

Прогресс в химии фуразано[3,4-*b*]пиразинов и их аналогов

А.Б.Шереметев, И.Л.Юдин

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328

Рассмотрены и систематизированы данные по методам получения, реакционной способности и практическому применению фуразанов, конденсированных с шестичленными гетероциклами с двумя гетероатомами в положениях 1 и 4.

Библиография — 89 ссылок.

Оглавление

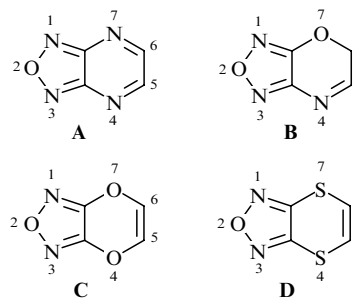
I. Введение	93
II. Производные фуразано[3,4- <i>b</i>]пиразина	94
III. Производные фуразано[3,4- <i>b</i>][1,4]оксазина	105
IV. Производные фуразано[3,4- <i>b</i>][1,4]диоксина	105
V. Производные фуразано[3,4- <i>b</i>][1,4]дитиина	105

I. Введение

Первая публикация, посвященная синтезу соединений ряда фуразанопиразина, появилась в 1969 г.¹ Однако бурное развитие этой области химии началось лишь в середине 1980-х годов, когда нитропроизводные фуразанопиразина были предложены в качестве взрывчатых веществ. Хорошие эксплуатационные характеристики привлекли внимание специалистов и стимулировали всестороннее изучение различных производных этого класса соединений. В результате систематических исследований энергоемких материалов, сконструированных на основе фуразанопиразина, создан целый ряд перспективных компонентов взрывчатых веществ и ракетных топлив. Необходимо отметить, что в процессе этих исследований были накоплены обширные сведения по химии и реакционной способности фуразанопиразинов, стали доступными их полифункциональные производные. Все это способствовало изучению других свойств фуразанопиразинов, в частности, биологической активности, фоточувствительности и др. Аналоги фуразанопиразина, в которых один или оба пиразиновых атома азота заменены атомами кислорода или серы, вероятно, могут быть перспективны в качестве лекарственных препаратов. Однако методы их синтеза изучены мало. Отсутствие эффективных способов

получения таких соединений препятствует исследованию их свойств.

В настоящее время известно четыре типа структур, в которых фуразановый (1,2,5-оксадиазольный) цикл аннелирован к шестичленному циклу, включающему два гетероатома в положениях 1 и 4. К ним относятся производные фуразано[3,4-*b*]пиразина (**A**), фуразано[3,4-*b*][1,4]оксазина (**B**), фуразано[3,4-*b*][1,4]диоксина (**C**) и фуразано[3,4-*b*][1,4]дитиина (**D**).



Наличие цепочки из трех гетероатомов в структуре фуразана обуславливает значительный электроноакцепторный характер этого гетероцикла. При этом степень фиксации связей в гетеродиеновом фрагменте фуразана крайне велика, поэтому его производные не склонны к аннулярно-групповой таутомерии. Эти характерные особенности фуразанового цикла определяют реакционную способность всех его производных.^{2–5}

В настоящем обзоре мы попытались обобщить все имеющиеся на сегодняшний день сведения по синтезу, свойствам и применению фуразанопиразинов и их аналогов. Обзор ориентирован главным образом на химиков-органиков и призван стимулировать дальнейшее развитие исследований в этой области.

А.Б.Шереметев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений ИОХ РАН. Телефон: (095)938 – 3651, e-mail: sab@ioc.ac.ru

И.Л.Юдин. Младший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)938 – 3651.

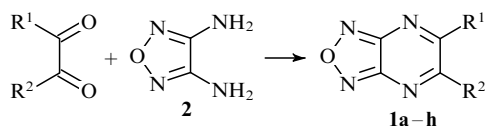
Область научных интересов авторов: химия полиазотистых соединений, включающих фрагменты со связью N–O; исследование закономерностей структура – свойство.

Дата поступления 4 октября 2002 г.

II. Производные фуразано[3,4-*b*]пиразина

1. Синтез

Построение системы фуразанопиразина может быть осуществлено исходя из фуразановых или пиразиновых производных. Наиболее известным методом синтеза аннелированных пиразинов является конденсация α -дикетонильных соединений с ароматическими и гетероциклическими *o*-диаминами. Для получения фуразанопиразинов типа **1** эту реакцию впервые применили в 1969 г.¹ В качестве диамина был использован 3,4-диаминофуразан (**2**).



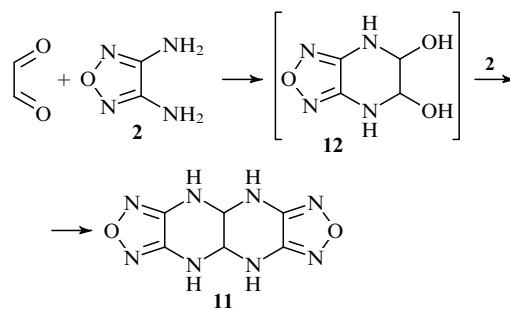
Соединение 1	R ¹	R ²	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
a	Ph	Ph	AcOH, 110°C	35	1
	Ph	Ph	BF ₃ ·OEt ₂ , 130°C, 10 мин	84	6
b	Me	Me	AcOH, 50°C	51	7
c	Ph	H	AcOH, EtOH (1:3), Δ, 2 ч	92	6
	Ph	H	AcOH, EtOH (1:1), Δ, 1 ч	68	8
d	Ph	H	AcOH, Δ, 2.5 ч	53	9
	4-ClC ₆ H ₄	H	AcOH, EtOH (1:1), Δ, 1 ч	69	8
e	4-BrC ₆ H ₄	H	AcOH, EtOH (1:1), Δ, 1 ч	73	8
f	4-MeOC ₆ H ₄	H	AcOH, EtOH (1:1), Δ, 1 ч	65	8
g	4-O ₂ NC ₆ H ₄	H	AcOH, EtOH (1:1), Δ, 1 ч	78	8
	Ph	Me	AcOH, EtOH (1:3), Δ, 2 ч	79	6

Нуклеофильность аминогрупп в соединении **2** существенно ниже, чем в ароматических *o*-диаминах (например, в *o*-фенилендиаминах), вследствие чего необходимо применять более жесткие условия реакции. Впоследствии этот метод и его различные модификации стали использовать в синтезе производных фуразано[3,4-*b*]пиразина **1a–h**.^{6–9}

Реакцию проводят при нагревании реагентов в уксусной кислоте или ее смеси с этанолом. Описано получение производного **1a** сплавлением бензила с диамином **2** в присутствии эфира трехфтористого бора.⁶ В этих условиях уже через 10 мин целевой продукт был получен с выходом 84%. Однако этот единственный пример использования кислоты Льюиса для промотирования данной реакции не позволяет судить о возможности распространения такого приема на другие объекты.

Циклические α -дикетоны в сходных условиях дают с диамином **2** полициклические производные **3–10** (табл. 1).^{1, 8, 10, 11}

Глиоксаль взаимодействует с диамином **2** в воде в присутствии соляной кислоты при 60°C, давая тетрацикл **11** с количественным выходом.^{12–17} Реакция идет через промежуточное образование дигидроксипроизводного **12**.



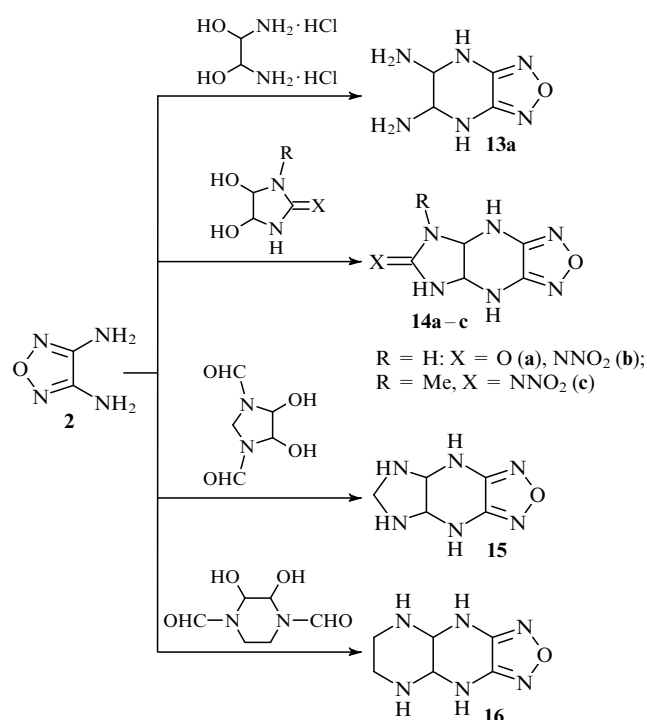
Если предварительно получить аддукты глиоксаля с NH₄Cl или слабоосновными аминами, их можно использо-

Таблица 1. Условия и выходы продуктов реакции циклических α -дикетонов с диамином **2**.

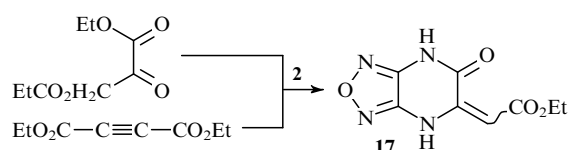
α -Дикетон	Условия реакции с диамином 2	Продукт	Выход, %	Ссылки
	AcOH, ^a EtOH, Δ, 1 ч		45	8
	AcOH, ^a EtOH, Δ, 1 ч		39	8
	AcOH, Δ		60	1
	AcOH, Δ		80	1
	EtOH, Δ, 10 мин		86 83	8 11
	AcOH, ^a EtOH, Δ, 6 ч		46	10
	AcOH, ^a EtOH, Δ, 4 ч		19	10
	AcOH, ^a EtOH, Δ, 4 ч		33	10

^a AcOH : EtOH = 1 : 1.

