

Химия фуразанов, конденсированных с шести- и семичленными гетероциклами с одним гетероатомом

А.Б.Шереметев

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс: (095) 135 – 5328

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу и свойствам производных фуразана, конденсированных с пиридиновым, пирановым, тиопирановым, азапиновым и тиепиновым циклами.
Библиография — 85 ссылок.

Оглавление

I. Введение	154
II. Фуразановый цикл как фрагмент бициклической системы	154
III. Фуразанопиридины	155
IV. Фуразанопираны	163
V. Фуразанотиопираны	163
VI. Фуразаноазепины	164
VII. Фуразанотиепины	164
VIII. Заключение	165

I. Введение

Производные фуразана (1,2,5-оксадиазола) принадлежат к гетероциклическим соединениям неприродного происхождения. Первые представители фуразанов были синтезированы более ста лет назад. Последующее развитие химии этого класса соединений стимулировалось как многообразием их химических превращений, так и наличием ряда интересных свойств, обуславливающих возможность использования фуразанов в медицине, сельском хозяйстве и некоторых областях техники.

Лишь в этом десятилетии своеобразие химического поведения фуразанов и их *N*-оксидов (фуроксанов), а также большой фактический материал, постоянно пополняющийся за счет работ многочисленных групп исследователей, послужили поводом к публикации нескольких обзоров^{1–10} и монографий^{11,12}.

Конденсированные системы, состоящие из двух и более гетероциклов, из которых хотя бы один является фуразановым, заслуживают пристального внимания и с теоретической точки зрения, и благодаря возможности их применения в качестве полупродуктов в синтезе. Некоторые производные этого класса соединений предлагали использовать в качестве гербицидов, модификаторов резин, жидких кристаллов, люминесцентных красителей, взрывчатых веществ.

Системы, в которых фуразановый цикл конденсирован с пятичленными гетероциклами, рассмотрены в обзоре⁶. Настоящий обзор посвящен наименее изученным производ-





ным — фуразанам, конденсированным с шести- и семичленными гетероциклами с одним гетероатомом.

II. Фуразановый цикл как фрагмент бициклической системы

Фуразан можно рассматривать как гетероаналог циклопентадиена. Переход от электронодонорного циклопентадиена к электроноакцепторному фуразану сопровождается изменением химических свойств практически на диаметрально противоположные. Можно сказать, что фуразан в некотором смысле является антиподом циклопентадиена.

Последовательная замена атомов углерода на гетероатомы приводит к перераспределению электронной плотности и общему увеличению π -акцепторных свойств системы в ряду циклопентадиен, фуран, изоксазол, фуразан.

Передача электронных эффектов заместителей во всех этих циклах осуществляется исключительно через (гетеро)диеновую систему связей.¹³ Группа CH_2 в циклопентадиене или атом кислорода в трех других циклах представляют собой как бы изолятор для такой передачи. Следствием этого является почти одинаковая степень ароматичности циклов.

Соединение				
Индекс ароматичности (<i>I</i>) ¹⁴	45	43	47	43

Необходимо отметить, что степень фиксации порядка связей в гетеродиеновой системе фуразана крайне велика; производные этого гетероцикла не склонны к аннулярно-групповой таутомерии.

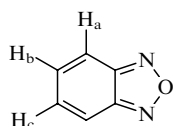
Наличие цепочки из трех гетероатомов в молекуле фуразана обуславливает значительный электроноакцепторный характер этого гетероцикла.^{15–17} Величины индукционных констант σ^* Тафта 4-*R*-фуразанильных групп (как заместителей) попадают в интервал 2.55–2.88 (при $R = \text{NH}_2$

А.Б.Шереметев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений ИОХ РАН. Телефон: (095)938 – 3651, e-mail: sab@sacr.ioc.ac.ru
Область научных интересов: химия полиазотистых гетероциклических соединений, фуразанов, нитросоединений.

Дата поступления 23 сентября 1998 г.

