике получают также диметиловое производное XIII.

**5,6-Ди(тринитроэтиламино)фуразано[3,4-*b*]пиазирин (IV).** Перемешивают при комнатной температуре 4,24 г (0,02 моль) 5,6-ди(оксиметиламино)фуразано[3,4-*b*]пиазина III и 30 мл 20% водного раствора (0,05 моль) нитроформа 1 сутки. Отфильтровывают осадок и промывают его водой (3×10 мл). Желтые кристаллы продукта перекристаллизуют из диоксана и сушат над гидроокисью калия. Найдено, %: С 20,52; Н 1,42; N 34,72. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>13</sub>. Вычислено, %: С 20,08; Н 1,25; N 35,15.

**N,N'-Ди(тринитроэтил)-5,6-ди(нитрамино)фуразано[3,4-*b*]пиазирин (V).** К нитросмеси, состоящей из 40 мл уксусного ангидрида и 20 мл безводной азотной кислоты, при 10°C в течение 5 мин присыпают 4,78 г (0,01 моль) 5,6-ди(тринитроэтиламино)фуразано[3,4-*b*]пиазина (IV). Выдерживают 2 ч при температуре 15...20°C. Затем нитромассу выливают на 200 г льда с водой, отфильтровывают осадок и промывают его водой (3×30 мл). Кристаллы сушат и очищают на хроматографической колонке (SiO<sub>2</sub>, элюент — хлористый метилен). Найдено, %: С 17,25; Н 0,82; N 33,98. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>14</sub>O<sub>17</sub>. Вычислено, %: С 16,90; Н 0,70; N 34,51. Температура начала интенсивного разложения ( $T_{\text{нир}}$ ) = 146°C.

**N,N'-Ди(нитроксиметил)-5,6-ди(нитрамино)фуразано[3,4-*b*]пиазирин (VI).** К нитросмеси, состоящей из 60 мл уксусного ангидрида и 30 мл безводной азотной кислоты, при 10...12°C в течение 5 мин присыпают 10,6 г аминспирта III. Перемешивают 2 ч при 15...20°C. Нитромассу выливают на лед с водой, отфильтровывают осадок и промывают его водой. Сырой продукт перекристаллизуют из водного ацетона. Найдено, %: С 18,42; Н 1,15; N 35,37. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>11</sub>. Вычислено, %: С 18,37; Н 1,02; N 35,71.  $T_{\text{нир}} = 106^\circ\text{C}$ . В этих условиях получают также нитроксиметилпроизводное XIV.

**5,6-Ди(N,N'-диметиламинометиленамино)фуразано[3,4-*b*]пиазирин (IX).** Суспензию 0,76 г (0,005 моль) диамина I в 4 мл диэтилацетата диметилформамида перемешивают 2 ч. Осадок отфильтровывают и промывают 10 мл воды. Продукт перекристаллизуют из этанола. Найдено, %: С 43,41; Н 5,24; N 43,02. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>8</sub>O. Вычислено, %: С 42,75; Н 5,34; N 42,75.

**4,8-Дигидро-1,2,5-гиадиазоло[3,4-*b*]1,2,5-оксадиазоло[3,4-*e*]пиазирин (X).** К суспензии 1,52 г (0,01 моль) диамина I в 20 мл диметилформамида добавляют 2,4 мл (0,03 моль) однохлористой серы. Смесь нагревают 10 мин при 70°C, охлаждают и выливают на 50 г льда. Продукт экстрагируют этилацетатом и очищают на хроматографической колонке (SiO<sub>2</sub>, элюент — этилацетат). Найдено, %: С 26,02; Н 1,05; N 45,84; S 17,61. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>OS. Вычислено, %: С 26,37; Н 1,11; N 46,13; S 17,16.