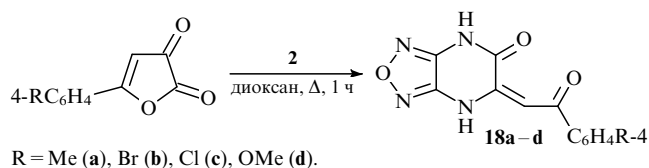
вать в реакции с диамином **2** в присутствии кислот. Этот прием применяли для синтеза частично гидрированных фуразанопиразинов **13–16**,^{16, 18, 19} однако выходы продуктов реакции редко превышали 60%. Соединение **14b** было получено с выходом 55% также при конденсации дигидроксипроизводного **12** с нитрогуанидином.¹⁹



Нагревание щавелевоуксусного эфира с диамином **2** при 140–150°C в течение 1 ч приводит к смеси *Z,E*-изомеров этоксикарбонилметиленпиразинона **17** с выходом 54%.²⁰ При проведении этой конденсации в кипящей уксусной кислоте выход увеличивается до 85%.²¹ Пиразинон **17** синтезирован также при кипячении амина **2** с диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (AcOH , EtOH , 45 мин, выход 74%).⁸

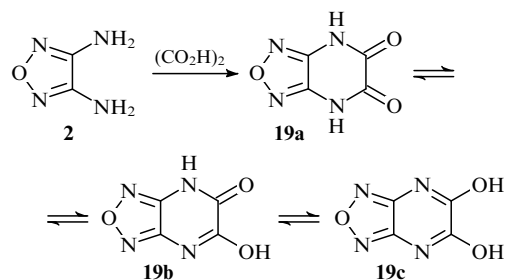


Циклические α -кетозэфиры — 2,3-дигидрофуран-2,3-дионы — конденсируются с диамином **2** в кипящем диоксане, давая пиразионы **18a–d**. Характер заместителя в фенильном кольце исходного фурандиона практически не сказывается на выходах продуктов реакций, которые составляют 60–75%.^{22, 23}

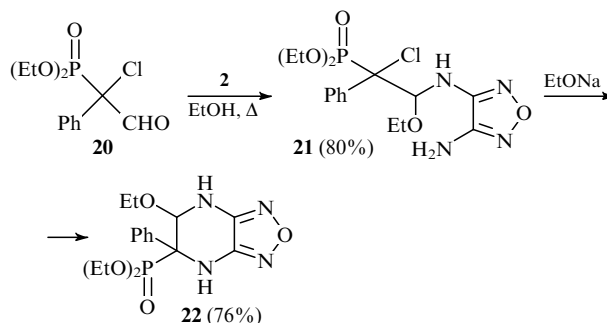


В отличие от α -кетокислот, которые используют для получения гидрированных фуразанопиразинов (фуразано-пиперазинов) в виде эфиров, щавелевая кислота сама спо-

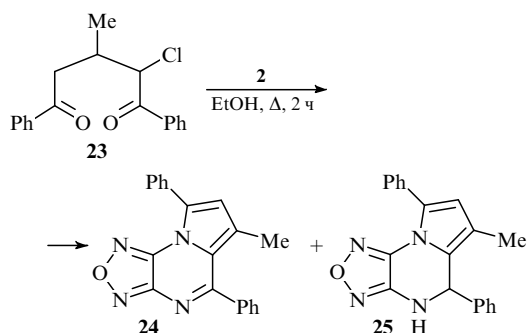
собна реагировать с диамином **2** при кипячении в разбавленной соляной кислоте. Образующийся с выходом 30% продукт реакции существует как равновесная смесь таутомеров **19a–c**.¹



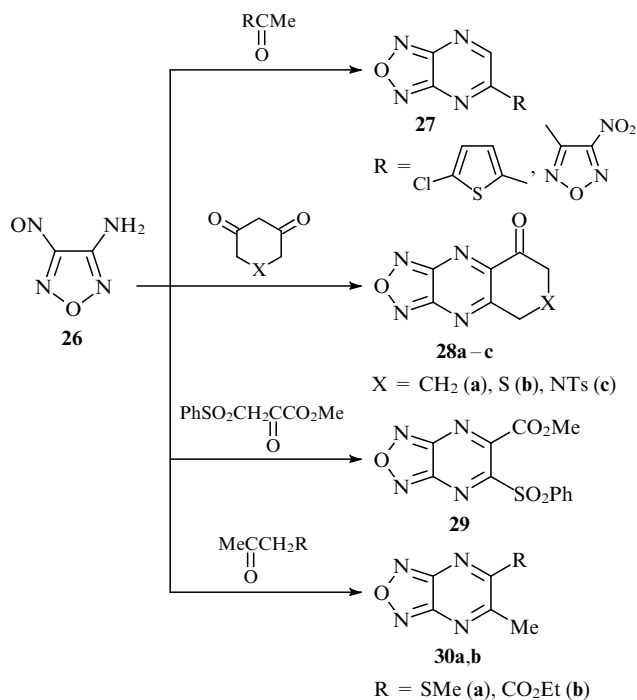
Взаимодействие фосфорилзамещенного хлоральдегида **20** с диамином **2** приводит к полуаминалу **21**, обработка которого этилатом натрия сопровождается циклоконденсацией с образованием *S*-фосфорилированного производного фуразанопиразина **22**.²⁴



При конденсации амина **2** с хлорзамещенным 1,5-дикетоном **23** образуется смесь трицикла **24** (75%) и его дигидропроизводного **25** (15%). Соединение **25** легко ароматизуется при действии MnO_2 ; выход продукта реакции **24** составляет 60%.²⁵

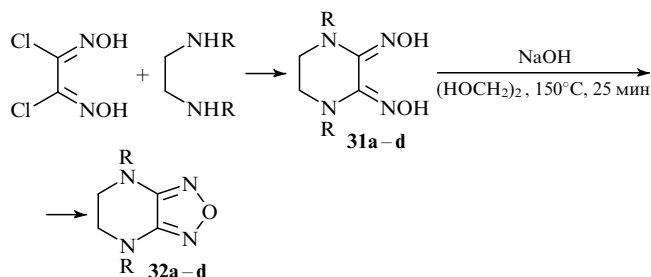


Еще одним производным фуразана, пригодным для конструирования фуразанопиразинов, является 3-амино-4-нитрофуразан (**26**).²⁶ В качестве второго компонента используют карбонильные соединения, содержащие активную метиленовую группу, которые более доступны, чем α -дикарбонильные.²⁷ Реакция осуществляется в одном реакторе путем изменения pH среды от щелочной (NEt_3 , Na_2CO_3) до кислой (AcOH). Выходы фуразано[3,4-*b*]пиразинов **27–30** составляют 50–90%. Попытки ввести в конденсацию соединения с активной метиленовой группой, но не содержащие кетонной функции, такие как малонитрил, циануксусный эфир, нитроацетонитрил, не приводили к формированию пиразинового цикла.



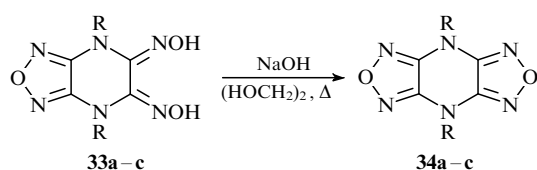
Фуразанопиразины могут быть получены также на базе пиразиновых предшественников, к которым аннелируют фуразановый цикл. Ключевыми соединениями для этого метода являются разнообразные 2,3-ди(гидроксиимино)пиперазины, которые обычно получают при взаимодействии дихлорглюксима с 1,2-диаминными (алифатическими,^{15, 28, 29} ароматическими^{30–32} или гетероциклическими^{33–35}).

Циклизация дигидроксииминного фрагмента может осуществляться либо под действием дегидратирующих агентов с образованием соответствующих фуразанов, либо под действием окислителей, приводя к *N*-оксидам фуразанов (фуроксанам). Так, нагревание смеси эквимольных количеств диоксимов **31a–d** с NaOH в этиленгликоле дает соответствующие фуразанопиперазины **32a–d**.^{15, 29}



$\text{R} = \text{H}$ (**a**, 50%), Me (**b**, 52%), Pr^i (**c**, 60%), Bu^t (**d**, 75%).

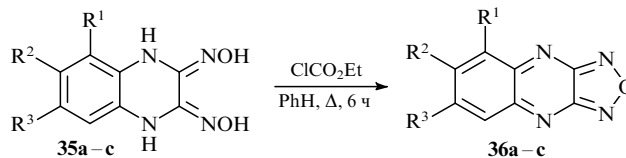
При обработке гидроксидом натрия диоксимов **33a–c** происходит замыкание второго фуразанового цикла, и образуются дифуразанопиперазины **34a–c**. При этом незамещенный дифуразанопиперазин **34a** получается с выходом ~80% при нагревании диоксима **33a** в водной щелочи.^{35–37} Продолжительная обработка гидроксидом натрия в этиленгли-



$\text{R} = \text{H}$ (**a**), Bn (**b**), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**c**).

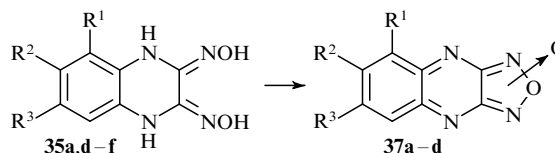
коле диоксимов **33b,c**, имеющих заместитель при атомах азота пиперазинового цикла, приводит к трициклическим продуктам **34b,c**.^{33, 34}

Дегидратация диоксимов хиноксалинового ряда **35a–c** может быть осуществлена при обработке этилхлорформиа-том в кипящем бензоле. При этом одновременно с дегидратацией проходит ароматизация пиперазинового цикла. Выходы фуразанохиноксалинов **36a–c** не превышают 50%.³⁸



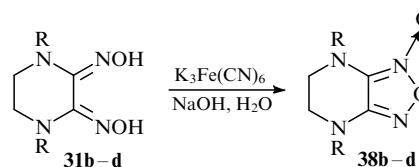
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (**a**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$ (**b**);
 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**c**).

Обработка диоксимов **35a,d,e** бис(трифторацетокси)- λ^3 -иоданилбензолом сопровождается окислением как диоксими-ного фрагмента, так и пиперазинового цикла и приводит к фуроксанам **37a–c**.³⁹ Диоксим **35f** окисляется тетраацетатом свинца, однако соответствующий фуроксан **37d** образуется с низким выходом.³¹ Следует отметить, что положение *N*-оксидного атома кислорода в соединениях **37a–d** установлено не было.^{31, 39}



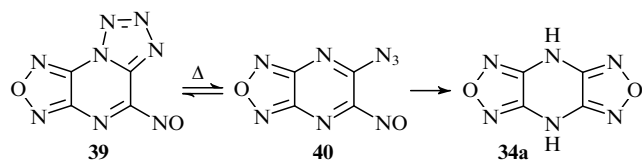
Соеди- нение 35	R^1	R^2	R^3	Условия реакции	Соеди- нение 37	Вы- ход, %
a	H	H	H	$\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$, CH_2Cl_2 , 20°C	a	94
d	Me	H	H	$\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$, CH_2Cl_2 , 20°C	b	66
e	(CH=CH) ₂	H	H	$\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$, CH_2Cl_2 , 20°C	c	66
f	H	Cl	H	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	d	24

Фуроксанопиперазины **38b–d** могут быть легко получены при окислении диоксимов **31b–d** феррицианидом калия в водно-щелочной среде.¹⁵ Если в исходном пиперазине при атомах азота заместители отсутствуют (как в диоксиме **31a**) получить соответствующий фуроксан не удастся.

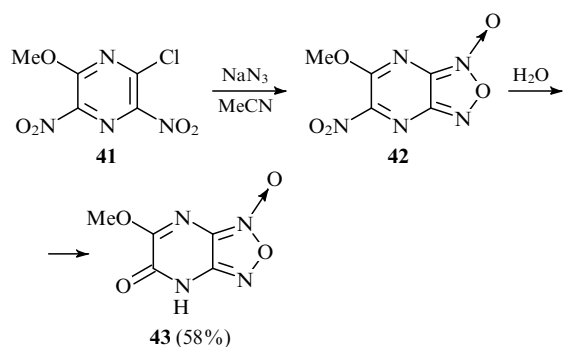


$\text{R} = \text{Me}$ (**b**, 72%), Pr^i (**c**, 90%), Bu^t (**d**, 98%).

Термолиз нитрозопроизводного пиперазинотетразола **39** в смеси $\text{AcOH} - \text{MeOH}$ приводит к каскадному процессу, который включает раскрытие тетразольного цикла с образованием таутомера **40**, выброс молекулы азота, циклизацию получившегося нитрена с нитрозогруппой и захват атомов водорода из среды. Дифуразан **34a** образуется с выходом 36%.⁴⁰



Способ синтеза конденсированных фуруксанов путем термолита *o*-азидонитросоединений^{4, 5, 41} до недавнего времени не применяли для получения фуруксанопиразинов. Однако оказалось, что из хлорпиразина **41** при небольшом нагревании с азидом натрия в ацетонитриле сразу образуется фуруксан **42**; промежуточный азид выделить не удастся. Фуруксан **42** неустоек и быстро гидролизуется влагой воздуха, давая пиразинон **43** (данные авторов).