и $R = \text{NO}_2$ соответственно).¹⁸ Для сравнения отметим, что величина σ^* 3-фурильной группы составляет 0.62. Общеизвестный электроноакцепторный пикрильный заместитель — $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$ — имеет величину σ^* лишь 1.62. Наиболее близки к фуразану по этому показателю следующие заместители: $\text{CN}=\text{C}(\text{CN})_2$ ($\sigma^* = 2.56$), CF_3 ($\sigma^* = 2.6$), $\text{CBr}(\text{NO}_2)_2$ ($\sigma^* = 2.8$), 5-тетразолильная группа ($\sigma^* = 2.82$), нитрильная группа ($\sigma^* = 3.25$).¹⁹

На реакционную способность аннелированных производных фуразана существенное влияние оказывает также природа второго цикла — его размер, число гетероатомов, их тип и положение. Характерной чертой аннелированных фуразанов является закрепление величины порядка связи по всему контуру бициклической системы. Как известно, степень делокализации π -электронов в бензоаннелированных гетероциклах может быть оценена по методу Гюнтера²⁰ из соотношения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) J_{bc}/J_{ab} . При полной эквивалентности связей, как в бензоле, это соотношение равно 1, а при полной локализации — 0.5. Для бензофуразана по данным спектроскопии ЯМР ^1H соотношение J_{bc}/J_{ab} составляет 0.706, т. е. наблюдается значительная локализация связей.²¹

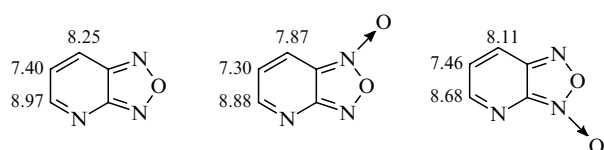


Замена звена $=\text{CH}-$ в молекуле бензола на изоэлектронное звено $=\text{N}-$, как известно, приводит к снижению равномерности распределения электронной плотности и дальнейшему нарастанию локализации.¹⁴ Действительно, величина КССВ протонов а, b при переходе от бензофуразана к фуразано[3,4-*b*]пиридину изменяется незначительно ($J = 9.34$ Гц для бензофуразана²² и $J = 9.00$ Гц для фуразанопиридина²³), тогда как для протонов b, c это изменение значительно ($J = 6.50$ и 3.70 Гц соответственно). Это очевидно указывает на снижение порядка связи b-c и, как следствие, на увеличение степени локализации при замене фрагмента $=\text{CH}-$ в бензофуразане на $=\text{N}-$.

При переходе от бензола к пиридину и, далее, от бензофуразана²² к фуразанопиридину²³ наблюдается слабый сдвиг сигнала в спектрах ЯМР ^1H , также обусловленный понижением электронной плотности в этом ряду. Заметим, однако, что влияние фуразанового цикла все же меньше, чем двух *орто*-нитрогрупп.

Соединение					
δ , м.д.	7.27	7.46	7.96	8.25	8.92

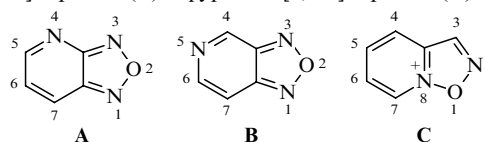
N-Оксидный фрагмент проявляет свойства резонансного электронодатора средней силы,¹⁴ поэтому при переходе к *N*-оксиду — фураксанопиридину — электроноакцепторное влияние фуразанового цикла ослаблено. В частности, сигналы протонов при атомах С(7) в спектрах ЯМР ^1H обоих изомеров фураксанопиридина сдвинуты в более сильное поле относительно величины химического сдвига этого сигнала в фуразанопиридине.²³



Для описания влияния фуразанового цикла на свойства включающих его молекул были использованы также расчетные методы²⁴ и полярографические исследования.^{25–29} Изучены кислотно-основные свойства некоторых аннелированных производных фуразана.³⁰