**6-Этокси-5,6-дигидрофуразано[3,4-*b*]имидазо[4,5-*e*]пиазирин (XI).** Суспензию 4,5 г (0,03 моль) диамина I в 20 мл ортомуравьиного эфира и 0,2 мл эфира трихлористого бора нагревают в течение 20 мин с отгонкой летучей фракции ( $T_{\text{кип}} 65...70^\circ\text{C}$ ). Реакционную смесь

охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Продукт перекристаллизовывают из этанола. Найдено, %: С 40,31; Н 3,75; N 40,03.  $C_7H_8N_6O_2$ . Вычислено, %: С 40,38; Н 3,85; N 40,38.

**5,6-Дигидрофуразано[3,4-*b*]имидазо[4,5-*e*]пиазин-6 (XII).** Раствор 2,3 г (0,011 моль) этоксипроизводного XI в 100 мл ацетона и 20 г двуокиси марганца перемешивают 6 ч при комнатной температуре. Раствор отфильтровывают, осадок промывают 30 мл ацетона. Ацетон отгоняют и твердый остаток перекристаллизовывают из воды. Масс-спектр,  $m/z$ : 178 ( $M^+$ ), 148 ( $M-NO$ ). Найдено, %: С 33,44; Н 1,28; N 46,80.  $C_5H_2N_6O_2$ . Вычислено, %: С 33,70; Н 1,12; N 47,19.

**5,6-Ди(диметилметиленгидразино)фуразано[3,4-*b*]пиазин (XVI).** Кипятят 5 мин 1,0 г (0,005 моль) гидразинопроизводного II в растворе 20 мл ацетона и 100 мл воды. После охлаждения отфильтровывают осадок и промывают водой. Масс-спектр,  $m/z$ : 262 ( $M^+$ ), 247 ( $M-CH_3$ ), 206 [ $M-N=C(CH_3)_2$ ]. Найдено, %: С 46,03; Н 5,58; N 42,58.  $C_{10}H_{14}N_8O$ . Вычислено, %: С 45,80; Н 5,34; N 42,75.

**5,6-Ди(N,N-диметиламинометиленгидразино)фуразано[3,4-*b*]пиазин (XVIII).** К суспензии 0,91 г (0,05 моль) гидразинопроизводного в 40 мл этанола приливают 3,46 г (0,013 моль) диэтилацетата N,N-диметилформамида. Через 20 мин отфильтровывают осадок и промывают его этанолом. Перекристаллизовывают из этанола и сушат при комнатной температуре. Найдено, %: С 41,57; Н 5,76; N 49,40.  $C_{10}H_{14}N_{10}O$ . Вычислено, %: С 41,10; Н 5,48; N 49,95.

**1,2,4-Триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин (XIX).** А. 0,29 г (0,001 моль) амидразона XVIII кипятят 30 мин в 20 мл 5% соляной кислоты. Охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают водой.

Б. Кипятят 1 ч с обратным холодильником смесь 1,82 г (0,01 моль) гидразинопроизводного II, 13 мл 85% муравьиной кислоты и 3 капли эфира трехфтористого бора. Охлаждают и фильтруют смесь. К фильтрату добавляют 25 мл воды, нагревают до растворения образовавшегося осадка и медленно охлаждают. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат над щелочью. Масс-спектр,  $m/z$ : 202 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 35,71; Н 0,90; N 55,14.  $C_6H_2N_8O$ . Вычислено, %: С 35,64; Н 0,99; N 55,45.

**4,9-Диметил-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин (XX).** Кипятят 1 ч с обратным холодильником смесь 0,546 г (0,0033 моль) гидразинопроизводного, 4 мл ледяной уксусной кислоты, 4 мл уксусного ангидрида и 2 капли эфира трехфтористого бора. Добавляют 5 мл воды и медленно охлаждают. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат над щелочью. Найдено, %: С 42,10; Н 2,46; N 48,18.  $C_8H_6N_8O$ . Вычислено, %: С 41,74; Н 2,61; N 48,69.