Как видно из представленных данных, существует несколько подходов к формированию фуразанопиразиновой системы. Возможности того или иного подхода ограничены доступностью исходных соединений, а в ряде случаев — отсутствием детальных исследований используемых процессов.

2. Химические реакции

Сведения о реакциях фуразанопиразинов ограничены. Известно, что фуразанопиразин **32a** при взаимодействии с нитратом или перхлоратом меди образует координационные соединения, в которых комплексобразующий катион связан с атомом азота фуразанового, а не пиперазинового цикла.⁴²

Нагревание фуразанопиразинона **17** в 4 М соляной кислоте в течение 1 ч приводит к разрушению шестичленного цикла; продуктом реакции является диаминофуразан **2** (22%).⁸

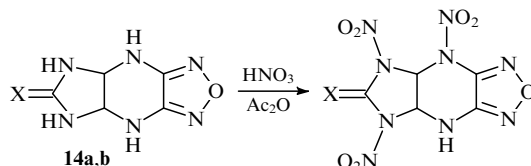
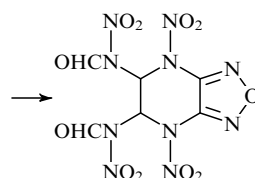
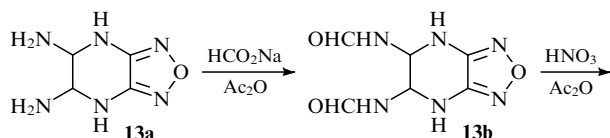
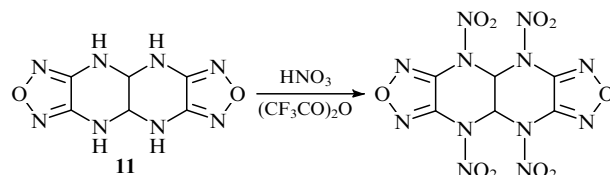
Гидролиз фуруксанопиперазинов **38b–d** завершается в течение 5 мин при нагревании в 50%-ном спирте. При этом разрушается фуруксановый цикл, а продуктами реакции являются соответствующие 1,4-диалкил-2,3-дикетопиперазины.¹⁵

В дифуразанопиразине **34a** один фуразановый цикл также гидролизруется с образованием двух карбонильных групп (Δ , HNO_3 , AcOH).³⁵

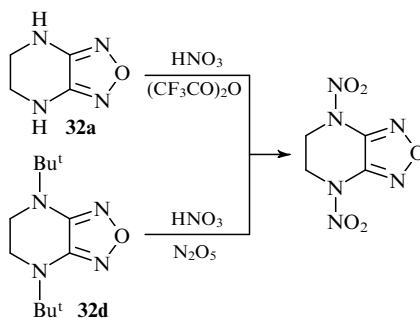
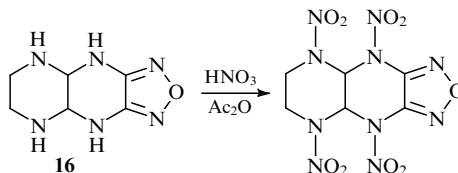
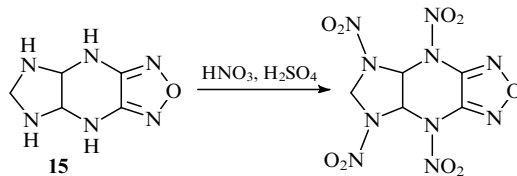
При обработке нитритом натрия в кислой среде происходит *N*-нитрозирование соединений **14b**,¹⁹ **32a**⁴³ и **34a**.³⁵

Подавляющее большинство опубликованных работ посвящено синтезу и изучению свойств нитропроизводных фуразанопиразина. Как отмечалось выше, некоторые соединения из этой группы являются перспективными компонентами взрывчатых составов, ракетных топлив и порохов.

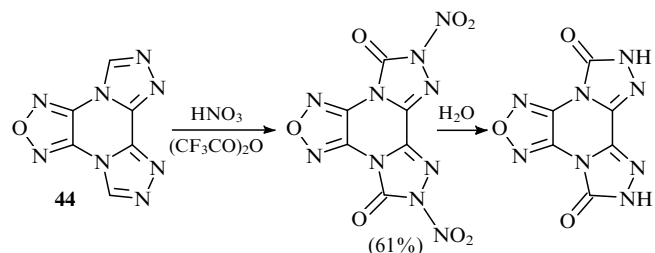
При низкой температуре происходит нитрование соединений **11**,^{12–15} **13b**,¹⁶ **14a**,^{16, 19} **14b**,¹⁹ **15**, **16**¹⁶ и **32a,d**^{15, 29, 37} при обработке смесью 100%-ной HNO_3 с уксусным или трифторуксусным ангидридом, системой $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ или $\text{N}_2\text{O}_5\text{--HNO}_3$.



X = O (a), NNO_2 (b).

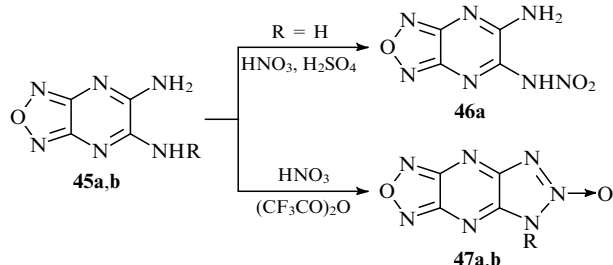


При обработке тетрацикла **44** смесью HNO_3 с $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ происходит окисление C–H-фрагмента триазольных циклов и нитрование по двум атомам азота с образованием *N*-нитротриазолона.⁴⁴ Это нитросоединение, как и боль-



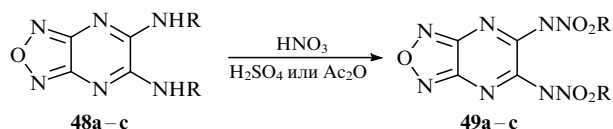
шинство указанных выше нитропроизводных, легко гидролизуются.

Следует отметить, что диамин **13a** при действии азотной кислоты дает соль и не нитруется.¹⁸ В то же время соответствующий ароматический диамин **45a** при обработке нитрующей смесью превращается в моонитросоединение **46a**. При реакции диаминов **45a,b** со смесью $\text{HNO}_3 - (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ или с BF_4NO_2 происходит формирование триазольного цикла с образованием трициклических *N*-оксидов **47a** (выход 92%) и **47b** (выход 75%).⁴⁵



R = H (a), Me (b).

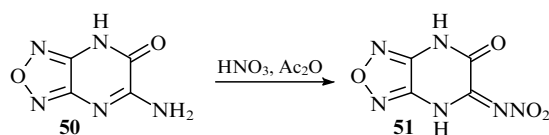
Бис(алкиламино)замещенные соединения **48a–c** при обработке смесью HNO_3 с серной кислотой или с уксусным ангидридом образуют *N,N'*-динитропроизводные **49a–c**.^{44, 45} Выходы продуктов реакции практически не зависят от природы заместителя R. В случае гидроксиметильного производного **48b** нитрование происходит не только по атому азота, но и по атому кислорода.



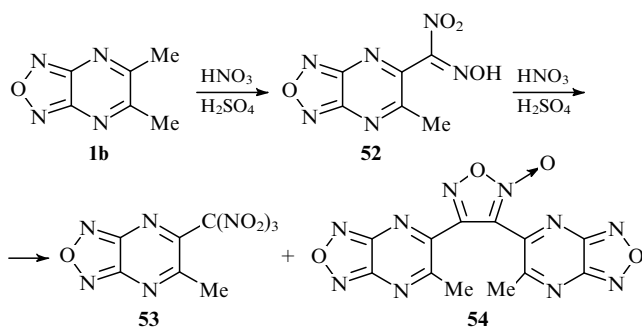
48: R = Me (a), CH_2OH (b), $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (c);

49: R = Me (a, 79%), CH_2ONO_2 (b, 82%), $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (c, 79%).

Соединение **50**, содержащее амино- и карбонильную группы в пиразиновом цикле, при нитровании смесью HNO_3 и Ac_2O дает *N*-нитроимин **51** с выходом 37%. Основная часть исходного соединения **50** превращается в дикетопиперазин **19**.⁴⁶

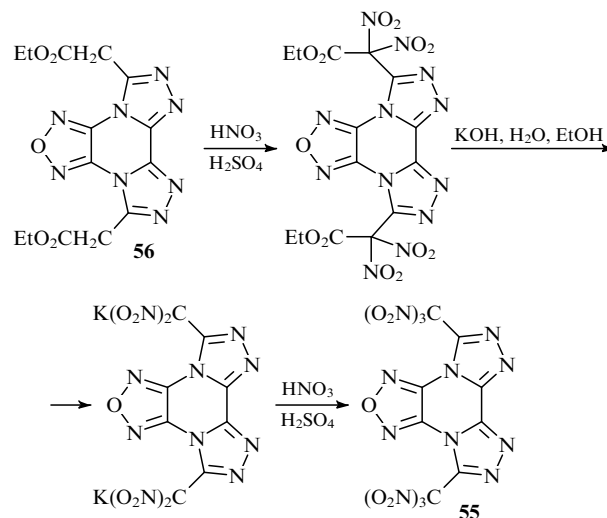


Соединение **1b** при обработке смесью $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ нитруется и нитруется по метильной группе в пиразиновом цикле, давая нитроловую кислоту **52**, которая либо подвергается дальнейшему нитрованию смесью $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ с образованием тринитрометильного производного **53**, либо отщепляет элемент HNO_2 , превращаясь в фураноксан **54**.⁷

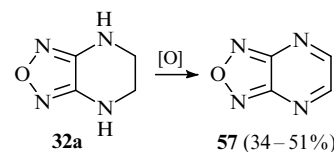


Соотношение продуктов **52–54** зависит от концентрации кислот и температуры, однако суммарный выход трех соединений не превышает 40%.⁷

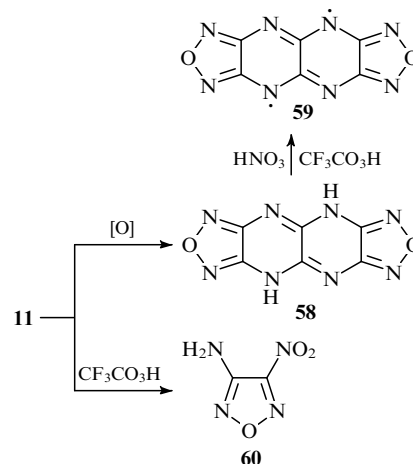
Соединение **55**, содержащее две тринитрометильных группы, получают в три стадии поэтапным введением нитрогрупп в производное **56**.⁴⁷



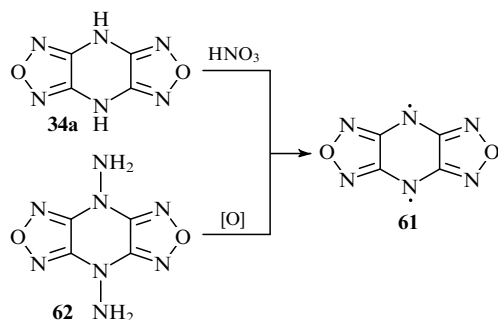
Дегидрирование фурананопиперазинов приводит к их ароматизации. Так, при окислении соединения **32a** получен первый член ряда — фуранано[3,4-*b*]пиазин **57**. В качестве окислителей используют PhIO , AgO , PbO_2 или MnO_2 (данные авторов).