III. Фуразанопиридины

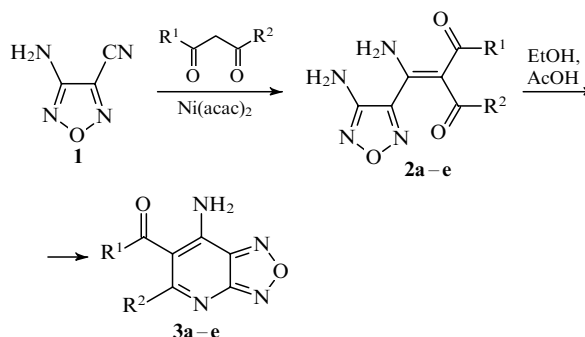
Известны производные всех трех возможных типов бициклов, построенных на основе фуразанового и пиридинового циклов — фуразано[3,4-*b*]пиридин (А), фуразано[3,4-*c*]пиридин (В) и фуразано[3,4-*a*]пиридин (С).



1. Фуразано[3,4-*b*]пиридины

Гетероциклическую систему фуразано[3,4-*b*]пиридина (А) также называют 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиридином, а ее 1(3)-оксиды — фураксано[3,4-*b*]пиридинами и пиридофураксанами.

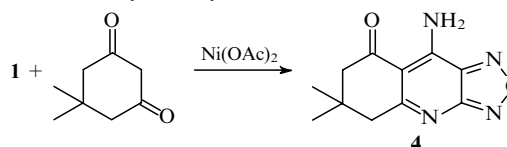
Производные бицикла А могут быть получены как из фуразановых синтонов, так и из пиридиновых. Так, реакция 3-амино-4-цианофуразана (1) с β -дикарбонильными соединениями в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната никеля приводит к лабильным енаминам 2а–е. Последние при нагревании в спирте с уксусной кислотой подвергаются внутримолекулярной конденсации, давая соответствующие аминопроизводные 3а–е. Суммарный выход соединений 3а–е составляет 80–95%.^{31,32}



$R^1 = R^2 = \text{Me}$ (а); $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$ (b); $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ (с);
 $R^1 = \text{OEt}$, $R^2 = \text{Me}$ (d); $R^1 = \text{OEt}$, $R^2 = \text{Ph}$ (е).

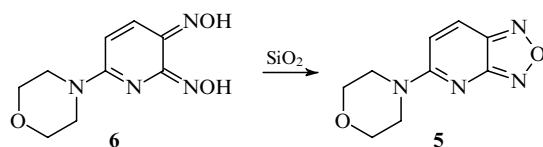
Даже если $R^1 \neq R^2$, как в соединении 2b, реакция проходит региоселективно, давая лишь один продукт 3b, в котором более объемный заместитель связан непосредственно с пиридиновым циклом.

Взаимодействие нитрила 1 с димедоном в присутствии ацетата никеля приводит к трициклическому соединению 4 с выходом 67%. Выделить промежуточно образующийся енамин в этом случае не удается.³²

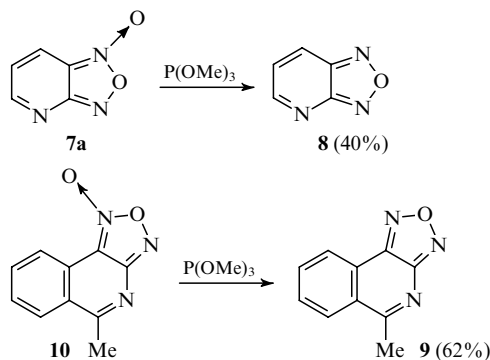


Дегидратация 1,2-диоксимов (глиоксимов) — наиболее широко используемый метод синтеза фуразанов.^{1,6} Необычный вариант дегидратации был применен при получении фуразана 5: адсорбированный на силикагеле 2,3-дигидрокси-

иминопиридин **6** самопроизвольно дегидратировался за 12 ч, давая соединение **5** с выходом 14%.³³

