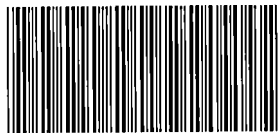


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

---



**005047022**

*на правах рукописи*

**КЛЕНОВ  
МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ**

**ГЕНЕРАЦИЯ ИОНОВ ОКСОДИАЗОНИЯ.  
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА 1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ**

02.00.03 — Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**2 0 СЕН 2012**

**Москва – 2012**

Работа выполнена в Лаборатории химии нитросоединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Чураков Александр Михайлович** –  
доктор химических наук, профессор

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Бабаев Евгений Вениаминович** –  
доктор химических наук, профессор,  
Химический факультет МГУ  
им. М.В. Ломоносова, вед.н.с.

**Старосотников Алексей Михайлович** –  
кандидат химических наук,  
ИОХ РАН, с.н.с.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
химической физики Российской академии  
наук

Защита состоится 9 октября 2012 года, в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
Диссертационного совета Д 002.222.01 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47,  
конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической  
химии им. Н. Д. Зелинского РАН.

Автореферат разослан 7 сентября 2012 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим  
направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому  
секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
Д 002.222.01 при ИОХ РАН

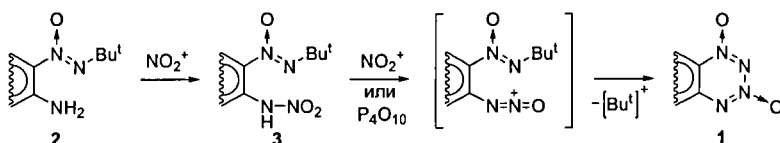
доктор химических наук



Л. А. Родиновская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Одной из актуальных проблем современной химии энергоемких веществ является конструирование соединений с высоким содержанием азота и оптимальным кислородным балансом. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды (ТДО) – новый перспективный "строительный блок" для создания полиазот-кислородных высокоэнергетических соединений. В нашей лаборатории был разработан общий синтетический подход к аннелированным ТДО **1**, включающий нитрование ароматических или гетероциклических соединений **2**, содержащих в соседних положениях amino- и *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппы, и циклизацию образовавшихся нитраминнов **3** с помощью нитрующих или фосфорилирующих реагентов. Используя этот подход, были получены ТДО **1**, аннелированные бензольным, пиридиновым и фуразановым циклами.



Предполагается, что механизм замыкания ТДО-цикла включает промежуточный ион оксидиазония  $[\text{R}-\text{N}=\text{N}=\text{O}]^+$ . Подтверждение образования этого практически неизученного иона является актуальной задачей. Актуальна также разработка новых методов генерации этого иона, поскольку способность к циклизации соединений **3** сильно различается в зависимости от конкретного субстрата.

Неаннелированные ТДО **4** на сегодняшний день практически не изучены. В то же время они могут представлять значительный интерес как самостоятельные энергоемкие вещества или полупродукты для их синтеза. В связи с этим разработка способов получения неаннелированных ТДО **4** актуальна. Наиболее перспективными представляются два варианта синтеза этих соединений: (1) раскрытие бензольного кольца в бензотетразин-1,3-диоксидах (БТДО) **1**; (2) разработка методов замыкания ТДО-цикла исходя из алкенов, предполагающая генерацию иона оксидиазония, связанного с неароматической системой.

Также актуально выяснить, возможно ли существование ионов оксидиазония, связанных с гетероатомом  $[\text{RO}-\text{N}=\text{N}=\text{O}]^+$  и  $[\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}=\text{O}]^+$ , которые могли бы открыть дорогу для синтеза новых полиазот-кислородных систем.

В соответствии с вышесказанным, основными целями настоящей работы являются:

- подтверждение образования иона оксидиазония, связанного с ароматическим циклом, путем вовлечения его в реакцию электрофильного ароматического замещения; разработка новых эффективных методов генерации иона оксидиазония;

создание на этой основе новых способов получения аннелированных ТДО 1;

- разработка новых способов синтеза неаннелированных ТДО 4 раскрытием бензольного ядра в бензотетразин-1,3-диоксидах 1;
- создание методов синтеза алкенов, имеющих vicinalные *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы и нитраминную группу (или ее синтетические эквиваленты);
- создание методов генерации иона оксодиазония, связанного с алкеном; разработка на этой основе методов синтеза неаннелированных ТДО 4;
- синтез *H*-форм *N*-нитрогидроксиламина и *N*-нитрогидразина и их использование для генерации иона (фенокси)оксодиазония  $[\text{ArO-N=N=O}]^+$  и иона (амино)оксодиазония  $[\text{R}_2\text{N-N=N=O}]^+$ .

**Научная новизна и практическая ценность диссертации.** Образование иона оксодиазония  $[\text{R-N=N=O}]^+$  из первичной нитраминной группы подтверждено вовлечением его в реакцию внутримолекулярного электрофильного ароматического замещения на примере циклизации 3-(нитрамино)-4-арилфуразанов в фуразано[3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксиды. Предложен ряд новых реагентов для генерации иона оксодиазония из первичной нитраминной группы: сульфорирующие и ацетилирующие реагенты, а также кислоты Бренстеда. Разработан новый метод генерации иона оксодиазония из метокси(оксидо)дiazенильной группы  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{OMe}$  под действием кислот Бренстеда и Льюиса. Впервые получены незамещенный фуразано[3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксид и его нитропроизводные.

С использованием вновь разработанных способов генерации иона оксодиазония созданы два новых метода синтеза бензотетразин-1,3-диоксидов: (1) из 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов под действием системы  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  и (2) из *O*-алкильных производных 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов под действием кислот Бренстеда и Льюиса.

Разработан новый подход к синтезу неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, основанный на реакции эфира  $\text{BF}_3$  с алкенами, содержащими в соседних положениях *трет*-бутил-*NNO*-азокси- и алкокси(оксидо)дiazенильную группы. Этим методом получены неизвестные ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, содержащие следующие заместители:  $-\text{N}(\text{O})=\text{NBu}^t$ ,  $\text{SMe}$ ,  $\text{SO}_2\text{Me}$ , морфолино,  $-\text{NHBu}^t$ .

Разработан новый метод синтеза неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов озонлизом диметоксибензотетразин-1,3-диоксидов. Этим методом получены неизвестные ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды содержащие заместители  $\text{CO}_2\text{Me}$  и  $\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{Me}$ .

Разработан метод синтеза неизвестных ранее соединений, содержащих две *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы у одного атома углерода.

Разработан метод синтеза неизвестных ранее алкенов, содержащих в соседних положениях *трет*-бутил-*NNO*-азокси- и алкокси(оксидо)дiazенильные группы.

Синтезированы *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламин и *N*-(нитрамино)-фталимид – первые *H*-формы *N*-нитрогидроксиламина и *N*-нитрогидразина.

Показано, что *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламин под действием кислот Бренстеда превращается в 4-нитропирокатехин и его *O*-замещенные производные, а под действием фосфорного ангидрида в присутствии нитрилов – в 2-алкил(арил)-5-нитро-1,3-бензоксазолы. Предложены механизмы этих превращений через промежуточный ион (феноксид)оксодиазония  $[\text{ArO-N=N=O}]^+$ .

Предложена схема термического распада *N*-(нитрамино)фталимида, включающая промежуточный ион (амино)оксодиазония  $[\text{R}_2\text{N-N=N=O}]^+$  ( $\text{R}_2\text{N}$  = фталимид).

**Публикации и апробация работы.** По результатам работы опубликовано 9 научных статей и 4 тезиса докладов на Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (Москва, 2009 г.) и Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии» (Москва, 2010 г.).

**Структура и объем диссертации.** Материал диссертации изложен на 197 страницах и включает 132 схемы, 29 таблиц, 16 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список включает 109 наименований. Литературный обзор посвящен известным способам генерации ионов оксодиазония и методам синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и их предшественников.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Ю. А. Стреленко и к.х.н. М. И. Стручковой за съемку спектров ЯМР, к.х.н. А. О. Чижову и к.х.н. В. А. Королеву за съемку масс-спектров, к.х.н. В. Н. Солкану за проведение квантово-химических расчетов, ст. инж. Н. С. Юсупову за помощь в проведении озонолиза, а также сотрудникам Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН д.х.н. К. А. Лысенко и И. В. Ананьеву за выполнение рентгеноструктурных анализов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

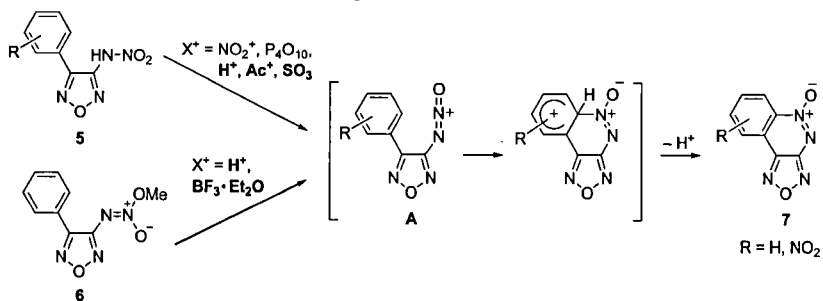
Обсуждение результатов работы состоит из двух глав А и Б. Первая глава посвящена подтверждению образования иона оксодиазония на модельных соединениях и разработке новых способов его генерации. Во второй главе рассмотрены новые методы синтеза аннелированных и неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов.