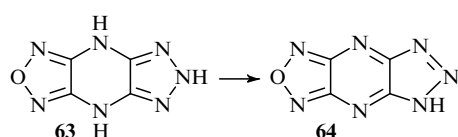
Окисление тетрацикла **11** такими окислителями, как $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, KMnO_4 , $\text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ в воде приводит к дигидропроизводному **58**, которое при обработке нитрующей смесью дает бирадикал **59** с суммарным выходом ~50%. При действии на тетрацикл **11** трифторперуксусной кислоты происходит разрушение шестичленных циклов и образуется фуранан **60**.⁴⁸



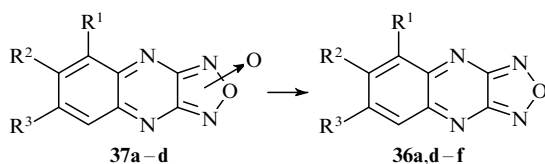
Стабильный бирадикал **61** получается с количественным выходом при действии на трицикл **34a** любых нитрующих агентов.^{35, 48} Следует отметить необычную реакцию диамина **62** с различными окислителями, которая приводит к тому же бирадикалу **61**.⁴⁹



При действии на соединение **63** MnO_2 или 60%-ной азотной кислоты происходит ароматизация пиперазинового цикла с образованием фуразанопиразинотриазола **64**, в то время как различные нитрующие смеси разрушают триазольный цикл, что приводит к диоксопроизводному **19**.⁵⁰

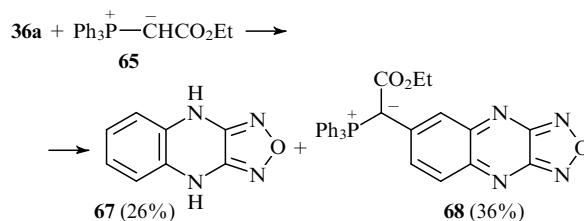
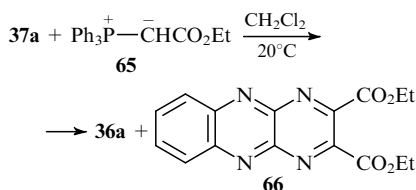


Производные фуразано-пиперазинов могут участвовать в различных реакциях восстановления. Так, фуруксанохиноксалины **37a** — **c** при кипячении с триэтилфосфитом в этаноле превращаются в соответствующие фуразаны **36a,d** — **f**.³⁹ Трифенилфосфин в CH_2Cl_2 быстро восстанавливает фуруксан **37d** до фуразана **36d**.³¹ В кипящем хлороформе из фуруксана **37a** получается смесь фуразанов **36a** и **36d**.³¹

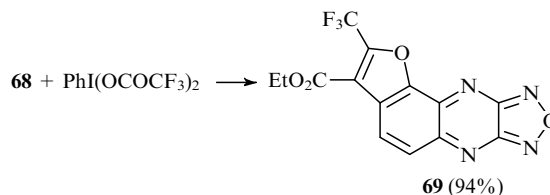


Соединение 37	Условия реакции	Продукт	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
a	$\text{P}(\text{OEt})_3$, EtOH, 4 ч	36a	H	H	H	35
	PCl_3 , CHCl_3 , Δ , 5 ч	36a	H	H	H	22
		36d	H	Cl	H	16
b	$\text{P}(\text{OEt})_3$, EtOH, 4 ч	36e	Me	H	H	35
c	$\text{P}(\text{OEt})_3$, EtOH, 4 ч	36f	$(\text{CH}=\text{CH})_2$	H	H	50
d	PPh_3 , CH_2Cl_2 , 20°C	36d	H	Cl	H	35

Реакция фуруксанохиноксалина **37a** с этоксикарбонилтрифенилфосфинометилидом (**65**) дает смесь фуразана **36a** и трициклического производного **66**.⁵¹ Фуразан **36a**, в свою очередь, медленно реагирует с илидом **65**, образуя дигидропроизводное **67** и новый ирид **68**.³¹ Для фуразанохиноксалинов **36d** — **f**, имеющих заместители в фенильном ядре, образование дигидропроизводных типа **67** становится основным направлением реакции.³¹

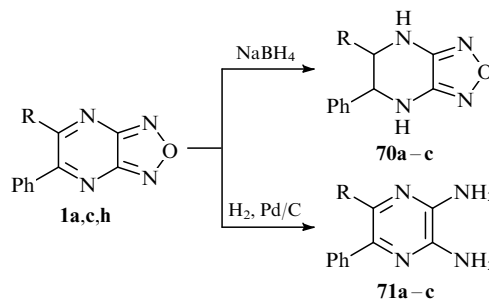


Отметим, что обработка соединения **67** бис(трифтор-ацетокси)- λ^3 -иоданилбензолом сопровождается ароматизацией, давая исходный фуразан **36a** (75%), а реакция илида **68** с этим же реагентом приводит к тетрациклическому производному **69**, содержащему аннелированное фурановое кольцо.³¹



Изучено электрохимическое восстановление фуруксано-вого цикла в соединениях **37a,b**.⁵² При этом легко образуются диоксисы **35a,d**, которые могут быть подвергнуты и более глубокому восстановлению.

При обработке соединений **1a,c,h** боргидридом натрия в кипящем этаноле в течение 1 ч происходит селективное восстановление пиразинового цикла. Выходы пиперазинов **70a** — **c** составляют 84–87%. Более высокие выходы соединений **70a** — **c** достигнуты при использовании в качестве восстановителя LiAlH_4 в кипящем ТГФ.⁶ При каталитическом восстановлении соединений **1a,c,h** (10% Pd/C , H_2 , 1 атм, этилацетат, 20°C, 20 ч) происходит разрушение фуразано-вого цикла с образованием диаминопиразинов **71a** — **c** с выходами 65–97%.⁶

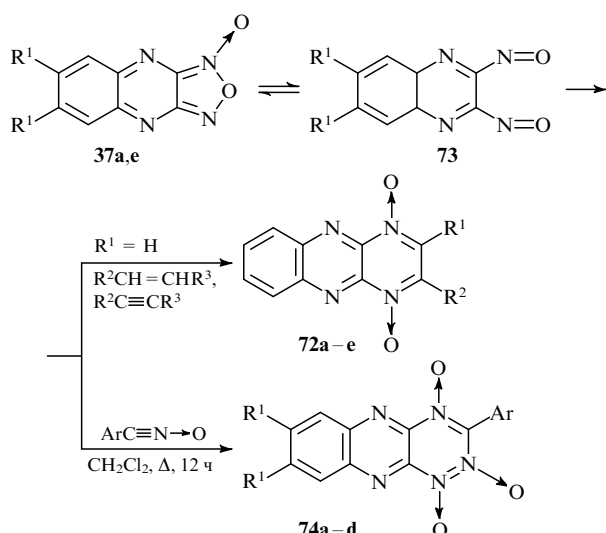


R = H (**1c**, **70a**, **71a**), Me (**1h**, **70b**, **71b**), Ph (**1a**, **70c**, **71c**).

Гидрогенолиз (PtO_2 , H_2 , ~50 атм, AcOH , 7 сут.) связей $\text{N}-\text{CH}_2\text{Ph}$ в соединении **34b** конкурирует с гидрированием фенильных, а не фуразановых циклов.³⁴

Фуруксанохиноксалин **37a** взаимодействует с алкенами и алкинами при продолжительном (до 80 ч) кипячении в CHCl_3 . При этом получают одни и те же продукты — ди- N,N' -оксиды **72a** — **e**.⁵³ Это превращение протекает в соответствии с так называемой бейрутской реакцией,⁴¹ где в качестве интермедиата выступает *o*-динитрозосоединение **73**, являющееся валентным таутомером фуруксана.

Необычные три- N,N',N'' -оксиды **74a** — **d** были получены при взаимодействии фуруксанов **37a,e** с аренкарбонилнитрилоксидами. Эта реакция также проходит с участием динитрозо-интермедиата **73**. Предложен вероятный механизм образования соединений **74a** — **d**.⁵⁴



37: R¹ = H (a), Me (e);

72: R² = R³ = Ph (a, 22–31%); R² = Ph, R³ = H (b, 41%);

R² = R³ = 4-MeOC₆H₄ (c, 47%);

R² = Ph, R³ = 4-MeC₆H₄ (d, 19%);

R² = Ph, R³ = 4-MeOC₆H₄ (e, 20%);

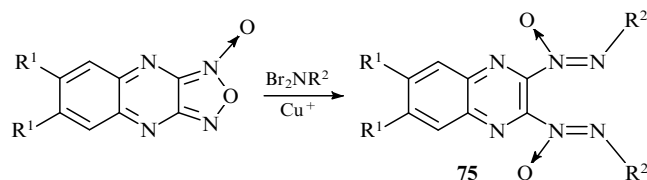
74: R¹ = H, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (a, 46%);

R¹ = H, Ar = 2,6-Cl₂C₆H₃ (b, 72%);

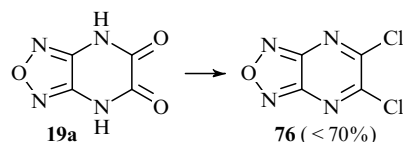
R¹ = Me, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (c, 54%);

R¹ = Me, Ar = 2,6-Cl₂C₆H₃ (d, 63%).

Образование бис(азокси)хиноксалинов **75** (выходы ~ 50%) при реакции фураноксанов с *N,N*-дибромаминами при катализе ионами Cu(I) очевидно также проходит через соответствующие динитрозо-интермедиаты.⁵⁵ К сожалению, детали эксперимента в оригинальной работе не приводятся.



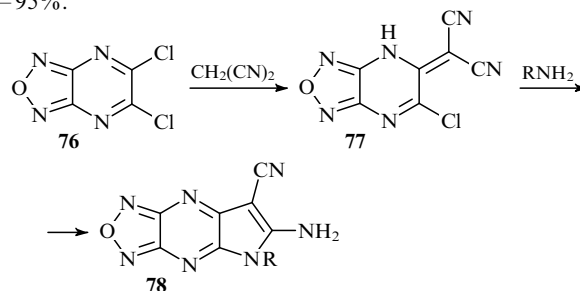
Весьма привлекательно использование дихлорпроизводного **76** для синтеза разнообразных фуразано[3,4-*b*]пиазинов. Соединение **76** получают действием на дикетон **19a** хлористого тионила,^{47,56} POCl₃ в присутствии каталитических количеств ДМФА или смеси POCl₃–PCl₅ при нагревании.⁵⁶



Поскольку фуразано[3,4-*b*]пиазиновая система является ярко выраженным π-акцептором, атомы галогена в соединении **76** проявляют высокую активность по отношению к нуклеофилам. Реакционная способность дихлорида **76** значительно выше, чем в случае аналогов, включающих вместо фуразанового 1,2,5-тиадиазольный и триазольный циклы, а также 2,3-дихлорхиноксалина и тетрачлорпиазина.⁵⁶