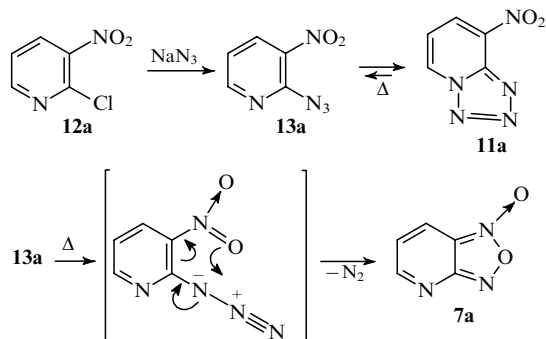


Легкодоступный фуруксанопиридин **7a** может быть восстановлен до фуразана **8** кратковременным нагреванием при 100°C в триметилфосфите.²³ Аналогично может быть получено и бензоаннелированное производное **9** из соответствующего фуруксана **10**.³⁴



Представленные выше фуразанопиридины синтезируются лишь недавно. Однако 1(3)-оксиды фуразанопиридинового типа **A** — фуруксаны — были впервые получены более 40 лет назад.³⁵ В основе метода синтеза этих соединений лежит способность к внутримолекулярной термолитической циклоконденсации *o*-азидонитроароматических соединений. Механизм этого превращения тщательно изучен с помощью кинетических исследований на примере производных бензола.¹¹ Полагают, что атом кислорода нитрогруппы атакует атом азота азидной группы. Процесс циклизации можно представить как синхронный перенос электронов и отщепление молекулы азота.

Так, нагревание в дихлорбензоле тетразолопиридина **11a**, образующегося при обработке хлорпиридина **12a** азидом натрия, приводит к элиминированию молекулы азота из промежуточного азидо **13a** и замыканию фуруксанового цикла. При этом образуется бицикл **7a**.³⁵ Позже было показано, что соединения **7a** получаются примерно с таким же выходом при термоллизе в некоторых других растворителях, а также без растворителя (табл. 1).



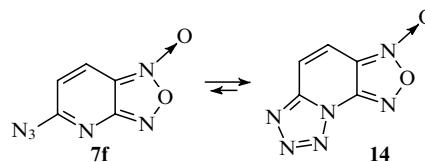
Эта реакция носит общий характер. Причем наличие любых заместителей в исходных нитротетразолопиридинах **11a–i**, особенно электроноакцепторных, облегчает их превращение в таутомерные 2-азидо-3-нитропиридины и благоприятствует образованию фуруксанового цикла при термоллизе (см. табл. 1).

Таблица 1. Синтез фуруксано[3,4-*b*]пиридинов **7a–i** термоллизом соответствующих тетразолопиридинов **11a–i**.

Соединение	R ¹	R ²	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылки
11a	H	H	Без растворителя	170	0.03	97	35
			PhOPh	175	75	36	
			PhMe	110	96	37	
			Без растворителя	130	0.66	—	38
11b	H	Me	Диоксан	Δ	97	39	
			Без растворителя	155	0.03	93	40
11c	H	COOH	То же	161	0.03	86	40
11d	H	COOMe	»	106	0.03	97	40
11e	H	NO ₂	»	130	—	37	
			»	95	0.03	—	38
			PhMe	95	92	37	
11f	N ₃	H	MeCN	82	4	88	37
			C ₆ H ₆	80	4	85	37
11g	NPPH ₃	H	PhMe	110	75	37	
11h	NHPic ^a	NO ₂	AcOH	118	—	41	
11i	NH ₂	NO ₂	C ₆ H ₆	80	1.5	95	42, 43

^a Pic — пикрил.