### А. ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА ОКСОДИАЗОНИЯ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ЕГО ГЕНЕРАЦИИ

#### 1. Реакции электрофильного ароматического замещения с участием иона оксодиазония

Основная задача первой части настоящей работы – подтверждение образования иона оксодиазония в соединениях ароматического ряда путем вовлечения его в

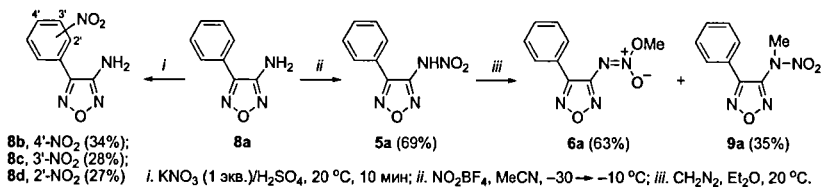
реакцию внутримолекулярного электрофильного ароматического замещения и разработка новых эффективных методов его генерации. В качестве основных модельных соединений для решения этой задачи выбраны 3-(нитрамино)-4-арилфуразаны **5** и *O*-метилированный нитрамин **6**. Строение этих соединений обуславливает возможность участия иона оксодиазония во внутримолекулярном электрофильном замещении протона в бензольном кольце, приводящем к образованию фуразано[3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксидов (ФЦО) **7**. Для генерации иона оксодиазония **A** из соединений **5** и **6** использовали как ранее применявшиеся реагенты (нитрующие и фосфорилирующие), так и новые (ацилирующие и сульфирующие). Кроме того, использованы кислоты Бренстеда и Льюиса.



### 1.1. Синтез модельных соединений

Реакция 3-амино-4-фенилфуразана (**8a**) с одним эквивалентом  $\text{KNO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к образованию всех трех возможных изомерных 3-амино-4-(нитрофенил)фуразанов (схема 1), а именно, соединений **8b**, **8c** и **8d**, которые были разделены с помощью препаративной ТСХ.

Схема 1



Нитрование аминифуразана **8a** тетрафторборатом нитрония в MeCN приводит к *N*-нитрамину **5a**. Метилирование нитрамина **5a** диазометаном в эфирном растворе приводит к смеси *O*- и *N*-метильных производных **6a** и **9a** в соотношении 1.8 : 1, которые разделили с помощью препаративной ТСХ.

### 1.2. Генерация иона оксодиазония из *O*-метильного производного *N*-нитрамина под действием кислот или $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

*O*-Метильное соединение **6a** в растворах концентрированных кислот превращается в ФЦО **7a** с хорошими выходами (схема 2, таблица 1). Скорость циклизации сильно зависит от силы кислоты. Так, в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реакция заканчивается

значительно быстрее, чем в  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Циклизация происходит также под действием кислоты Льюиса, например  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , однако, выход ФЦО **7a** при этом существенно ниже.

Схема 2

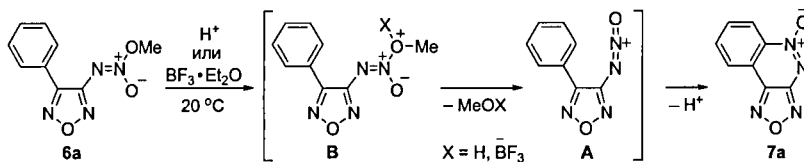


Таблица 1. Образование ФЦО **7a** при реакции соединения **6a** с кислотами или  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

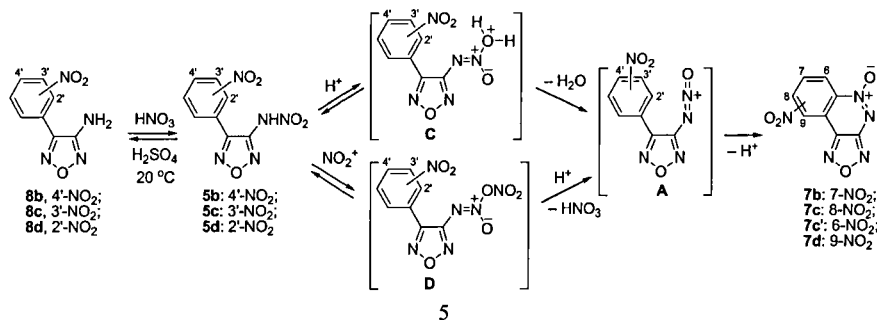
Кислота (концентрация, %)	Функция кислотности Гаммета $H_0$	Время реакции	Выход ФЦО <b>7a</b> (%)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (100)	-11.94	5 мин	78
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (93)		5 мин	70
$\text{MeSO}_3\text{H}$ (100)	-7.74	30 мин	83
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (100)	-2.71	3 суток	79
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$		1 сутки	31

Мы предполагаем, что реакция циклизации соединения **6a** под действием кислот или  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  проходит через промежуточный комплекс **B**, который диссоциирует с образованием иона оксодиазония **A** (схема 2). Далее происходит внутримолекулярная реакция иона оксодиазония с фенильным кольцом с образованием фуразано[3,4-*c*]индолин-5-оксида **7a**.

### 1.3. Генерация иона оксодиазония из *N*-нитроаминов под действием серно-азотной нитрующей смеси

Реакция 3-амино-4-(4'-нитрофенил)фуразана **8b** с одним эквивалентом 100%-ной  $\text{HNO}_3$  в серной кислоте приводит к образованию 7-нитро-ФЦО **7b** (схема 3, таблица 2). Циклизация происходит достаточно медленно – за 1 час образуется 11% ФЦО **7b**, для получения ФЦО **7b** с выходом около 80% требуется 24 ч. Для синтеза других изомеров нитро-ФЦО **7** с таким же выходом требуется несколько суток.

Схема 3



**Таблица 2.** Синтез нитрозамещенных ФЦО **7b-d** из аминифуразанов **8b-d**

Исходное соединение	Реагенты	Время реакции (ч)	ФЦО	Положение заместителей в ФЦО 7	Выход ФЦО 7 (%)
<b>8b</b>	HNO <sub>3</sub> (1 экв.)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	<b>7b</b>	7-NO <sub>2</sub>	11
<b>8b</b>	HNO <sub>3</sub> (1 экв.)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	<b>7b</b>	7-NO <sub>2</sub>	79
<b>8b</b>	KNO <sub>3</sub> (10 экв.)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	<b>7b</b>	7-NO <sub>2</sub>	95
<b>8c</b>	KNO <sub>3</sub> (10 экв.)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	<b>7c</b>	8-NO <sub>2</sub>	42
			<b>7c'</b>	6-NO <sub>2</sub>	51
<b>8d</b>	KNO <sub>3</sub> (10 экв.)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	<b>7d</b>	9-NO <sub>2</sub>	92

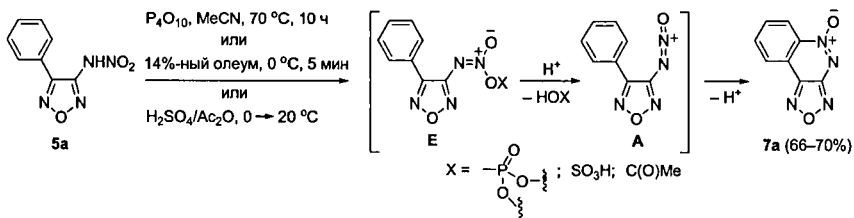
С целью создания удобной препаративной методики в реакции использовался 10-кратный избыток нитрующего реагента (KNO<sub>3</sub>). Такой метод позволил синтезировать ФЦО **7b-d** с выходами 92–95% (см. таблицу 2). Из 3-амино-4-(3'-нитрофенил)фуразана **8c** получена смесь изомерных 8-нитро- и 6-нитро-ФЦО **7c** и **7c'** соответственно. Фуразано[3,4-с]циннолин-5-*N*-оксиды **7a-d** представляют собой новую гетероциклическую систему.