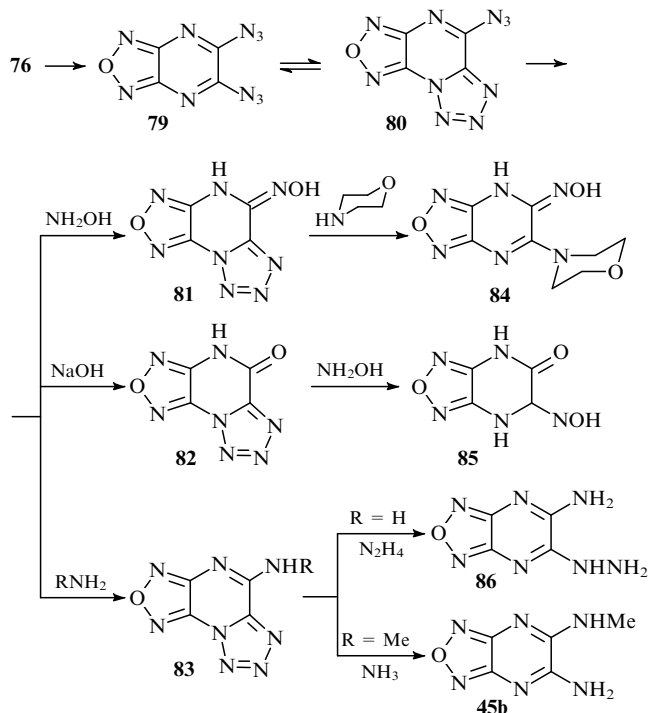
Так, взаимодействие дихлорида **76** с аммиаком, алкилами ариламинами,⁵⁶ гидросиламинами,^{35,36,56} гидразина-

ми,^{47,56} азид-ионом,⁵⁷ спиртами,^{56,58} фенолами,⁵⁶ гидроксифуразанами,⁵⁸ тиолами^{56,59} легко протекает с замещением двух атомов хлора. Соответствующие продукты получают с высокими выходами. Селективное замещение лишь одного атома хлора в некоторых случаях может быть достигнуто варьированием условий реакции,^{40,56} а также, например, при использовании слабых или стерически затрудненных нуклеофилов.^{56,60–62} В продуктах монозамещения второй атом хлора может быть замещен другим нуклеофилом.^{40,56,60,61} Так, взаимодействие дихлорида **76** с анионом малондинитрила дает дицианометилиденное производное **77**, которое при обработке аминами циклизуется в трициклические аминонитрилы **78**.^{60,61} Обе стадии могут быть проведены в одном реакторе, при этом выход соединений **78** составляет 90–95%.



R = Alk, Ar, Het и др.

Оригинальный метод синтеза несимметричных производных фуразанопиазинов заключается в замещении атомов хлора в соединении **76** на азидогруппы и последующей реакции азидопроизводного **79** с нуклеофилами.^{57,63}



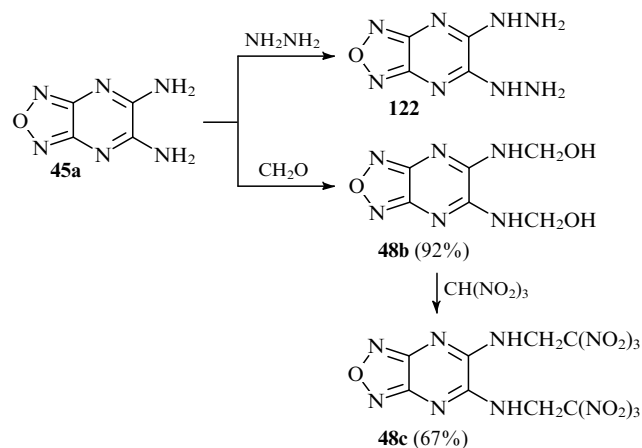
R = H, Me.

Благодаря азидо-тетразольной таутомерии одна из азидо-групп соединения **79** существует в циклической форме. Это стабилизирует оставшуюся азидо-группу таутомера **80**, делая ее менее подвижной, чем атомы хлора в дихлориде **76**. Замещение одной азидогруппы происходит в течение ~ 1.5 ч при 20°C. При выдерживании реакционной

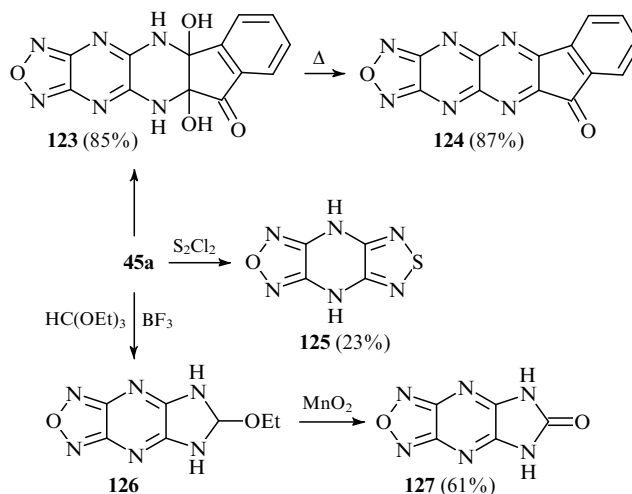
смеси ~24 ч проходит замещение второй азидогруппы. Выходы продуктов монозамещения, таких как соединения **81–83**, составляют 76–85%.^{57, 63} Последующая продолжительная (~24 ч) обработка другим нуклеофилом приводит к несимметричным соединениям **45b**, **84–86**, синтез которых другими методами затруднен.

Высокая активность обоих атомов хлора в соединении **76** была использована при синтезе полициклических гетероциклов, включающих фрагмент фуразанопиразина. Так, взаимодействие дихлорида **76** с 1,3- и 1,4-динуклеофилами, такими как диамины, аминокислоты, меркаптоспирты, аминокислоты, тиомочевина, 2-аминоазолы, 2-аминоазины и *N*-бензоилглицин, в ацетонитриле при 20°C приводит к полициклическим соединениям **87–121** (табл. 2). Реакция в большинстве случаев протекает в отсутствие основания (метод А). Однако при использовании слабонуклеофильных реагентов необходимо добавлять триэтиламин или другие аналогичные основания (метод В). На выходы продуктов реакции влияют как нуклеофильность, так и стерические особенности исходных реагентов.

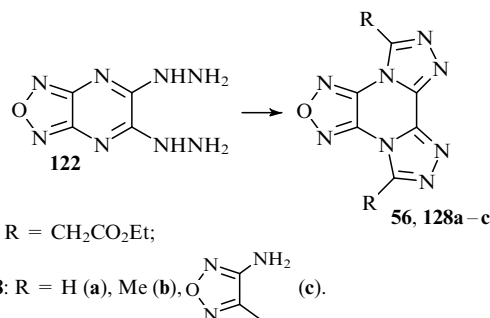
Аминогруппы диамина **45a**, который легко получается из дихлорида **76**,⁵⁶ дезактивированы электроноакцепторным влиянием бицикла. Попытки алкилирования амина **45a** алкил- и арилгалогенидами, галогенкетонами, диэтилкарбонатом и дихлорглюксимом были безуспешны. Этот амин не дает стабильных солей даже с сильными кислотами.⁴⁴ При действии окислительных смесей на основе H_2O_2 наблюдается его разложение. В то же время акцепторный характер цикла делает возможным замещение аминогруппы при обработке гидразином с образованием дигидразида **122**. При действии формальдегида на диамин **45a** получается дигидроксипроизводное **48b**, стабильность которого также обусловлена акцепторным характером бициклического фрагмента. При обработке тринитрометаном соединение **48b** дает основание Манниха **48c**.⁴⁴ Аналогичные основания Манниха были получены с использованием циклических соединений, содержащих группы NH.⁴⁶



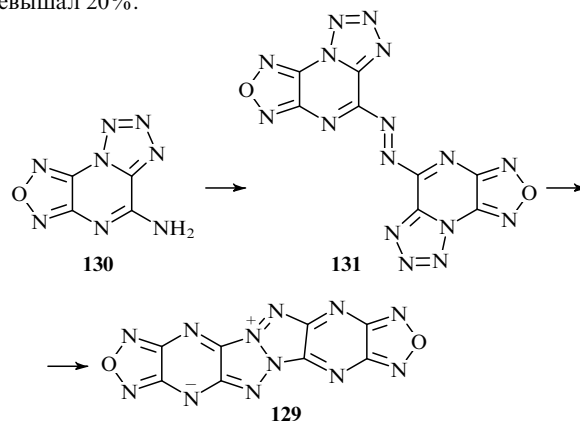
На основе диамина **45a** может быть синтезирован ряд аннелированных производных фуразанопиразина. Так, его взаимодействие с нингидрином в $AcOH$ приводит к дигидроксипроизводному **123**.¹¹ Нагревание соединения **123** в этаноле, ДМФА или H_2SO_4 более 3 ч сопровождается дегидратацией с образованием пентациклического продукта **124**. Тиadiaзол **125** был получен при обработке амина **45a** однохлористой серой.⁴⁴ Конденсация амина **45a** с ортомуравьиным эфиром в присутствии кислоты Льюиса дает трициклическое соединение **126**, которое при окислении MnO_2 превращается в имидазолон **127**.⁴⁴



Действие HNO_2 на дигидразид **122** дает тетразол **80**,⁵⁷ а его нагревание с кислотами, ангидридами кислот⁴⁴ или иминоэфиром⁴⁷ приводит к формированию сразу двух триазольных циклов. Тетрациклические производные **56**, **128a–c** образуются с выходами 60–90%. В соединении **128b** метильные группы были окислены до карбоксильных перманганатом калия.⁴⁴



Необычная полициклическая система **129** была получена окислением амина **130** и последующим термоллизом азопроизводного **131**.⁶³ Однако суммарный выход соединения **129** не превышал 20%.



Полициклические соединения, содержащие группы NH, являются кислотами умеренной силы. Например, для ди-фуразанопиперазина **34a** pK_a^1 составляет 6.96, а pK_a^2 — 10.17.^{35, 48} Он ацилируется^{35, 48} и алкилируется (арилируется)^{35, 48, 50} в обычных условиях. Свообразно реагирует соединение **34a** с тетранитрометаном в щелочной среде, давая динатриевую соль динитрометильного производного

Таблица 2. Взаимодействие 2,3-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиразина с динуклеофилами.