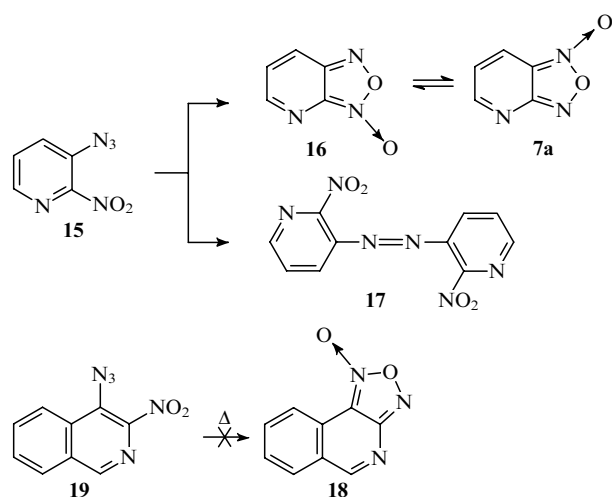
Следует отметить, что фуруксанопиридин **7f** существует в форме более стабильного трициклического таутомера **14**.³⁷



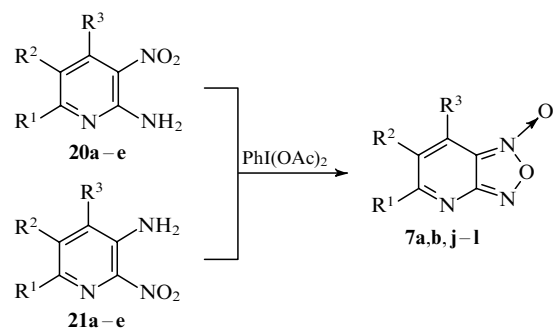
Своеобразной модификацией этого метода является взаимодействие 3,5-динитро-2-хлорпиридина с азидом натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса в дихлорэтане с последующим термостатированием реакционной смеси при 60°C. Фуруксанопиридин **7e** получают при этом с выходом 92% без выделения промежуточного азидо или тетразолопиридина.⁴⁴

Термоллиз азидо **15**, изомерного азидо **13a**, приводит к образованию фуруксанопиридина **7a**, который более термодинамически устойчив, чем изомер **16**.^{45, 46} Необходимо отметить, что для азидо **15** невозможна азидо-тетразольная таутомерия, и в этом случае растворитель определяет не только выход бицикла **7a**, но и направление реакции в целом. Аналогичное явление характерно для трансформации *o*-азидонитробензолов в бензофуруксаны.¹¹ Так, соединение **7a** получается в декалине при 87°C с выходом 94%, а в этаноле — 80%. Термоллиз азидо **15** в *o*-дихлорбензоле или уксусном ангидриде не приводит к производному фуруксана, а дает азосоединение **17**.⁴⁶

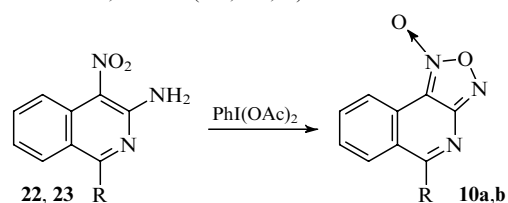
Неудачей окончилась попытка синтеза изохинолинофуруксана **18** термоллизом азидо **19**.⁴⁷



Другой метод получения фураксано[3,4-*b*]пиридинов заключается в окислительной конденсации 2(3)-амино-3(2)-нитропиридинов. Наиболее распространенным окислителем, позволяющим успешно получать производные этой бициклической системы, является диацетокси- λ^3 -иоданилбензол (прежнее название — фенилиодозоацетат).^{34, 36, 39, 48, 49} Так, простое перемешивание аминов **20a–e** или изомерных им аминов **21a–e**, а также бициклических аминов **22** и **23** с этим реагентом в уксусной кислоте, ацетоне или бензоле при комнатной температуре или 50–60°C приводит к фураксанам **7** или **10a,b** с выходами 70–90%.