Мы предполагаем, что механизм превращения аминифуразанов **8b-d** в ФЦО **7b-d** включает образование нитрамина **5b-d**, из которых генерируются ионы оксодиазония **A**, приводящие к продуктам **7b-d** (см. схему 3). Возможны два механизма генерации ионов оксодиазония **A** из нитрамина **5** в серно-азотной нитрующей смеси. Первый вариант включает протонирование нитрамина по атому кислорода с образованием интермедиата **C**, который диссоциирует на молекулу H<sub>2</sub>O и катион **A**. Этот механизм, вероятно, преимущественно реализуется при проведении реакции с одним эквивалентом HNO<sub>3</sub>. Второй вариант включает нитрование нитрамина азотной кислотой по атому кислорода с образованием интермедиата **D**, который после протонирования может диссоциировать с образованием катиона **A**. Вероятно, этот механизм реализуется при использовании 10-кратного избытка нитрующего реагента.

#### 1.4. Генерация иона оксодиазония из *N*-нитроамина под действием P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, SO<sub>3</sub>, и системы Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Нами найдено, что взаимодействие нитрамина **5a** с рядом дегидратирующих реагентов приводит к образованию ФЦО **7a** с хорошими выходами (схема 4).

**Схема 4**





Так, нагревание нитрамина **5a** в сухом MeCN с двадцатикратным избытком P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> приводит к образованию ФЦО **7a** с выходом 66%. Проведение циклизации нитрамина **5a** под действием 14%-ного олеума позволяет получить ФЦО **7a** с выходом 70%. Побочно образуется смесь 3-амино-4-(нитрофенил)фуразанов **8b-d** (суммарный выход 30%). Также ФЦО **7a** образуется с выходом 70% при реакции нитрамина **5a** с избытком As<sub>2</sub>O в присутствии двух экв. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Важными преимуществами последнего метода являются мягкие условия процесса и слабокислая среда.

Мы предполагаем, что электрофильные реагенты атакуют нитрамин **5a** по атому кислорода нитрогруппы, что приводит к *O*-замещенным нитраминам **E** (см. схему 4). Последние диссоциируют (возможно после протонирования) с образованием иона оксодиазония **A**, который далее участвует в образовании ФЦО **7a**.

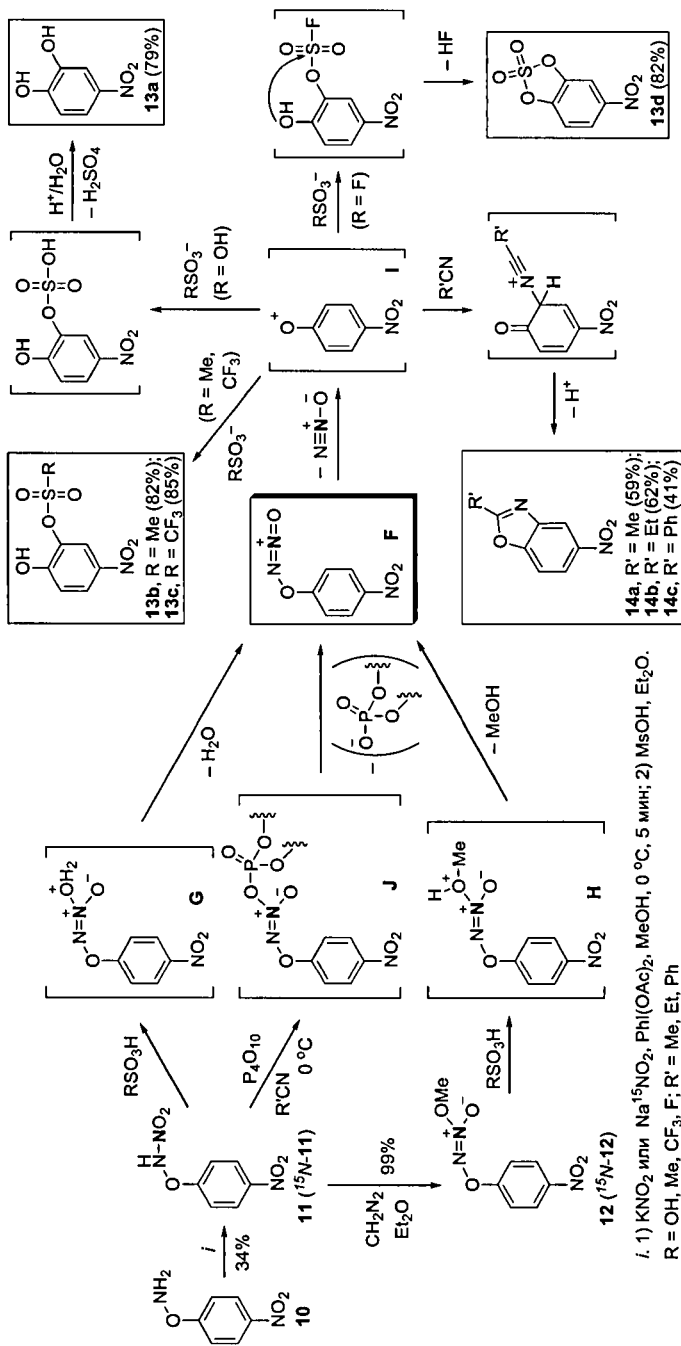
Таким образом, превращение нитраминов **5a-d** в ФЦО **7a-d** под действием нитрующих, фосфорилирующих, сульфидирующих и ацилирующих реагентов является серьезным аргументом в пользу промежуточного образования иона оксодиазония  $[-N=N=O]^+$ . Этот катион вступает во внутримолекулярную реакцию электрофильного замещения с бензольным кольцом, не содержащим заместителей, а также с дезактивированным ароматическим кольцом, содержащим нитрогруппы в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях. Кроме того, на примере циклизации *O*-метильного соединения **6a** в циннолин-*N*-оксид **7a** разработан новый способ генерации иона оксодиазония из метокси(оксидо)дiazенильной группы  $-N=N(O)OMe$  под действием кислот Бренстеда и Льюиса.

## 2. Генерация иона (фенокси)оксодиазония $[NO_2C_6H_4O-N=N=O]^+$ и его превращения

Одной из задач первой части работы являлась проверка принципиальной возможности генерации иона (фенокси)оксодиазония  $[ArO-N=N=O]^+$  **F**, в котором NNO фрагмент связан с атомом кислорода (схема 5).

Его предшественниками могли бы быть *N*-нитрогидроксиламин ArO-NHNO<sub>2</sub> и его *O*-метильное производное ArO-N=N(O)OMe. В качестве модельного соединения выбран *O*-(4-нитрофенил)гидроксиламин **10**, из которого был синтезирован *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламин (НГА) **11** с помощью реакции окислительного нитрования (см. схему 5). Этот метод *N*-нитрования, недавно разработанный в нашей лаборатории, позволяет избегать сильноокислой среды при проведении реакции. Нитрующим реагентом является KNO<sub>2</sub> в присутствии PhI(OAc)<sub>2</sub> в качестве окислителя. НГА **11** – первая Н-форма *N*-нитрогидроксиламина, которую удалось выделить в чистом виде. Это соединение обладает невысокой стабильностью, плавится с разложением при температуре 69–70 °С.

Схема 5



1. 1) KNO<sub>2</sub> или Na<sup>15</sup>NO<sub>2</sub>, Ph(OAc)<sub>2</sub>, MeOH, 0 °C, 5 мин; 2) MsOH, Et<sub>2</sub>O.  
 R = OH, Me, CF<sub>3</sub>; R' = Me, Et, Ph

Примечание. Жирным шрифтом выделены меченые атомы <sup>15</sup>N.

Структура НГА **11** однозначно подтверждена его метилированием diazometаном в эфирном растворе с образованием *O*-метильного соединения **12**. По аналогичной схеме с использованием  $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$  были получены НГА  $^{15}\text{N}$ -**11** и *O*-метильное соединение  $^{15}\text{N}$ -**12**, меченые изотопом  $^{15}\text{N}$  (на схеме 5 жирным шрифтом выделены меченые атомы  $^{15}\text{N}$ ). Меченый нитрамин  $^{15}\text{N}$ -**11** использован при установлении механизма распада нитрогидроксиламинов в кислой среде.

Генерацию иона (фенокси)оксодиазония **F** из соединений **11** и **12** проводили под действием кислот, а также  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (в случае НГА **11**). Взаимодействие НГА **11** и *O*-метильного соединения **12** с конц. кислотами:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MeSO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  и  $\text{HSO}_3\text{F}$  приводит к выделению  $\text{N}_2\text{O}$  и образованию 4-нитропирокатехина **13a** и его сульфопроизводных **13b-d** (см. схему 5).