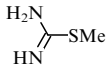
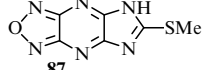
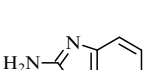
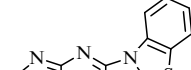
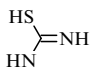
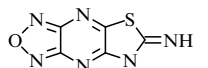
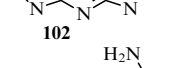
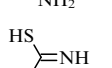
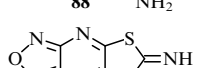
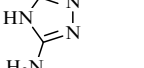
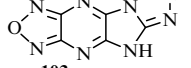
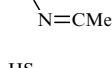
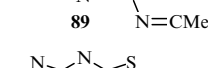
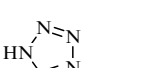
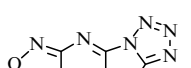
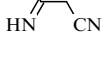
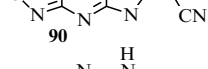
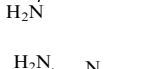
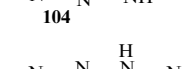
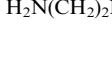
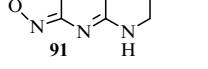
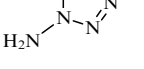
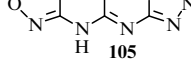
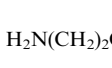
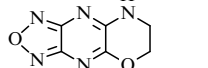
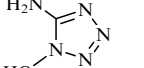
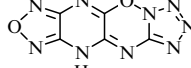
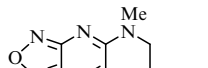
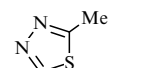
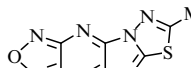
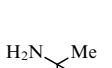
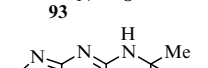
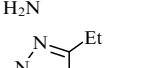
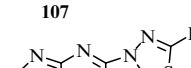
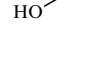
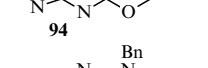
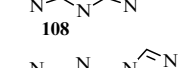
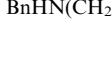
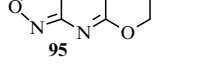
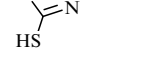
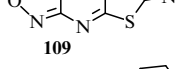
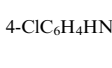
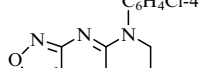
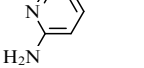
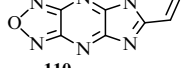
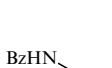
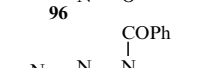
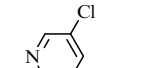
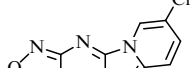
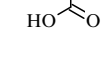
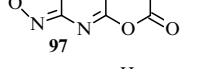
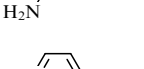
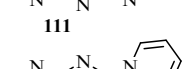
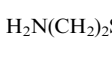
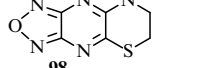
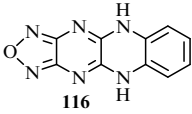
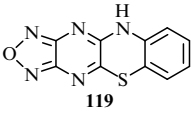
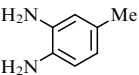
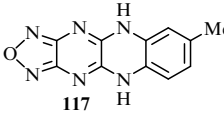
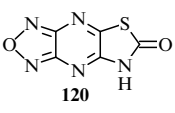
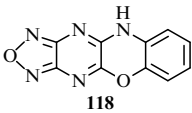
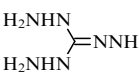
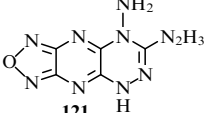
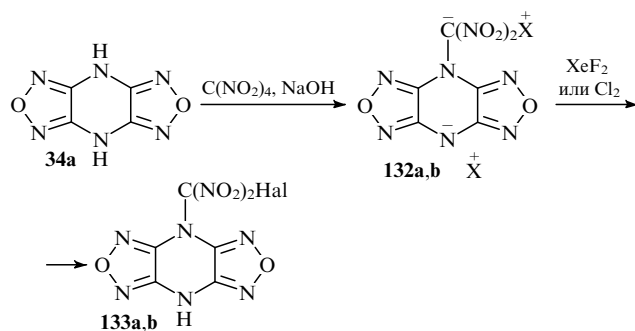
Динуклеофил	Условия реакции	Формула	Выход, %	Ссылки	Динуклеофил	Условия реакции	Формула	Выход, %	Ссылки
	A		58	64		A B		58 89	См. ^a
	B		62	64		A		66	64
	A		73	64		A		36	64
	B		64	60		B		28	63
	A		46	64		B		24	63
	B		72	64		A		62	64
	A		83	64		A		58	64
	B		32	64		A		55	64
	A		48	64		B		81	64
	A		92	64		A B		41 77	См. ^a
	A		18	64		A B		12 35	См. ^a
	A		80	64		B		23	См. ^a
	A		75	64		A B		18 67	См. ^a
	A		47	64		B		18	См. ^a
	A		42	64					

Таблица 2 (окончание).

Динуклеофил	Условия реакции	Формула	Выход, %	Ссылки	Динуклеофил	Условия реакции	Формула	Выход, %	Ссылки
	В		93	64		А		81	64
	А		87	64		В		28	64
	А		72	64		А		43	63

Примечание. А — в отсутствие основания; В — в присутствии основания. ^a Данные авторов.

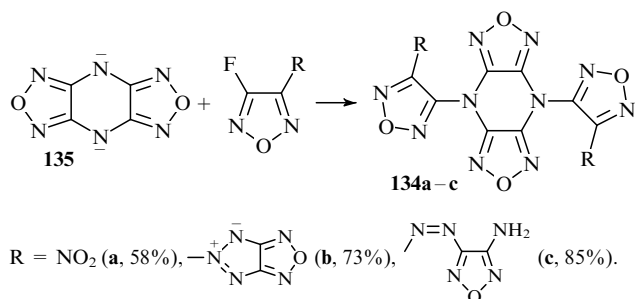
132 с выходом 75%.³⁵ Аналогично реагируют тринитрометилные реагенты.



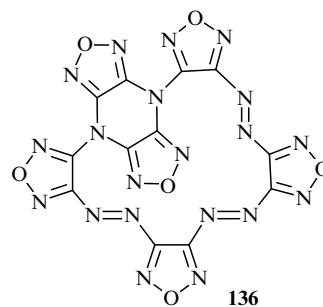
$X^+ = Na$ (**132a**), K (**132b**); $Hal = F$ (**133a**, 78%), Cl (**133b**, 90%).

Реакция динатриевой соли **132a** с XeF_2 или с Cl_2 дает соответствующие галогенпроизводные **133a,b**.³⁵ Аналогичный продукт получается при действии XeF_2 на дикалиевую соль **132b**.⁴⁷

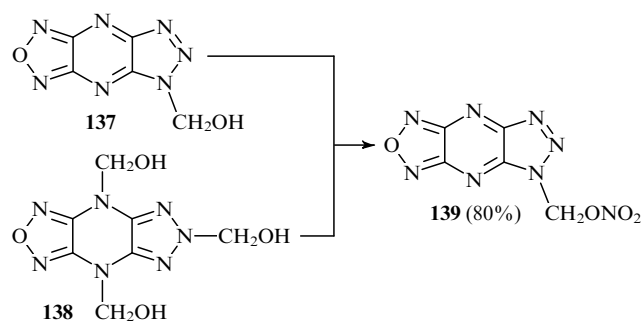
Соединения **134a–c**, содержащие два фрагмента фуразаниламина, были получены при реакции дианиона **135** с соответствующими фторфуразанами.^{65,66} Варьируя условия реакции, процесс можно направить на преимущественное образование продукта моноприсоединения.



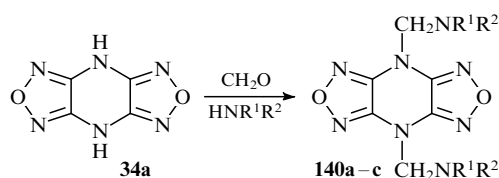
Окисление диамина **134c** дибромизоциануратом приводит к внутримолекулярной сшивке аминогрупп в азогруппу с образованием макроцикла **136**.^{65,66}



При реакции с раствором формалина полициклические соединения, содержащие группы NH , дают *N*-гидроксиметильные производные, которые при обработке смесью HNO_3-Ac_2O или $HNO_3-(CF_3CO)_2O$ могут быть превращены в соответствующие нитроксиметильные производные.^{44,48,50} Отметим однако, что и моно- (**137**) и тригидро- оксиметильные производные (**138**) дают один и тот же нитроэфир **139**.⁵⁰

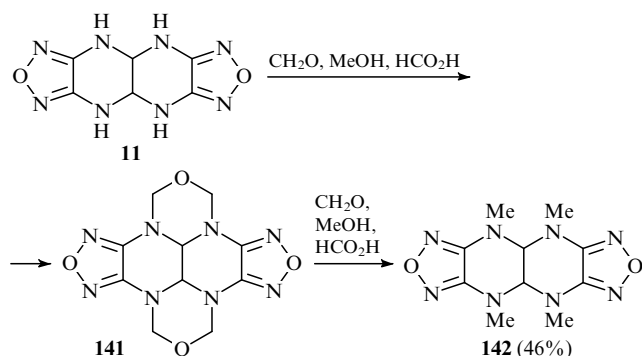


N-Гидроксиметильные производные ацилируются уксусным ангидридом, а при обработке $SOCl_2$ превращаются в хлорметильные производные. Атом хлора в последних может быть замещен на азидо-группу при действии азидата натрия.⁴⁸ Основания Манниха **140a–c** были получены практически с количественными выходами при трехкомпонентной реакции дифуразано-пиперазина **34a** с CH_2O и аминами.⁴⁸

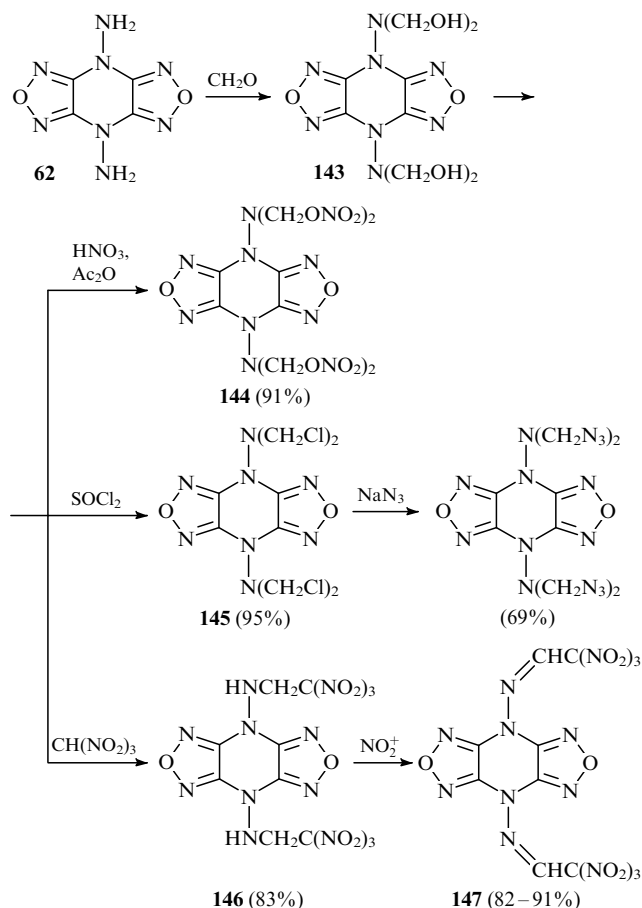


$R^1R^2N = NH(CH_2)_2SH$ (a), NHC_6H_4Cl-4 (b), N (c).

Непродолжительное нагревание тетрациклического соединения **11** с формальдегидом в смеси метанола с муравьиной кислотой приводит к полициклу **141** с количественным выходом. При кипячении реакционной смеси в течение 36 ч происходит частичное восстановление соединения **141** до тетраметильного производного **142**.⁶⁷



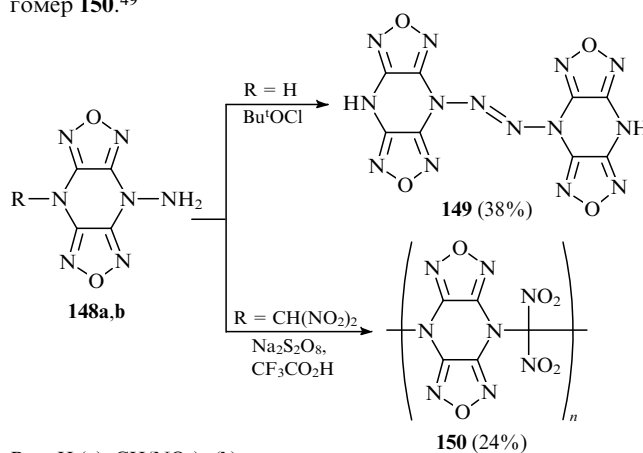
Полициклические соединения, содержащие группы NH, при обработке гидросилинсульфокислотой аминуются, давая *N*-аминопроизводные.^{48, 49, 63} *N,N'*-Диаминопиперазин **62** при реакции с альдегидами образует бисгидразоны, а при ацилировании — *N,N,N',N'*-тетраацетильное



производное.⁴⁸ Изучены превращения бис(дигидроксиметиламино)пиперазина **143**, полученного в результате взаимодействия диамина **62** с формальдегидом.⁴⁸

Так, при нитровании соединения **143** смесью $HNO_3 - AcOH$ синтезирован нитроэфир **144**. С хлористым тионилем получается тетрачлорид **145**, атомы хлора в котором достаточно активированы для замещения азид-ионом.⁴⁸ При взаимодействии гидроксиметильного производного **143** с нитроформом наблюдается отщепление двух гидроксиметильных групп с образованием бис(тринитроэтиламино)-пиперазина **146**, из которого в результате нитрования различными нитрующими агентами получается не нитрамин, а дигидразон тринитроацетальдегида **147**.^{48, 63}

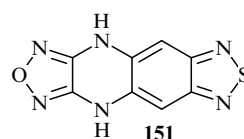
В отличие от реакции окисления диамина **62**, в результате которой образуется бирадикал **61**, обработка моноаминопиперазина **148a** *трет*-бутилгипохлоритом дает нестойкий тетразен **149**.⁴⁹ Аналогичный моноамин **148b** при окислении персульфатом натрия в трифторуксусной кислоте дает олигомер **150**.⁴⁹



$R = H$ (a), $CH(NO_2)_2$ (b).