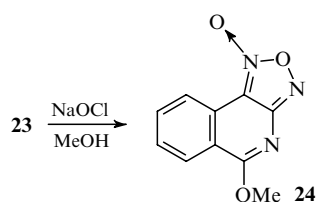


$R^1 = R^2 = R^3 = H$ (**a**); $R^1 = R^3 = H, R^2 = Me$ (**b**); $R^1 = R^2 = H, R^3 = Me$ (**20c, 21c, 7j**); $R^1 = Me, R^2 = R^3 = H$ (**20d, 21d, 7k**); $R^1 = R^3 = Me, R^2 = H$ (**20e, 21e, 7l**).

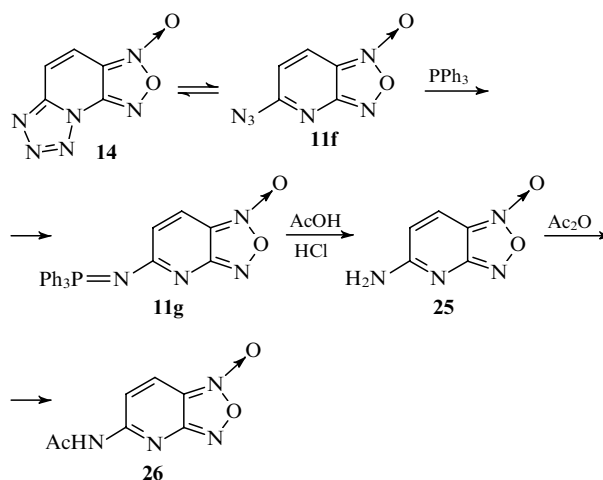


$R = Me$ (**22, 10a**), OC_6H_4Cl-p (**23, 10b**).

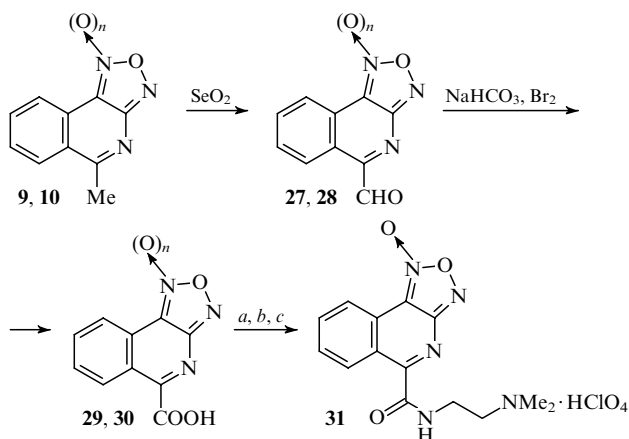
Использование гипохлорита натрия в качестве окислителя для синтеза производных фураксано[3,4-*b*]пиридина, как правило, не приводит к желаемому результату в отличие от синтеза бензофураксанов¹¹ из *o*-аминонитросоединений.³⁶ Известен лишь единственный пример удачного использования этого реагента. Так, амин **23** при обработке гипохлоритом натрия в метанольном растворе КОН подвергается окислительной конденсации с одновременным замещением *n*-хлорфенокси группы на метокси группу. Трициклическое соединение **24** образуется при этом с выходом 64%.³⁴



Для производных фураксано[3,4-*b*]пиридина характерны два типа реакций. К первому типу могут быть отнесены реакции, протекающие без изменения скелета исходного бицикла. Ко второму — реакции, ведущие к его разрушению. Реакции первого типа связаны с превращениями функциональных групп, входящих в пиридиновую часть молекулы. Так, тетразол **14** при кипячении в этаноле с трифенилфосфином превращается в фосфинимин **11g** с выходом 90%. Гидролиз последнего проходит количественно и дает амин **25**, который легко ацилируется уксусным ангидридом до амида **26**.³⁷