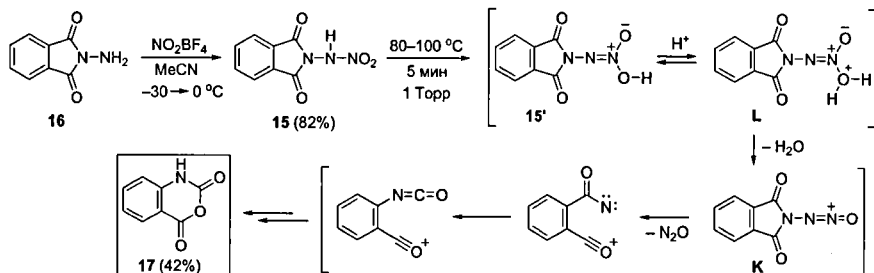
Мы предложили следующий механизм этих превращений. На первой стадии при протонировании соединений **11** и **12** по атому кислорода образуются интермедиаты **G** и **H**, которые затем элиминируют молекулы воды и метанола, соответственно. В результате образуется ион (фенокси)оксодиазония **F**, который выбрасывает молекулу  $\text{N}_2\text{O}$  с образованием амбидентного оксениевого иона **I**. Далее этот ион реагирует с анионом  $\text{RSO}_3^-$  ( $\text{R} = \text{OH}, \text{Me}, \text{CF}_3, \text{F}$ ) по *орто*-атому углерода фенильного кольца с образованием соединений **13a-d**. При реакции соединений  $^{15}\text{N}$ -**11** и  $^{15}\text{N}$ -**12** с  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  происходит выделение закиси азота  $\text{N}^{15}\text{NO}$  (по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ ), что подтверждает предложенный механизм.

Реакция НГА **11** с избытком  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в растворе нитрилов ( $\text{MeCN}$ ,  $\text{EtCN}$ ,  $\text{PhCN}$ ) приводит к выделению  $\text{N}_2\text{O}$  и образованию 2-*R*'-5-нитро-1,3-бензоксазолов **14a-c** ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) (см. схему 5). Предполагаемая схема превращения НГА **11** в 2-*R*'-5-нитро-1,3-бензоксазолы **14a-c** включает в себя фосфорилирование НГА **11** по атому кислорода нитраминной группы с образованием *O*-фосфорилированного производного **J**, его диссоциацию с образованием иона (фенокси)оксодиазония **F** и элиминирование молекулы  $\text{N}_2\text{O}$ , приводящее к оксениевому иону **I**. Этот ион реагирует с молекулой нитрила по *орто*-положению фенильного кольца, давая 1,3-бензоксазолы **14a-c**. Существование иона оксодиазония **F** как кинетически независимой частицы подтверждено квантово-химическими расчетами.

### 3. Синтез *N*-нитрогидразина $\text{R}_2\text{N-NHNO}_2$ – предшественника иона (амино)оксодиазония $[\text{R}_2\text{N-N=N=O}]^+$ (**K**)

Потенциальным предшественником иона (амино)оксодиазония  $[\text{R}_2\text{N-N=N=O}]^+$  **K** мог бы быть *N*-нитрогидразин типа  $\text{R}_2\text{N-NHNO}_2$ . В качестве модели мы выбрали *N*-(нитрамино)фталимид **15**, полученный нитрованием *N*-аминофталимида **16** тетрафторборатом нитрония. Соединение **15** – первая выделенная *H*-форма *N*-нитрогидразина (схема б). Его строение однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

### Схема 6



*N*-Нитраминофталимид **15** обладает невысокой термической стабильностью (т.пл. 82–84 °С с разложением). Основным продуктом термического распада нитрогидразина **15** в вакууме (1 Торр) при 80 → 100 °С является изатовый ангидрид **17** (выход 42%). Механизм его образования, видимо, включает генерацию промежуточного иона (амино)оксодиазония **K** (см. схему 6). При нагревании NH-форма **15** может равновесно переходить в OH-форму **15'**, автопротолиз которой может приводить к катиону **L**. Последующее отщепление воды приводит к иону (амино)оксодиазония **K**. Выброс N<sub>2</sub>O и последующие превращения дают изатовый ангидрид **17**.

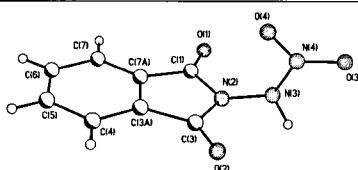


Рис. 1. Общий вид молекулы *N*-нитраминофталимида **15** по данным РСА.

## Б. РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА 1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ

Вторая часть настоящей работы посвящена решению двух задач: разработке новых методов синтеза бензотетразин-1,3-диоксидов (БТДО) **1** и созданию подходов к синтезу неаннелированных ТДО **4**.

### 1. Новые методы синтеза бензотетразин-1,3-диоксидов **1**

Для создания новых методов синтеза бензотетразин-1,3-диоксидов **1** нами были выбраны два вновь разработанных способа генерации иона оксодиазония, показавшие свою эффективность для получения фуранано[3,4-с]циннолин-5-оксидов **7** (см. часть А, разделы 1.2 и 1.4). Первый способ – это реакция первичных нитрамино с системой Ас<sub>2</sub>О/Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Второй – реакция *O*-алкильных производных нитрамино с кислотами Бренстеда или Льюиса.

#### 1.1. Синтез бензотетразин-1,3-диоксидов **1** из 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азоксн)-*N*-нитроанилинов **3** под действием системы Ас<sub>2</sub>О/Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

В качестве модельных соединений для циклизации в БТДО **1** выбраны незамещенный 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азоксн)-*N*-нитроанилин **3а**, его моно- и дибромзамещенные производные **3б** и **3с**, соответственно. *N*-Нитроамины **3а-с**

получены нитрованием 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)анилинов **2a-c** тетрафторборатом нитрония (схема 7).

Реакция 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов **3a-c** с избытком  $Ac_2O$  в присутствии одного эквивалента  $H_2SO_4$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к БТДО **1a-c** с высокими выходами (схема 7, таблица 3).

Схема 7

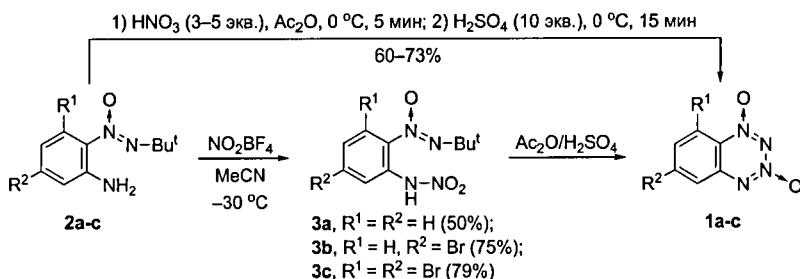


Таблица 3. Синтез БТДО **1a-c** из нитраминов **3a-c**

Нитрамин <b>3</b> , БТДО <b>1</b>	$R^1$	$R^2$	Мольное соотношение <b>3</b> : $H_2SO_4$	Время реакции	Выход БТДО <b>1</b> (%)
<b>a</b>	H	H	1 : 1	5 мин	99
<b>b</b>	H	Br	1 : 1	5 мин	97
<b>c</b>	Br	Br	1 : 1	1 сут	84
<b>c</b>	Br	Br	1 : 10	5 мин	86

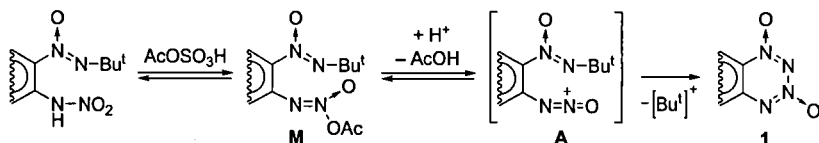
Для замыкания нитраминов **3a,b** в этих условиях требуется 5 мин. В то же время циклизация нитрамина **3c** в тех же самых условиях происходит за 1 сутки, что мы объясняем стерическим влиянием атома Br, расположенного в *орто*-положении к *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппе. Увеличение количества  $H_2SO_4$  до 10-ти экв. уменьшает продолжительность реакции циклизации нитрамина **3c** до 5 мин.

Синтез БТДО **1b,c** был проведен также напрямую из 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)анилинов **2b,c** (см. схему 7). Для этого к раствору анилина **2b,c** в  $Ac_2O$  сначала прибавляли избыток конц.  $HNO_3$  до полного исчезновения исходного соединения, при этом образуются нитрамины **3b,c** (контроль ТСХ). Затем в реакционную массу добавляли избыток  $H_2SO_4$ . Однако, выход БТДО **1b,c** по этой методике существенно меньше, что связано с образованием ряда побочных продуктов, затрудняющих выделение БТДО.

Мы предполагаем, что механизм образования 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидного цикла в вышеприведенных реакциях включает стадию образования иона оксодиазония **A** (схема 8). При взаимодействии  $Ac_2O$  с  $H_2SO_4$  образуется ацетилсульфат, который ацетирует нитрамин по атому кислорода с образованием соединения **M**. Это соединение протонируется серной кислотой и отщепляет

молекулу AcOH, давая катион А, который далее участвует в образовании тетразин-1,3-диоксидного цикла.