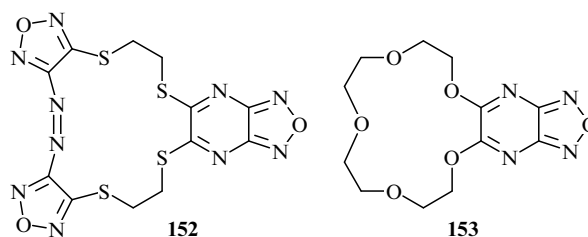
3. Свойства и применение

Биологическая активность фуразано[3,4-*b*]пиперазинов мало изучена. В качестве гербицида запатентовано соединение **1c**.⁹ Оксопроизводные **18a-d** предложены в качестве транквилизаторов.²³ Бицидные свойства выявлены у фуразанопиперазина **151** и его производных.⁶⁸



Макроциклическое соединение **136** предложено в качестве ингибитора растворимой формы гуанилатциклазы.⁶⁵

Серосодержащий макроцикл **152** рассматривали как потенциальный комплексон.⁵⁹ Однако соединение **153** оказалось более эффективно. Оно образует аддукты с нитратами и перхлоратами щелочных металлов, а также с солями динитрамина (данные авторов).

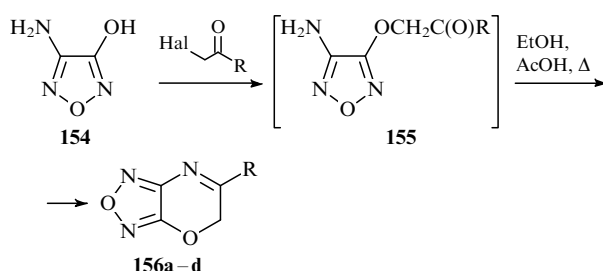


Фуразанопиперазин **32a** проявляет интересные фотоэлектронные свойства: обнаружены специфические эффекты на перемещение электронов в тонком слое.^{69–71}

Однако наибольшее внимание привлекают нитро- и другие полиазотистые производные фуразанопиперазинов. Изучены различные термодинамические и взрывчатые свойства их производных. Несмотря на то, что большая часть этих данных известна лишь специалистам, некоторые результаты можно найти в общедоступной литературе. Так, для некоторых веществ были экспериментально определены и опубликованы следующие характеристики: скорость детонации;^{12, 13, 16, 29, 37} чувствительность к удару, трению и огню;^{12, 14, 16, 29} теплота образования;^{14, 29, 27, 72} термическая стабильность и термическое разложение;^{16, 63, 72–78} исследован процесс горения.^{46, 63} С привлечением компьютерных методов проведена оценка таких параметров, как плотность,^{12, 13, 29, 33, 37, 46, 79} теплота образования,^{37, 46, 79, 80} скорость детонации,^{12, 13, 29, 33, 79} давление детонации,^{12–14, 29, 33} а также температура и другие характеристики горения.^{46, 63} Рассмотрены возможности использования нитропроизводных в качестве компонентов взрывчатых и пиротехнических составов и ракетных топлив.^{12–14, 16, 29, 37, 46, 63, 80, 81}

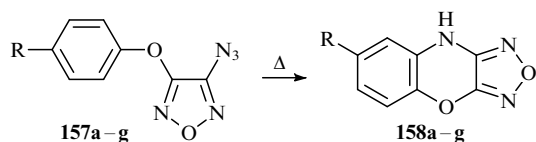
III. Производные фуразано[3,4-*b*][1,4]оксазина

Оба существующих в настоящее время способа синтеза производных фуразанооксазина базируются на соединениях фуразанового ряда. Так, 3-амино-4-гидроксифуразан **154** реагирует с α -галогенкетонами в присутствии NEt_3 , давая интермедиаты **155**, которые *in situ* циклизуются при нагревании в смеси этанола с AcOH с образованием бициклических производных **156a–d**.²

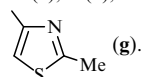


R = Me (a), CH_2Cl (b), Ph (c),  (d).

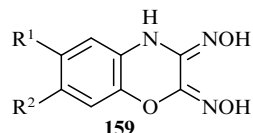
Термолизом в декалине соответствующих 3-азидо-4-арилоксифуразанов **157a–g** были получены трициклические соединения **158a–g** (данные авторов). Необходимо отметить, что лишь с *para*-замещенными производными **157a–g** циклизация проходит гладко, давая продукты реакции с выходами 43–72%. Попытки использования соединений, содержащих *орто*- или *мета*-заместитель в фенильном ядре, приводили к сложной смеси продуктов. Возможности этого метода ограничены также доступностью исходных азидов **157a–g**.



R = Cl (a), F (b), NMe_2 (c), Me (d), OMe (e), Ph (f),



Структурное сходство производных феноксазина, обладающих физиологической активностью, и соединений типа **158** делает их привлекательными объектами синтеза. Однако попытки аннелирования фуразанового цикла к бензоксазиновому путем обработки диоксидов **159** этилхлорформином (аналогично тому, как это происходит при получении фуразанохиноксалинов **36a–c**) были неудачны.³⁸

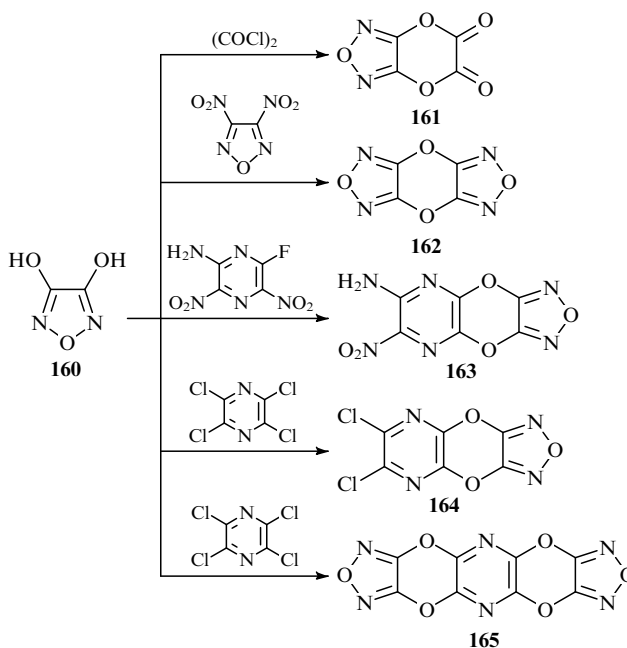


R¹, R² = H, Me, Cl.

Сведения о реакционной способности производных фуразанооксазина не опубликованы.

IV. Производные фуразано[3,4-*b*][1,4]диоксина

Известен единственный метод конструирования производных фуразано[3,4-*b*][1,4]диоксина. Ключевым строительным блоком в этом методе служит 3,4-дигидроксифуразан **160**.^{58, 82} Так, обработка оксалилхлоридом в присутствии триэтиламина в CH_2Cl_2 дает диоксопроизводное **161**.⁶³ Взаимодействие соединения **160** с 3,4-динитрофуразаном приводит к смеси продуктов, из которой трициклическое производное **162** было выделено с выходом 12%.⁸³

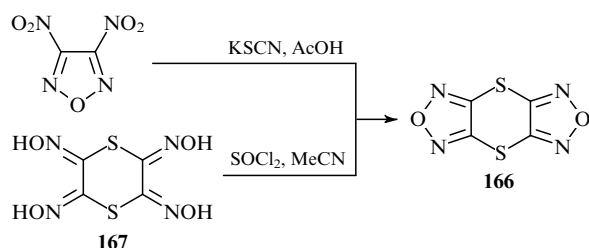


Соединения **163–165** были синтезированы при реакции солей, полученных из соединения **160**, с соответствующими галогенипиперазинами в условиях межфазного катализа.^{58, 84–86} В соединении **163** при действии перикислот удалось окислить пиперазиновый цикл до ди-*N,N'*-оксида.⁸⁴

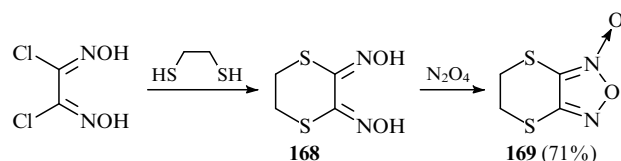
V. Производные фуразано[3,4-*b*][1,4]дитиина

Производные фуразано[3,4-*b*][1,4]дитиина были получены как из соединений фуразанового, так и дитиинового ряда. Оба подхода были использованы для синтеза дифуразанодитиина **166**, который образуется с выходом 27% в качестве одного из продуктов в реакции 3,4-динитрофуразана с рода-

нистым калием.⁸⁷ К соединению **166** приводит также дегидратация тетраксима **167** хлористым тионил.⁸⁸



Окисление диоксима **168**, полученного из дихлорглиоксима и 1,2-этандитиола, оксидами азота приводит к фуруксановому производному **169**, которое наряду с ациклическими тиозамещенными фуруксанами предлагают в качестве кардиостимулятора.⁸⁹



Другие сведения о возможных областях использования, а также о реакционной способности производных этой гетероциклической системы отсутствуют.

* * *

Данные, представленные в обзоре, свидетельствуют о том, что наибольшие успехи достигнуты в химии производных фуразанопиразина, тогда как сведения о фуразанах, конденсированных с другими шестичленными гетероциклами с двумя гетероатомами в положениях 1 и 4, крайне скудны. Дальнейшее развитие этой области химии, очевидно, будет направлено на выявление полезных свойств фуразанопиразинов, -оксазинов, -диоксинов и -дитинов, что в свою очередь будет стимулировать разработку удобных методов их синтеза. Мы надеемся, что настоящий обзор поможет заинтересованным химикам в их исследованиях, а также привлечет внимание специалистов в других областях.

