

Л. В. Батог, В. Ю. Рожков, Ю. А. Стреленко,  
О. В. Лебедев, Л. И. Хмельницкий

## СИНТЕЗ (1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ-1)ФУРАЗАНОВ

### 2\*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗИДОФУРАЗАНОВ С МОРФОЛИНОНИТРОЭТИЛЕНОМ

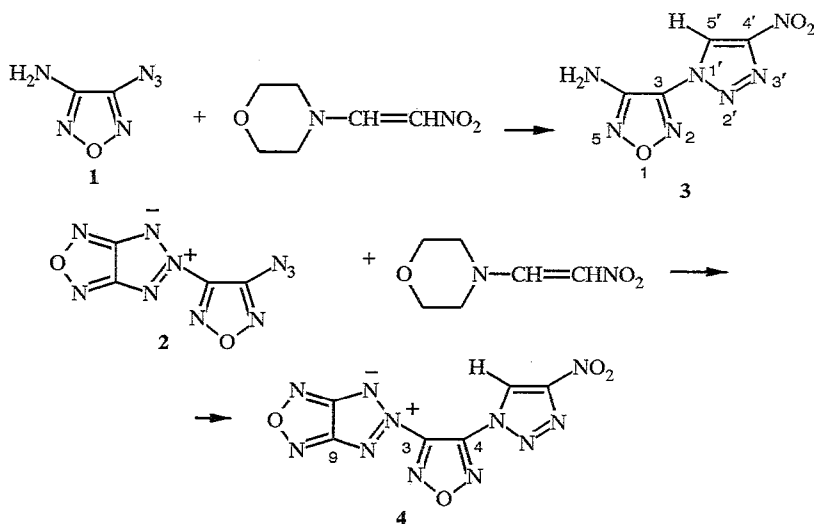
Изучено 1,3-диполярное циклоприсоединение азидофурананов к морфолинонитроэтилену и синтезированы 1,2,3-триазолы с фуразановым циклом в положении 1 и группой NO<sub>2</sub> в положении 4.

Ключевые слова: 3-азидо-4-аминофуразан, 5-(4-азидо-1,2,5-оксадиазолил)-5Н-1,2,3-триазоло[4,5-с]-1,2,5-оксадиазол, морфолинонитроэтилен, 4-*R*-3-(4-нитро-1,2,3-триазолил-1)фуразан, 1,3-циклоприсоединение.

Недавно [1] мы сообщили о взаимодействии 3-азидо-4-аминофуразана (1) и 5-(4-азидо-1,2,5-оксадиазолил)-5Н-1,2,3-триазоло[4,5-с]-1,2,5-оксадиазола (2) с замещенными ацетиленами, в результате которого были впервые получены 1,2,3-триазолы с фуразановым циклом при атоме 1-N и разнообразными заместителями (AlkOH, Ph, CH<sub>2</sub>Cl, COOH, COOR) в положении 5.

В настоящей работе с целью получения подобных структур, содержащих в триазольном цикле группу NO<sub>2</sub>, исследовано циклоприсоединение азидофурананов 1 и 2 к морфолинонитроэтилену. В литературе имеются немногочисленные сведения [2, 3] об использовании последнего для формирования 1,2,3-триазолов.

В результате взаимодействия соединений 1 и 2 с морфолинонитроэтиленом нами были получены с высокими выходами соответствующие 1,2,3-триазолы 3 и 4. Следует отметить, что для осуществления циклоприсоединения азида 2 реакцию проводили в присутствии ортомуравьиного эфира для удаления из сферы реакции морфолина, так как в противном случае происходит разложение исходного азида.



\* Сообщение 1 см. [1].