Схема 8

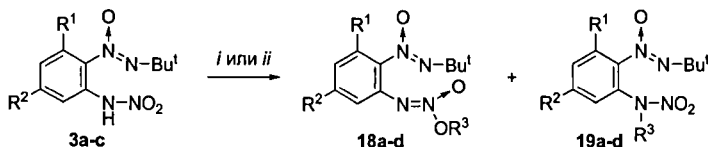


## 1.2. Синтез бензотетразин-1,3-диоксидов 1 из *O*-алкильных производных 2-(*mpem*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов 18

Второй новый метод синтеза БТДО 1 основан на циклизации *O*-алкильных производных 2-(*mpem*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов 18 под действием сильных кислот или  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . В качестве модельных соединений мы выбрали *O*-метильные производные незамещенного и бромзамещенных 2-(*mpem*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов, а также *O*-изопропильное производное 2-(*mpem*-бутил-*NNO*-азокси)-5-бром-*N*-нитроанилина.

Метилирование нитраминов 3а-с диазометаном в эфирном растворе при 20 °С с высокими выходами приводит к смеси *O*- и *N*-метильных производных 18а-с и 19а-с в соотношении близком к 1 : 1 (схема 9, таблица 4), которые разделили с помощью препаративной ТСХ. Алкилирование Ag-соли нитрамина 3b избытком *i*-PrBr в  $\text{Et}_2\text{O}$  приводит исключительно к продукту *O*-алкилирования 18d с выходом 71%.

Схема 9



*i.*  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 20 °С; *ii.* 1)  $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ , 2) *i*-PrBr (10 экв.),  $\text{Et}_2\text{O}$ , 35 суток.

Таблица 4. Алкилирование 2-(*mpem*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов 3а-с

Нитрамин 3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Методика	<i>O</i> -, <i>N</i> -алкильные соединения 18, 19	R <sup>3</sup>	Выход (%)	
						18	19
a	H	H	<i>i</i>	a	Me	48	47
b	H	Br	<i>i</i>	b	Me	35	48
c	Br	Br	<i>i</i>	c	Me	42	51
b	H	Br	<i>ii</i>	d	<i>i</i> -Pr	71	—

*O*-Алкильные соединения 18а-д в растворах концентрированных кислот превращаются в БТДО 1а-с в большинстве случаев с количественными выходами (схема 10, таблица 5). Скорость циклизации определяется силой кислоты. Так, в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соединения 18а-д полностью превращаются за 5–10 мин, а в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  для завершения реакции требуется до 2 суток (в случае соединения 18с).

Циклизация *O*-алкильных соединений **18a-d** в БТДО **1a-c** происходит с высокими выходами также под действием кислоты Льюиса, например  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

Схема 10

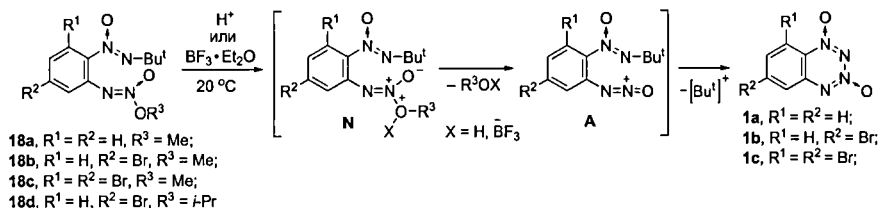


Таблица 5. Синтез БТДО **1a-c** из *O*-алкильных соединений **18a-d**

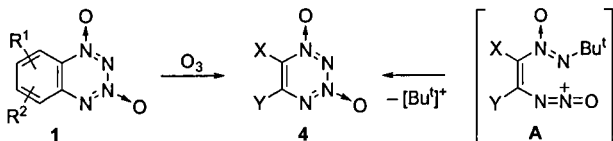
<i>O</i> -алкильные соединения	Кислота	Функция кислотности Гаммета $H_0$	Время реакции	БТДО	Выходы <b>1</b> (%)
<b>18a-c</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-11.94	5–10 мин	<b>1a-c</b>	97–99
<b>18d</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-11.94	5 мин	<b>1b</b>	10
<b>18a-c</b>	$\text{MeSO}_3\text{H}$	-7.74	10 мин – 1 ч	<b>1a-c</b>	89–99
<b>18d</b>	$\text{MeSO}_3\text{H}$	-7.74	10 мин	<b>1b</b>	6
<b>18a-d</b>	$\text{CF}_3\text{COOH}$	-2.71	30 мин – 2 сут	<b>1a-c</b>	98–99
<b>18a-d</b>	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$		45 мин – 7 ч	<b>1a-c</b>	83–99

Мы предполагаем, что реакция циклизации *O*-алкильных соединений **18a-d** под действием кислот или  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  проходит через промежуточный комплекс **N**, который диссоциирует с образованием иона оксодиазония **A** (см. схему 10).

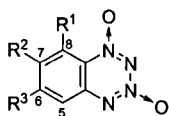
Таким образом, нами были разработаны два новых метода синтеза бензотетразин-1,3-диоксидов **1** из 2-(*mpe*t-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов **3** под действием системы  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  и из *O*-алкильных производных 2-(*mpe*t-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов **18** под действием кислот или  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

## 2. Новые подходы к синтезу неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов

Нами были предложены и успешно реализованы два новых подхода к синтезу неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов **4**. Первый подход заключается в раскрытии бензольного цикла в бензотетразин-1,3-диоксидах **1** с помощью озонлиза. Второй подход является принципиально новым и основан на замыкании тетразин-1,3-диоксидного цикла из ациклических предшественников путем генерации иона оксодиазония **A** на алкеновом субстрате.



## 2.1. Озонолиз бензотетразин-1,3-диоксидов 1



**1a**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H;

**1d**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe;

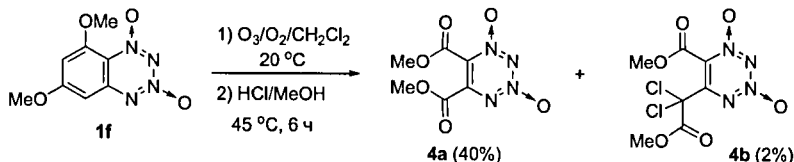
**1e**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = NMe<sub>2</sub>;

**1f**, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H;

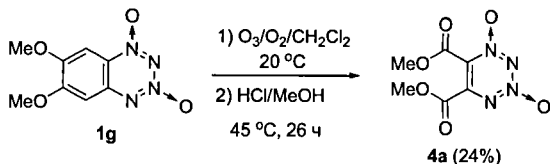
**1g**, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = OMe;

Мы изучили реакцию озонолиза ряда БТДО: незамещенного БТДО **1a**, БТДО с одним донорным заместителем (6-метокси-БТДО **1d** и 6-диметиламино-БТДО **1e**) и с двумя донорными заместителями (6,8-(диметокси)-БТДО **1f** и 6,7-(диметокси)-БТДО **1g**). Озонолиз проводили при 20 °С в хлористом метиле (озон генерировался со скоростью 6 г/час с помощью озонатора, работающего на кислороде). Оказалось, что в этих условиях незамещенный БТДО **1a** не вступает в реакцию с озоном (практически не изменяется за 20 мин). БТДО **1d**, имеющий одну электронодонорную метоксигруппу, также практически не реагирует с озоном в этих условиях. В то же время БТДО **1e**, содержащий более донорную диметиламинную группу, подвергается озонолизу достаточно быстро (10 мин). Однако в результате реакции образуется сложная смесь продуктов.

Более успешно протекает реакция озонолиза БТДО, имеющих две метоксигруппы. Так озонолиз 6,8-(диметокси)-БТДО **1f** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20 °С проходит с приемлемой скоростью (1 г БТДО **1f** расходуется за 30 мин) и приводит к одному основному первичному продукту озонолиза (по данным ТСХ). Обработка реакционной смеси избытком раствора HCl в MeOH при 45 °С в течение 6 ч приводит к образованию диметилового эфира тетразиндикарбоновой кислоты **4a** с выходом 40%. Кроме того, из реакционной смеси выделено небольшое количество дихлорзамещенного эфира **4b** (выход 2%).