Литература

1. A.Gasco, G.Rua, E.Menziani, G.M.Nano, G.Tappi. *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 769 (1969)
2. A.B.Sheremetev, N.N.Makhova, W.Friedrichsen. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **78**, 65 (2001)
3. А.Б.Шереметев. *Рос. хим. журн.*, **41** (2), 43 (1997)
4. А.Б.Шереметев. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 371 (1995)
5. А.Б.Шереметев. *Успехи химии*, **68**, 154 (1999)
6. N.Sato, J.Adachi. *J. Org. Chem.*, **43**, 341 (1978)
7. И.Л.Юдин, С.М.Аронова, А.Б.Шереметев. В кн. *Тезисы докладов 1-й Всероссийской конференции по химии гетероциклов памяти А.Н.Коста*. Суздаль, 2000. С. 429
8. А.В.Еремеев, В.Г.Андрианов, И.П.Пискунова. *Химия гетероцикл. соединений*, 613 (1978)
9. Пат. 2122492 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **100**, 204992 (1984)
10. L.D.Bratton, P.C.Unangst, J.R.Rubin, B.K.Trivedi. *J. Heterocycl. Chem.*, **38**, 1103 (2001)
11. С.В.Пирогов, С.Ф.Мельникова, И.В.Целинский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1699 (1997)
12. R.L.Willer. In *Report NWC-TP-6397 (AD-A122049)*. Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1982. P. 31
13. R.Atkins, A.Nielson, R.Willer, R.Hollins. *Nouv. Res. Rev.*, **26** (1983)
14. Пат. 4503229 США; *Chem. Abstr.*, **103**, 54099 (1985)
15. R.L.Willer, D.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **50**, 5123 (1985)
16. Q.Sun, X.Fu, M.Jiang, D.Xu, Y.Du. In *Proceedings of International Symposium on Pyrotechnics and Explosives*. China Academic Publishers, Beijing, 1987. P. 412
17. D.E.Dmitriev, E.V.Shatunova, A.B.Sheremetev. In *The Tenth International Conference on Organic Synthesis*. Bangalore, India, 1994. P. 219
18. Q.Sun, X.Fu, M.Jiang, D.Xu, Y.Du. In *The 181st National Meeting of American Chemical Society*. American Chemical Society, New York, 1981
19. А.Н.Терпигорев, С.Б.Рудакова. *Журн. орг. химии*, **34**, 1078 (1998)
20. В.В.Киселева, А.А.Гах, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2075 (1990)
21. А.В.Еремеев, В.Г.Андрианов, И.П.Пискунова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1196 (1978)
22. И.В.Крылова, Д.Д.Некрасов, Ю.С.Андрейчиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1457 (1988)
23. Пат. 1042321 РФ; *Chem. Abstr.*, **126**, 70177 (1997)
24. Ф.И.Гусейнов, Х.А.Асадов, Р.Н.Бурангулова, В.В.Москва. *Химия гетероцикл. соединений*, 1140 (2001)
25. Т.В.Московкина, В.А.Каминский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1002 (1999)
26. Т.М.Мельникова, Т.С.Новикова, Л.И.Хмельницкий, А.Б.Шереметев. *Mendeleev Commun.*, **30** (2001)
27. И.Л.Юдин, А.Б.Шереметев, С.М.Аронова. В кн. *Всероссийская конференция по химии органических соединений серы, фосфора и кремния. (Тез. докл.)*. С.-Петербург, 2002. С. 330
28. C.Grundmann, V.Mini, J.M.Dean, H.-D.Frommheld. *Liebigs Ann. Chem.*, **687**, 191 (1965)
29. Пат. 4539405 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 91609 (1986)
30. N.E.Alexandrou, D.N.Nicolaides. *J. Chem. Soc. C*, 2319 (1969)
31. J.K.Gallos, P.S.Lianis, D.N.Nicolaides. *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 1415 (1989)
32. C.Grundman, P.Grunanger. *The Nitride Oxides*. Springer-Verlag, Berlin; New York, 1971
33. J.W.Fischer, C.K.Lowe-Ma, R.A.Nissan, R.A.Hollins, R.L.Atkins. *Report NWC-TP-6984 (SBI-AD-E900)*, 934 (1989); *Chem. Abstr.*, **114**, 84864 (1991)
34. J.W.Fischer, R.A.Nissan, C.K.Lowe-Ma. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1677 (1991)
35. И.В.Целинский, С.Ф.Мельникова, Т.В.Романова, С.В.Пирогов, Г.Х.Хисамутдинов, Т.А.Мраткузина, В.Л.Королев, И.З.Кондюков, И.Ш.Абдрахманов, С.П.Смирнов. *Журн. орг. химии*, **33**, 1739 (1997)
36. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов. *Химия гетероцикл. соединений*, 717 (1996)
37. A.B.Sheremetev, V.O.Kulagina, L.V.Batog, O.V.Lebedev, I.L.Yudin, T.S.Pivina, V.G.Andrianov, I.B.Starchenkov. In *Proceedings of the Twenty-Second International Pyrotechnics Seminar*. Colorado, 1996. P. 377
38. E.A.Varella, D.N.Nicolaides. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 311 (1991)
39. D.N.Nicolaides, J.K.Gallos. *Synthesis*, 638 (1981)
40. А.Б.Шереметев, И.Л.Юдин. *Mendeleev Commun.*, 247 (1996)
41. Л.И.Хмельницкий, Т.И.Годовикова, С.С.Новиков. *Химия фуруксанов. Т. 1, 2*. Москва, Наука, 1999
42. С.Е.Сторер, А.Л.Рейнгольд, Т.В.Брилл. *Inorg. Chem.*, **30**, 360 (1991)
43. C.K.Lowe-Ma, J.W.Fischer, R.L.Willer. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1853 (1990)
44. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов, А.Ф.Мишнев. *Химия гетероцикл. соединений*, 564 (1999)
45. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов, А.Ф.Мишнев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1565 (1997)
46. А.Б.Шереметев, И.Л.Юдин, Н.Н.Мажова, И.В.Овчинников, Д.В.Лемперт. In *Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 128/1-12
47. Г.Х.Хисамутдинов, В.Л.Королев, Т.Н.Пархоменко, В.М.Шаронова, Е.С.Артемяева, И.Ш.Абдрахманов, С.П.Смирнов, Б.И.Уграк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1776 (1993)
48. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов, А.Ф.Мишнев. *Химия гетероцикл. соединений*, 250 (1997)
49. А.Б.Шереметев, И.Л.Юдин. *Mendeleev Commun.*, 66 (2002)

50. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов, А.Ф.Мишнев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1259 (1998)
51. N.G.Argyropoulos, J.K.Gallos, D.N.Nicolaides. *Tetrahedron*, **42**, 3631 (1986)
52. С.Насиотис, J.K.Gallos, G.Kokkinidis. *Electrochim. Acta*, **38**, 989 (1993)
53. M.S.Vrettou, J.K.Gallos, D.N.Nicolaides. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 813 (1988)
54. J.K.Gallos, N.G.Argyropoulos. *Synthesis*, 83 (1991)
55. Ю.В.Куликов, Г.Л.Русинов, К.И.Пашкевич. В кн. *V Всесоюзный симпозиум по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. (Тез. докл.)*. Черноголовка, 1991. С. 282
56. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1402 (1997)
57. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов, А.Ф.Мишнев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1120 (1997)
58. А.с. 1752734 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 75 (1992)
59. И.Л.Юдин, А.Б.Шереметев. В кн. *XX Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Казань, 1999. С. 75
60. И.Л.Юдин, С.М.Аронова, А.Б.Шереметев. В кн. *Всероссийская конференция «Органическая химия в XX веке»*. Звенигород, 2000. С. 130
61. I.L.Yudin, S.M.Aronova, A.B.Sheremetev, B.B.Averkiev, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 152 (2001)
62. O.A.Rakitin, N.V.Obruchnikova, L.I.Khmelnitski. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **78**, 309 (1993)
63. A.B.Sheremetev, I.L.Yudin, N.S.Aleksandrova, V.G.Andrianov, I.B.Starchenkov. In *Proceedings of the Twenty-Third International Pyrotechnics Seminar*. Tsukuba, Japan, 1997. P. 377
64. И.Б.Старченков, В.Г.Андрианов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1561 (1997)
65. Пат. 2167161 РФ; *Бюл. изобрет.*, (14) (2001)
66. A.B.Sheremetev, V.O.Kulagina, I.L.Yudin, N.E.Kuzmina. *Mendeleev Commun.*, 112 (2001)
67. D.E.Dmitriev, E.V.Shatunova, A.B.Sheremetev. In *The Tenth International Conference on Organic Synthesis*. Bangalore, India, 1994. P. 219
68. WO PCT 2001016357; *Chem. Abstr.*, **134**, 217175 (2001)
69. G.D.Sharma, S.G.Sangodkar, M.S.Roy. *Synth. Met.*, **75**, 201 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 161794 (1996)
70. G.D.Sharma, S.G.Sangodkar, M.S.Roy. *Synth. Met.*, **80**, 249 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 344023 (1996)
71. M.S.Roy, D.Saxena, G.D.Sharma, Manmeeta. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **12** (1), 45 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 203549 (2001)
72. R.Hu, L.Sun, X.Fu, Y.Liang, S.Wu, Y.Wang. *Thermochim. Acta*, **171**, 31 (1990)
73. Y.Oyumi, A.L.Rheingold, T.B.Brill. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4686 (1986)
74. Y.Oyumi, T.B.Brill. *Thermochim. Acta*, **116**, 125 (1987)
75. Y.Oyumi, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **68**, 209 (1987)
76. T.B.Brill. In *Chemistry and Physics of Energetic Materials*. (Ed. S.N.Bulusu). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P. 277
77. D.G.Patil, T.B.Brill. *Thermochim. Acta*, **235**, 225 (1994)
78. W.Freidrichsen. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **342**, 23 (1995)
79. T.S.Pivina, V.A.Shlyapochnikov. In *Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar. Vol. 1*. 1991. P. 212; *Chem. Abstr.* **117**, 11000 (1992)
80. Yu.Surikova, T.Pivina, A.Sheremetev, E.Arnautova, I.Yudin, N.Shubina, V.Korolev, V.Ivshin, V.Lebedev, Yu.Matyushin. In *Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 59/1-8
81. Ю.Алексеев. *Зарубежн. воен. обозрение*, (10), 42 (1990)
82. А.Б.Шереметев, О.В.Харитоновна, Е.В.Манцева, В.О.Кулагина, Е.В.Шатунова, Н.С.Александрова, Т.М.Мельникова, Е.А.Иванова, Д.Е.Дмитриев, В.А.Эман, И.Л.Юдин, В.С.Кузьмин, Ю.А.Стреленко, Т.С.Новикова, О.В.Лебедев, Л.И.Хмельницкий. *Журн. орг. химии*, **35**, 1555 (1999)
83. A.B.Sheremetev, V.O.Kulagina, N.S.Aleksandrova, D.E.Dmitriev, Yu.A.Strelenko, V.P.Lebedev, Yu.N.Matyushin. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **23**, 142 (1998)
84. A.B.Sheremetev, E.V.Mantseva, N.S.Aleksandrova, I.L.Yudin, T.S.Novikova. In *Proceedings of the 31st International Annual Conference of ICT. Energetic Materials: Analysis, Diagnostics, and Testing*. Karlsruhe, 2000. P. 103/1-4
85. А.с. 1715808 СССР; *Chem. Abstr.*, **117**, 234041 (1992)
86. А.с. 1715809 СССР; *Chem. Abstr.*, **117**, 191867 (1992)
87. A.B.Sheremetev, E.V.Mantseva, N.S.Aleksandrova, V.S.Kuzmin, L.I.Khmelnitskii. *Mendeleev Commun.*, 25 (1995)
88. А.с. 1643546 СССР; *Chem. Abstr.*, **116**, 59384 (1992)
89. Пат. 683159 Европа; *Chem. Abstr.*, **124**, 202270 (1996)

ADVANCES IN THE CHEMISTRY OF FURAZANO[3,4-*b*]PYRAZINES AND THEIR ANALOGUES

A.B.Sheremetev, I.L.Yudin

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328*

Data on the methods of synthesis, reactivity and applications of furazans fused to six-membered heterocycles with two heteroatoms in positions 1 and 4 are considered and described systematically.

Bibliography — 89 references.

Received 4th October 2002