В случае азида I рассматриваемая конденсация была изучена более подробно в различных растворителях — толуоле, бензоле, этаноле, бутаноле, четыреххлористом углероде, нитрометане. Показано, что его взаимодействие с морфолинонитроэтиленом протекает довольно медленно в кипящем растворителе и сильно зависит от природы последнего. Наиболее подходящим оказался толуол, в котором после кипячения реагентов в течение 70 ч 3 было получено с выходом 87%. Наряду с этим основным продуктом образуется несколько побочных веществ (по данным ТСХ), которые являются, по-видимому, результатом неустойчивости исходных соединений (они были зафиксированы с помощью ТСХ в контрольных опытах после длительного раздельного кипячения азида I и морфолинонитроэтилена).

При выделении и очистке триазолилфуразана 3 выяснилось, что это соединение способно образовывать в кристаллическом состоянии две взаимопревращающиеся формы, имеющие разные ИК спектры (особенно в области  $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ) и температуры плавления. Мы уже сообщали о подобных особенностях 4-амино-3-(4-оксиметил-1,2,3-триазолил)фуразана [1]. Как и в работе [1], более низкоплавкая форма соединения 3 (т. пл.  $188\text{--}189^\circ\text{C}$ ) условно обозначена как  $\alpha$ , а более высокоплавкая (т. пл.  $194\text{--}195^\circ\text{C}$ ) — как  $\beta$ . В зависимости от природы растворителя, а также других факторов (например, температуры) может образовываться как смесь этих форм, так и каждая из них в отдельности без примеси другой. Так, толуол и метанол способствуют образованию формы  $\beta$ , а вода —  $\alpha$ .

Причиной существования двух форм соединения 3 является, по-видимому, как и предполагалось [1], образование в них разного типа водородных связей.

Взаимодействие азида 2 с морфолинонитроэтиленом в присутствии ортомуравьиного эфира, в отличие от рассмотренной выше реакции, протекает достаточно быстро. Уже через 30 мин кипячения реагентов в бензоле с выходом 71% был получен продукт циклоприсоединения 4.

Строение синтезированных триазолилфуразанов 3 и 4 установлено на основании совокупности данных элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  и масс-спектров. Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  соединения были получены с помощью импульсной последовательности INEPT [4] (см. табл.).

Данные спектра ЯМР  $^{15}\text{N}$  соединения 3\*

Атом азота	N(2)	N(5)	N(1')	N(2')	NH <sub>2</sub>
Химический сдвиг, $\delta$ , м. д.	-21.5	-9.8	-145,8	-32.3	-337.0
n	4	3	2	3	1
$J^{\text{H}}$ , Гц	0.5	2.5	4,2	1.2	88.6

\* Сигналы атома N(3') и азота группы NO<sub>2</sub> не наблюдаются.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты с КВг на спектрометре UR-20. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 на частотах 300; 75.5; 21.7 и 30.4 МГц соответственно, химические сдвиги сигналов  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  измеряли относительно внешнего стандарта — MeNO<sub>2</sub>, сигналов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  — относительно растворителя. Масс-спектры снимали на спектрометре Varian MAT CN-6. Контроль с помощью ТСХ осуществляли на силуфоле марки UV-254.

3-Азида-4-аминофуразан (1) и 5-(4-азидо-1,2,5-оксадиазолил)-5Н-1,2,3-триазоло[4,5-с]-1,2,5-оксадиазол (2) синтезированы по известным методикам (см. работы [5] и [1] соответственно). Морфолинонитроэтилен получен на основе работ [6, 7].