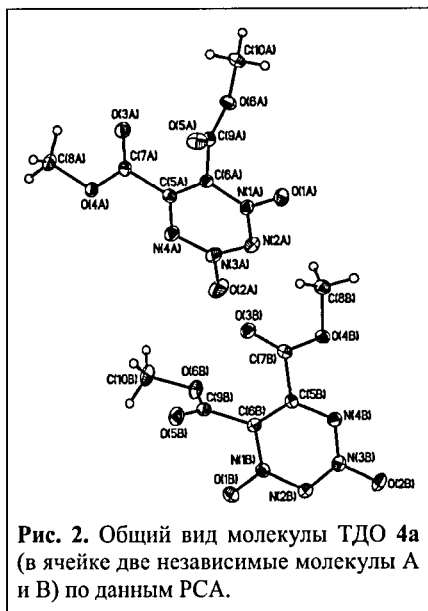
Озонолиз изомерного 6,7-(диметокси)-БТДО **1g** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20 °С проходит значительно медленнее (130 мг БТДО **1g** расходуется за 15 мин), чем озонолиз БТДО **1f**. При этом также образуется один основной первичный продукт озонолиза (по данным ТСХ).



Последующая обработка реакционной смеси избытком раствора HCl в MeOH при 45 °С требует более длительного времени (26 ч). В результате получается



диметилловый эфир тетразиндикарбоновой кислоты **4a**, но с более низким выходом (24%).



Строение неаннелированных ТДО **4a** и **4b** однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 2 и 3). По данным РСА в молекулярной ячейке кристалла ТДО **4a** располагаются две независимые молекулы (см. рис. 2). Тетразин-1,3-диоксидный цикл в молекуле **4a** является плоским, с выровненными по длине N–N, C–N и C–C связями, что свидетельствует об эффективном циклическом сопряжении в этом соединении и коррелирует с его достаточно высокой термической стабильностью. Так, ТДО **4a** плавится при 93–96 °С и начинает разлагаться с выделением газа только при 190 °С.

По данным РСА тетразин-1,3-диоксидный цикл в молекуле **4b** является уплощенным, при этом атом С(5) немного выведен из плоскости кольца (см. рис. 3). Нарушение планарности цикла и сопряжения в ТДО **4b**, по-видимому, является одной из причин более низкой термостабильности этого соединения, по сравнению с ТДО **4a**. Так, ТДО **4b** плавится с разложением при 156–158 °С.

Таким образом, мы разработали эффективный и легко масштабируемый метод синтеза неаннелированного ТДО – диметилового эфира тетразиндикарбоновой кислоты **4a** путем озонлиза 6,8-(диметокси)-БТДО **1f**. Это открывает возможности для систематического изучения химических свойств неаннелированных тетразин-1,3-диоксидов, содержащих карбоксильные заместители.

## 2.2. Синтез неаннелированных тетразин-1,3-диоксидов из ациклических предшественников

Второй подход к синтезу неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов **4** заключается в замыкании ТДО-цикла из ациклических предшественников путем генерации иона оксодиазония **A** на алкеновом субстрате (схема 11).

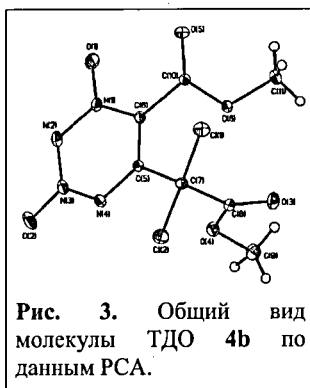
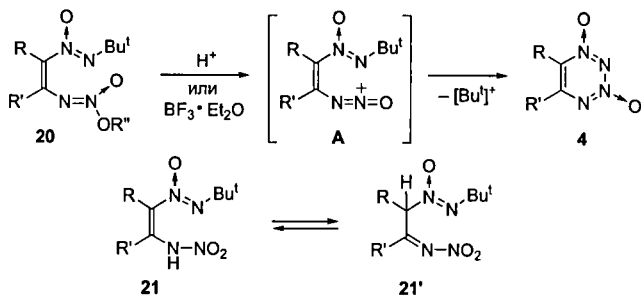


Схема 11

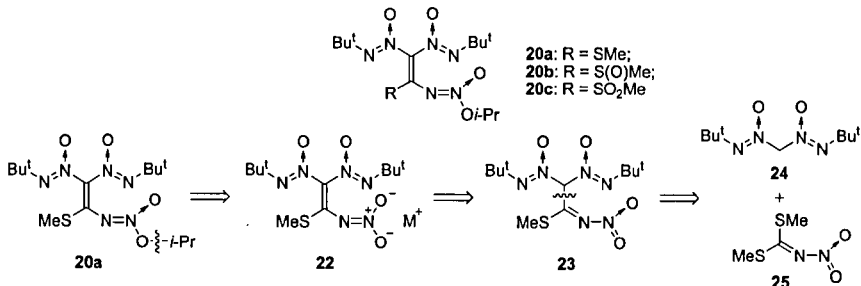


Для реализации этого подхода необходимы алкены **20**, имеющие в соседних положениях *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппу и предшественник иона оксодиазония – алкокси(оксидо)дiazенильную группу  $-N=N(O)OR''$ . Последняя позволяет генерировать ион оксодиазония под действием кислот или  $BF_3 \cdot Et_2O$  и, в отличие от первичной нитраминной группы  $-NHNO_2$ , не имеет подвижного протона, который может участвовать в таутомерном превращении *N*-(нитро)енамин  $\rightleftharpoons$  *N*-(нитро)имин. Такое таутомерное превращение весьма вероятно в случае алкена **21**, что сильно затруднит генерацию иона оксодиазония (см. схему 11). Кроме того, группа  $-N=N(O)OR$ , в отличие от группы  $NHNO_2$ , не может участвовать в межмолекулярных реакциях с ионом оксодиазония, приводящих к побочным продуктам.

### 2.2.1. Ретросинтез модельных азоксиалкенов 20

До начала наших работ подходы к синтезу азоксиалкенов типа **20** (см. схему 11) были неизвестны. В качестве целевых соединений мы выбрали азоксиалкены **20a-c**, у которых заместитель R представляет собой группы SMe, S(O)Me и  $SO_2Me$ , соответственно (схема 12).

Схема 12



Отметим, что наличие двух *tert*-бутил-*NNO*-азоксигрупп в молекуле алкенов **20a-c** необходимо, чтобы избежать проблем с *цис-транс*-изомерией в процессе формирования ТДО-цикла. На схеме 12 представлен ретросинтетический анализ ключевого азоксиалкена **20a**. В качестве предшественника соединения **20a** могут выступать соли винилнитрамина **22**, которые, в свою очередь, могут быть получены

из нитримина **23**. Ретросинтез последнего приводит к бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метану **24** и *S,S*-диметил-*N*-(нитро)дитиоимидокарбонату **25**.

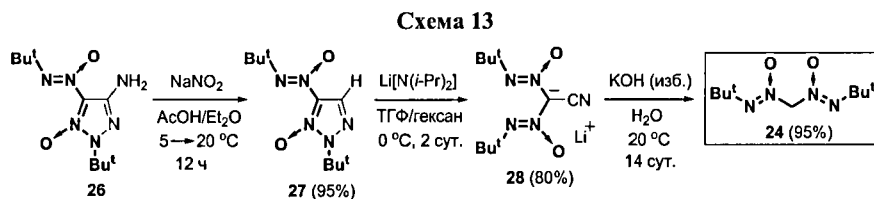
### 2.2.2. Получение азоксиалкенов **20**

Синтез азоксиалкена **20a** состоит из трех этапов: 1) получение бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метана **24**; 2) *C-C*-сочетание соединений **24** и **25** с образованием нитримина **23**; 3) получение из нитримина **23** солей винилнитрамина **22** и их алкилирование. Азоксиалкены **20b,c** могут быть получены из алкена **20a** путем окисления MeS-группы.

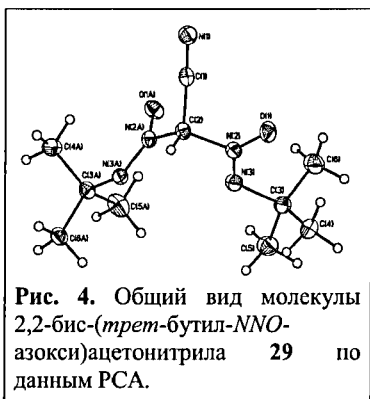
#### 2.2.2.1. Синтез бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метана **24**

В литературе не описаны соединения, имеющие две (*R-NNO*-азокси)группы у одного атома углерода. В то же время необходимый бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метановый фрагмент (схема 13, фрагмент выделен жирным шрифтом) содержится в молекуле аминотриазола **26**, недавно полученного в нашей лаборатории.

Мы разработали способ превращения аминотриазола **26** в бис-(азокси)метан **24** (схема 13). На первой стадии происходит дезаминирование аминотриазола **26** под действием  $\text{NaNO}_2$  (2.25 экв.) в смеси равных количеств  $\text{AcOH}$  и  $\text{Et}_2\text{O}$ . В результате получается 1,2,3-триазол-1-*N*-оксид **27** с выходом 95%.