**4,9-Диоксо-5,8-динитро-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин (XXI).** К нитросмеси, состоящей из 6,5 мл трифторуксусного ангидрида и 3 мл безводной азотной кислоты, при 0 °С добавляют 0,2 г (0,001 моль) тетрациклического производного XIX и выдерживают 4 ч при 20 °С. Отфильтровывают осадок, промывают водой и сушат над пятиокисью фосфора. Найдено, %: С 22,75; N 43,24.  $C_6N_{10}O_7$ . Вычислено, %: С 22,22; N 43,21.

**4,9-Диоксо-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин (XXII).** Нагревают 0,33 г (0,001 моль) нитрамида XXI в 10 мл ацетона до кипения и добавляют 2 мл воды. После охлаждения отфильтровывают осадок, промывают водой (2×5 мл) и сушат. Найдено, %: С 30,35; Н 0,93; N 47,44.  $C_6H_2N_8O_3$ . Вычислено, %: С 30,78; Н 0,86; N 47,86.

**4-Метил-9-карбоксо-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин (XXIV).** Раствор 4,52 г (0,02 моль) диметильного производного XX, 25 г марганцевокислого калия и 5 мл концентрированной серной кислоты в 50 мл воды нагревают при 80...85 °С в течение 4 ч. Раствор обесцвечивают добавлением щавелевой кислоты, фильтруют и продукт извлекают из осадка ацетоном. Ацетоновый раствор упаривают; продукт перекристаллизовывают из воды. Найдено, %: С 36,6; Н 1,7; N 42,9.  $C_8H_4N_8O_3$ . Вычислено, %: С 36,9; Н 1,6; N 43,1.

**4,9-Дикарбоксо-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин дигидрат (XXV).** А. Дикарбоновую кислоту XXV получают аналогично монокарбоновой кислоте XXIV при увеличении продолжительности реакции до 8 ч.

Б. Кипятят 1 ч с обратным холодильником 1,82 г (0,01 моль) дигидразинопроизводного II в 5,5 мл (0,05 моль) трихлорацетилхлорида. После охлаждения массу выливают на лед, отфильтровывают и продукт извлекают из осадка горячим ацетоном. Ацетоновый раствор упаривают и продукт перекристаллизовывают из воды. Найдено, %: С 29,07; Н 1,71; N 33,92.  $C_8H_2N_8O_5 \cdot 2H_2O$ . Вычислено, %: С 29,45; Н 1,84; N 34,35.

**4-Карбоксо-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазин (XXVI).** Карбоновую кислоту XXVI получают аналогично монокарбоновой кислоте XXIV при увеличении продолжительности реакции до 14 ч. Найдено, %: С 33,8; Н 0,9; N 45,3.  $C_7H_2N_8O_3$ . Вычислено, %: С 34,2; Н 0,8; N 45,5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1259.
2. Старченков И. Б. // Дис. канд. хим. наук. — Рига, 1989.
3. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 717.
4. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 2. — С. 250.
5. Андрианов В. Г., Старченков И. Б., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1120.
6. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1997. — № 10. — С. 1402.
7. Старченков И. Б., Андрианов В. Г. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1561.
8. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1565.
9. Еремеев А. В., Старченков И. Б., Андрианов В. Г. 4,8-Дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пирозин — новая гетероциклическая система: А. с. 320130 СССР. — 1986.
10. Еремеев А. В., Старченков И. Б., Андрианов В. Г. Способ получения 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразина: А.с. 288455 СССР. — 1987.
11. Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Еремеев А. В. Фуразано[3,4-*b*]-1,2,3-триазоло[4,5-*e*]-пиразин-6-*N*-оксид и способ его получения: А. с. 294686 СССР. — 1988.
12. Старченков И. Б., Германе С. В., Андрианов В. Г., Еремеев А. В. 5,6-Диметиламинофуразано[3,4-*b*]пирозин — новый психотропный препарат ноотропного действия: А. с. 4540381 СССР. — 1991.
13. Островская А. В., Вигалок И. В., Светляков Н. В. Бутанализированная аминокфуразанил-формальдегидная смола как пленкообразующее вещество: А. с. 771117 СССР. — 1977.
14. Gray E. I., Stevens M. F. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1976. — P. 1492.

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

Поступило в редакцию 13.05.98