4-Амино-3-(4-нитро-1,2,3-триазолил-1)фуразан (3). Раствор 1 г (6.3 моль) морфолинонитроэтилена и 0.88 г (7 моль) азида 2 в 30 мл толуола кипятят 70 ч. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают под вакуумом. К остатку добавляют 40 мл 0.1 н. раствора HCl; через 12 ч кислоту сливают, остаток промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе. Получают 1.08 г (87%) соединения 3 в  $\alpha$ -форме.  $R_f$  0.82 (PhH-EtOAc, 2 : 1). Т. пл. 188—189 °С (PhH). ИК спектр: 3475, 3430, 3350, 3340 (NH<sub>2</sub>), 3155 (C—H), 3090, 1645, 1595, 1560, 1525, 1460, 1430, 1395, 1375, 1325, 1285, 1215, 1195, 1185, 1065, 1050, 1040, 1000, 980, 875, 860, 830, 760, 735 см<sup>-1</sup>. После кипячения в MeOH продукта получают его  $\beta$ -форму. Т. пл. 194—195 °С. ИК спектр: 3450, 3345 (NH<sub>2</sub>), 3155 (CH), 1650, 1595, 1580, 1570, 1560, 1535, 1460, 1430, 1395, 1370, 1325, 1280, 1220, 1195, 1060, 1040, 985, 875, 840, 760 см<sup>-1</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-d<sub>6</sub>): 9.70 (1H, с, CH); 6.30 м. д. (2H, с, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>): 153.48 (C<sub>(4)</sub>); 151.88 (C<sub>(7)</sub>); 142.67 (C<sub>(6)</sub>); 125.59 м. д. (C<sub>(5)</sub>),  $J_{C-H}$  = 212.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (DMCO-d<sub>6</sub>): -27.2 ( $\Delta\nu_{1/2}$  400 Гц) (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 197 (100) [M]<sup>+</sup>, 152 (9), 149 (15), 140 (17), 119 (14), 111 (98), 84 (10), 69 (68). Найдено, %: C 24.74; H 1.58; N 49.65. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 24.37; H 1.53; N 49.74.

5-[4-(4-Нитро-1,2,3-триазолил-1)фуразанил-3]-5Н-1,2,3-триазоло[4,5-с] фуразан (4). Раствор 1.1 г (5 ммоль) азида 2 и 0.95 г (6 ммоль) морфолинонитроэтилена в 30 мл смеси бензола и ортомуравьиного эфира (1 : 1, по объему) кипятят 30 мин. Затем реакционную смесь упаривают досуха, твердый остаток растворяют в небольшом количестве бензола и хроматографируют на колонке (3 × 10 см) с силикагелем (40—100 мкм), элюент бензол. Получают 0,8 г (71%) соединения 4.  $R_f$  0.11 (бензол). Т. пл. 193—194 °С (с разл.) (MeOH). ИК спектр: 3145 (CH), 1600, 1590, 1560, 1500, 1440, 1410, 1400, 1380, 1320, 1300, 1280, 1255, 1210, 1180, 1130, 1050, 1040, 990, 950, 900, 870, 850, 825, 790, 760 см<sup>-1</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-d<sub>6</sub>): 9.85 м. д. (CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>): 166.63 (C<sub>(8)</sub>); 154.42 (C<sub>(4)</sub>); 149.76; 115.93; 128.18 м. д. (CH). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (ацетон-d<sub>6</sub>): -28.89 (NO<sub>2</sub>); -101.24; -155.54 м. д. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 246 (100) [M - N<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 216 (35) [M - N<sub>2</sub>OH - NO]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 24.86; H 0.38; N 52.84. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>11</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 24.75; H 0.35; N 52.92.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. В. Батог, Л. С. Константинова, В. Ю. Рожков, Ю. А. Стреленко, О. В. Лебедев, Л. И. Хмельницкий, ХГС, № 1, 100 (2000).
2. D. Pocar, S. Maiorana, P. Dalla Croce, *Gazz. chim. ital.*, **98**, 949 (1968).
3. S. Maiorana, D. Pocar, P. Dalla Croce, *Tetrah. Lett.*, **48**, 6043 (1966).
4. E. A. Morris, R. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 760 (1979).
5. О. А. Ракигин, О. А. Залесова, А. С. Куликов, Н. Н. Махова, Т. И. Годовикова, Л. И. Хмельницкий, *Изв. РАН. Сер. хим.*, № 11, 1949 (1993).
6. *Синтезы органических препаратов*, Сб. 4, ИЛ, Москва, 1953, 596.
7. D. Hurd, L. T. Sherwood, *J. Org. Chem.*, **13**, 471 (1948).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: mnp@org.ios.ac.ru

Поступило в редакцию 15.09.98  
После переработки 20.01.99