Взаимодействие триазола **27** с диизопропиламидом лития в ТГФ при 0 °C приводит к раскрытию триазольного цикла и образованию  $\text{Li}$ -соли 2,2-бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила **28** с выходом 80%.



**Рис. 4.** Общий вид молекулы 2,2-бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила **29** по данным РСА.

Щелочной гидролиз  $\text{Li}$ -соли **28** под действием избытка  $\text{KOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 20 °C в течение 14 суток позволил получить бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метан **24** с выходом 95%. Подкисление  $\text{Li}$ -соли **28** трифторуксусной кислотой в  $\text{MeOH}$  привело к 2,2-бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрилу **29**, строение которого было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 4). Строение бис-(азокси)метана **24**, 1,2,3-триазол-1-*N*-оксида **27** и

бис-(азокси)ацетонитрила **29** подтверждено спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ .



### 2.2.3. Циклизация азоксиалкенов 20а-с в неаннелированные тетразин-1,3-диоксиды 4

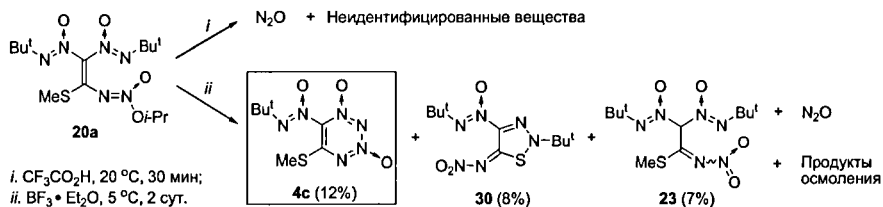
Мы изучили возможность замыкания азоксиалкенов 20а-с в соответствующие неаннелированные тетразин-1,3-диоксиды 4 под действием  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  и кислоты Льюиса  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

#### 2.2.3.1. Циклизация азоксиалкена 20а

Взаимодействие азоксиалкена 20а с избытком трифторуксусной кислоты при 20 °С в течение 30 мин приводит к выделению  $\text{N}_2\text{O}$  (по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$ , реакцию проводили в ампуле для ЯМР-спектрометра) и образованию смеси неидентифицированных веществ (схема 14). При этом ТДО 4с не образуется (по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{14}\text{N}$ ).

В то же время реакция азоксиалкена 20а с избытком кислоты Льюиса  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  при 5 °С в течение 2-х суток приводит к образованию ТДО 4с с выходом около 12% (см. схему 14). Кроме того, образуется небольшое количество тиадиазола 30, а также происходит частичное деалкилирование азоксиалкена 20а с образованием нитримина 23 (выход около 7%). В процессе реакции наблюдается частичный распад исходного азоксиалкена 20а, сопровождающийся выделением  $\text{N}_2\text{O}$  (по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$ , реакцию проводили в ампуле для ЯМР-спектрометра) и образованием продуктов осмоления.

Схема 14

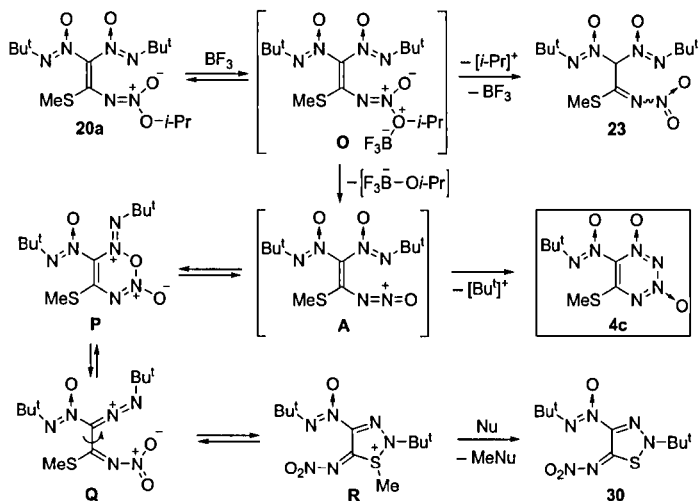


ТДО 4с в чистом виде представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при 127–129 °С. Первые признаки разложения ТДО 4с, сопровождающегося газовыделением, наблюдаются при 135–145 °С. Строение ТДО 4с и тиадиазола 30 подтверждено спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ .

Предполагаемый механизм реакции включает образование комплекса О, который может распадаться по двум путям (схема 15). В первом случае происходит элиминирование изопропильного катиона, в результате чего получается продукт деалкилирования – нитримин 23. Второй путь распада, являющийся основным, предполагает разрыв связи N–O и образование иона оксодиазония А. Последний вступает во внутримолекулярную реакцию с соседней *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппой с образованием ТДО 4с. Атака иона оксодиазония по атому кислорода *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы приводит к циклическому катиону Р, который может

претерпевать кольчато-цепную таутомерию и превращаться в раскрытый ион **Q**. Последний может замыкаться в пятичленный катион **R**, отщепление метильного катиона от которого по тому или иному механизму приводит к триадиазолу **30**.

Схема 15

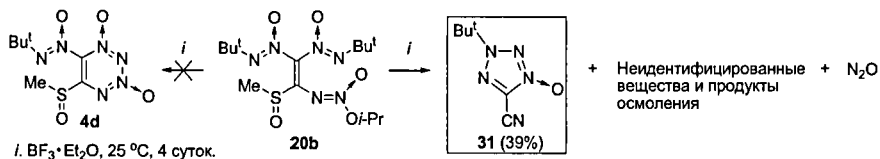


Низкие выходы соединений **4c** и **30** в реакции азоксиалкена **20a** с  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  мы объясняем тем, что ион оксидиазония **A** в значительной степени распадается с выбросом молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  и образованием большого количества продуктов осмоления

**2.2.3.2. Циклизация азоксиалкена 20b**

Реакция азоксиалкена **20b** с избытком  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  при  $5^\circ\text{C}$  в течение 6-ти суток практически не происходит, по-видимому, из-за образования комплекса **20b** с  $\text{BF}_3$  (по данным ТСХ и ЯМР  $^{14}\text{N}$ , реакцию проводили в ампуле для ЯМР-спектрометра). При проведении процесса при  $25^\circ\text{C}$  исходный сульфоксид **20b** полностью расходуется в течение 4-х суток. При этом соответствующий ТДО **4d** не образуется (по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{14}\text{N}$ ), а получается ряд продуктов, основной из которых был идентифицирован как 2-трет-бутил-5-цианотетразол-4-*N*-оксид **31** (схема 16). В процессе реакции наблюдается частичный распад исходного азоксиалкена **20b** с выделением  $\text{N}_2\text{O}$  (по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$ ) и образованием продуктов осмоления.

Схема 16



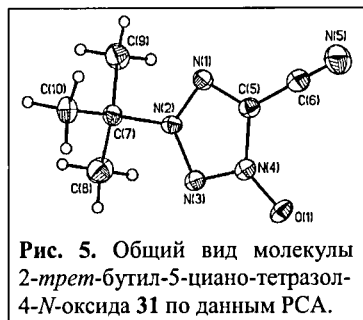
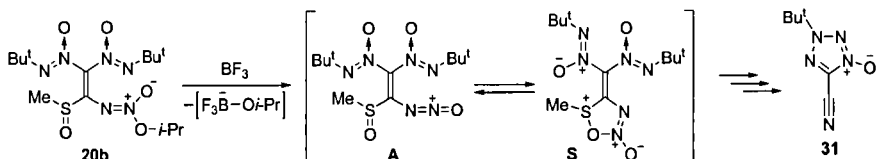


Рис. 5. Общий вид молекулы 2-*tert*-бутил-5-циано-тетразол-4-*N*-оксида **31** по данным РСА.

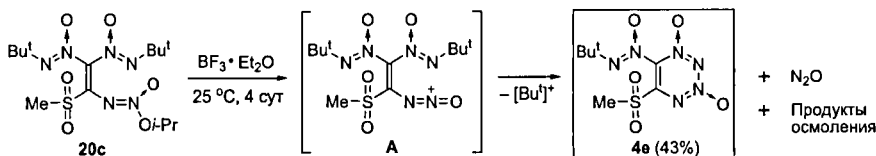
Строение 2-*tert*-бутил-5-цианотетразол-4-*N*-оксида **31** однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 5).

Мы предполагаем, что отсутствие ТДО **4d** среди продуктов реакции азоксиалкена **20b** с избытком  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  связано с тем, что образующийся ион оксидазония, не вступает в реакцию с соседней *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппой, а реагирует с атомом кислорода сульфоксидной группы. В результате образуется циклический катион **S**, который претерпевает ряд превращений, приводящих к тетразолу **31**.



### 2.2.3.3. Циклизация азоксиалкена **20c**

Взаимодействие азоксиалкена **20c** с избытком  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  при 25 °С в течение 4 суток приводит к образованию ТДО **4e** с выходом 43% (по данным ЯМР  $^1\text{H}$  с внутренним стандартом). В процессе реакции наблюдается частичный распад сульфона **20c**, сопровождающийся выделением  $\text{N}_2\text{O}$  (по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$ , реакцию проводили в ампуле для ЯМР-спектрометра) и образованием продуктов осмоления.

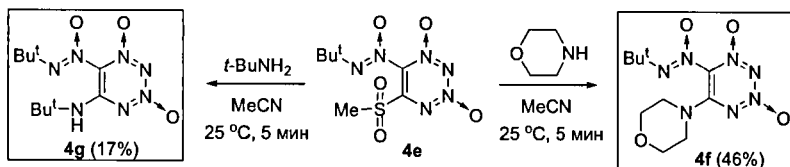


Выделить ТДО **4e** в чистом виде не удалось из-за его нестабильности на силикагеле, поэтому его строение было подтверждено *in situ* спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , а также химическими превращениями.

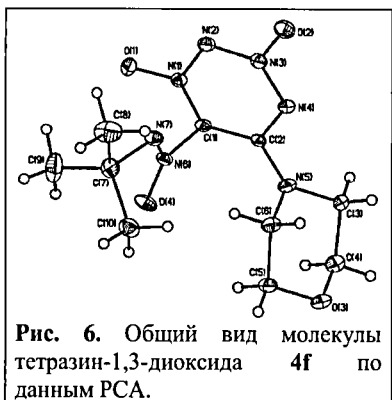
### 2.2.3.4. Нуклеофильное замещение в ТДО **4e**

Мы изучили реакции соединения **4e** с морфолином и *tert*-бутиламинном. Взаимодействие ТДО **4e** с двумя эквивалентами морфолина в  $\text{MeCN}$  при 25 °С заканчивается в течение 5 мин и приводит к образованию продукта замещения  $\text{MeSO}_2$ -группы **4f** с выходом 46% (схема 17). Аналогичная реакция ТДО **4e** с двумя эквивалентами *tert*-бутиламина приводит к соответствующему ТДО **4g** с выходом лишь 17%.

### Схема 17



ТДО **4f** в чистом виде представляет собой желтоватые кристаллы, плавящиеся с интенсивным газовыделением при 204–208 °С. ТДО **4g** представляет собой белые кристаллы, с температурой плавления 133–137 °С. Температура начала интенсивного разложения ТДО **4g** составляет 165–175 °С. Более низкая термическая стабильность ТДО **4g** по сравнению с ТДО **4f** может быть связана с наличием подвижного NH-протона в молекуле **4g**.



Строение тетразин-1,3-диоксида **4f** однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 6). Структура ТДО **4f** и **4g** также подтверждается спектрами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N.

\*\*\*

Таким образом, нами был разработан способ синтеза неизвестных ранее неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов **4**, содержащих заместители: –N(O)=NBu<sup>t</sup>, SMe, SO<sub>2</sub>Me, морфолино, –NHBu<sup>t</sup>. Наибольший интерес среди полученных тетразин-1,3-диоксидов представляет ТДО **4e**, доступный с приемлемым выходом из азоксиалкена **20c** и имеющий уходящую MeSO<sub>2</sub>-группу, что открывает возможности для получения и изучения химических свойств широкого круга неаннелированных ТДО с различными заместителями.

### ВЫВОДЫ

1. Создан новый подход к синтезу неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, основанный на реакции эфира BF<sub>3</sub> с алкенами, содержащими в соседних положениях *трет*-бутил-NNO-азокси- и алкокси(оксидо)дiazенильную группы. Предполагаемый механизм этой реакции включает промежуточное образование иона оксидиазония. С использованием этого метода получены 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, содержащие заместители: –N(O)=NBu<sup>t</sup>, SMe, SO<sub>2</sub>Me, морфолино, –NHBu<sup>t</sup>.
2. Разработан новый метод синтеза неаннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов озонлизом диметоксибензотетразин-1,3-диоксидов. Этим методом получены 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, содержащие заместители CO<sub>2</sub>Me и CCl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me.



3. Открыты новые способы генерации иона оксодиазония: а) из первичной нитраминной группы под действием сульфорирующих и ацетилирующих реагентов, а также кислот Бренстеда; б) из метокси(оксидо)диазенильной группы под действием кислот Бренстеда и Льюиса. Образование иона оксодиазония  $[R-N=N=O]^+$  подтверждено его вовлечением в реакцию внутримолекулярного электрофильного ароматического замещения на примере циклизации 3-(нитрамино)-4-арилфуразанов в фуразано[3,4-с]циннолин-5-*N*-оксида.

4. Созданы два новых метода синтеза бензотетразин-1,3-диоксидов: (1) из 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов под действием системы  $As_2O/H_2SO_4$  и (2) из *O*-алкильных производных 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов под действием кислот Бренстеда и Льюиса.

5. Разработан метод синтеза соединений, содержащих две *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы у одного атома углерода. Из этих соединений получены алкены, содержащие в соседних положениях *трет*-бутил-*NNO*-азокси- и алкокси(оксидо)диазенильную группы.

6. Синтезирован *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламин – первый *N*-нитрогидроксиламин, выделенный в виде *H*-формы  $AgO-NHNO_2$ . Показано, что это соединение под действием кислот Бренстеда превращается в 4-нитропирокатехин и его *O*-замещенные производные, а под действием фосфорного ангидрида в присутствии нитрилов – в 2-алкил(арил)-5-нитро-1,3-бензоксазолы. Предложены механизмы этих превращений через промежуточный ион (фенокси)оксодиазония  $[ArO-N=N=O]^+$ .

7. Получен *N*-(нитрамино)фталимид – первый *N*-нитрогидразин, выделенный в виде *H*-формы  $R_2N-NHNO_2$ . Показано, что термический распад *N*-(нитрамино)фталимида приводит к образованию, главным образом, изатового ангидрида. Предложена схема реакции, включающая промежуточный ион (амино)оксодиазония  $[R_2N-N=N=O]^+$  ( $R_2N$  = фталимид).

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. М. С. Кленов, А. М. Чураков, О. В. Аникин, Ю. А. Стреленко, И. В. Федянин, К. А. Лысенко, В. А. Тартаковский. Синтез, строение и свойства *N*-(нитрамино)фталимида // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2008**, № 3, с. 625–630.
2. М. С. Кленов, А. М. Чураков, О. В. Аникин, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Синтез и свойства *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламина // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, № 10, с. 1985–1994.
3. М. С. Кленов, М. О. Ратников, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 1. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин-5-оксидов // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 3, с. 523–534.

4. М. С. Кленов, В. П. Зеленов, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 2. Синтез бензотетразин-1,3-диоксидов из 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*-нитроанилинов // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 10, с. 2003–2008.
5. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, М. С. Кленов, А. Ю. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 3. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолин-1,5-диоксидов // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 10, с. 2009–2013.
6. М. С. Кленов, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 4. *O*-Алкильные производные нитраминов в синтезе бензотетразин-1,3-диоксидов // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 10, с. 2014–2019.
7. М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. Н. Солкан, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Образование арилоксениевого иона при реакции *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламина с сильными кислотами // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 11, с. 2221–2232.
8. М. С. Кленов, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Реакция *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламина с фосфорным ангидридом в присутствии нитрилов. Новый способ генерации арилоксениевого иона // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 11, с. 2382–2384.
9. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, М. С. Кленов, А. Ю. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 5. Синтез и реакционная способность 3-(*N*-нитроамино)-4-фенилфуроксана // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2012**, № 2, с. 349–352.
10. М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский. Образование иона арилоксения из *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил)гидроксиламина // *Тез. докл. Всеросс. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем»*, Москва, **2009**, с. 91.
11. О. В. Аникин, М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский. Окислительное *N*-нитрование аминогруппы // *Тез. докл. Всеросс. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем»*, Москва, **2009**, с. 92.
12. М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский. Синтез фуразано[3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксида и его нитропроизводных // *Тез. докл. Всеросс. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем»*, Москва, **2009**, с. 104.
13. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский. Генерация оксодиазоний-катиона, связанного с фуроксановым циклом // *Труды Всеросс. научно-технической конф. «Успехи в специальной химии и химической технологии»*, Москва, **2010**, с. 54.

---

Заказ № 04-П/09/2012 Подписано в печать 03.09.2012 Тираж 130 экз. Усл. п.л.1,25

---



“Цифровичок”, тел. (495) 649-83-30  
[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; *e-mail*: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)