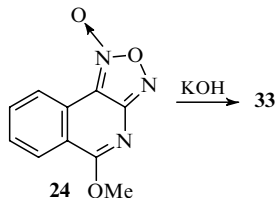
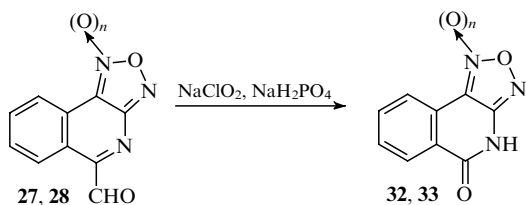


Кипячение трициклов **9** ($n = 0$) или **10** ($n = 1$) с диоксидом селена в диоксане приводит к окислению метильной группы. При этом альдегиды **27** и **28** образуются с выходами 56% и 75% соответственно.³⁴ Дальнейшее их окисление бромом в водно-бутанольном растворе бикарбоната натрия приводит к кислотам **29** (выход 72%) и **30** (выход 65%). Кислота **30** была превращена в амид **31**.³⁴



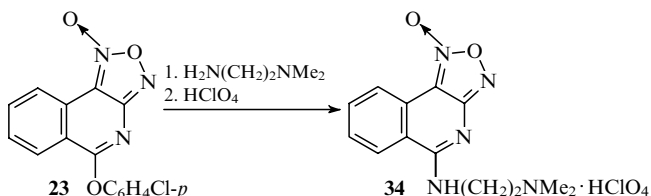
a) $Et_3N, BuOCOCl$; *b*) $H_2N(CH_2)_2NMe_2$; *c*) $HClO_4$;
 $n = 0$ (**9, 27, 29**), $n = 1$ (**10, 28, 30**).

Интересно, что действие такого окислителя, как хлорит натрия, не приводит к кислоте, а отщепляет альдегидную группу, окисляя атом углерода C(5) цикла. При этом изохинолиноны **32** и **33** образуются с выходами 75–79%. Соединение **33** (выход 54%) может быть также получено омылением метоксипроизводного **24**.

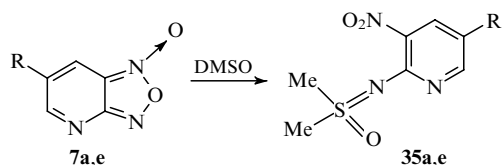


$n = 0$ (27, 32), 1 (28, 33).

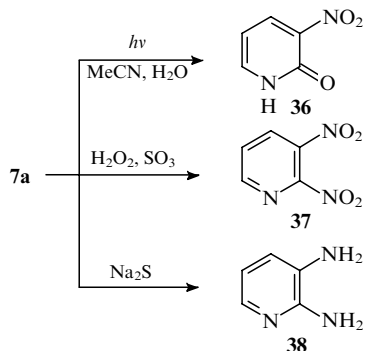
Обработка *N*-оксида **23** избытком (*N,N*-диметиламино)этиламина при 75°C приводит к замещению *n*-хлорфенокси группы. Образующийся амин **34** выделен в виде перхлората с выходом 42%.³⁴



Другой тип реакций, характерных для производных фуразано[3,4-*b*]пиридина, связан с трансформациями фуруксанового цикла. Например, при нагревании бициклов **7a,e** в диметилсульфоксиде происходит ретрорасщепление фуруксанового кольца по связи N—O с образованием нитрогруппы и нитрена. Нитрен реагирует с растворителем, давая *S*-оксиды сульфиминов **35a,e**.³⁸ Облучение *N*-оксида **7a** УФ-лампой в водном ацетонитриле в течение 30 ч приводит к нитропиридону **36** с выходом 18%.³³ Фуруксан **7a** не окисляется *m*-хлорпербензойной кислотой. Однако при обработке концентрированным пероксидом водорода в oleуме фуруксановый цикл соединения **7a** окисляется с образованием 2,3-динитропиридина **37** с выходом 60%. Продуктов, соответствующих окислению пиридинового атома азота, зафиксировано не было. Наличие в исходном фуруксане дополнительной нитрогруппы, как, например, в соединении **7e**, делает фуруксановое кольцо устойчивым к окислению.³⁷

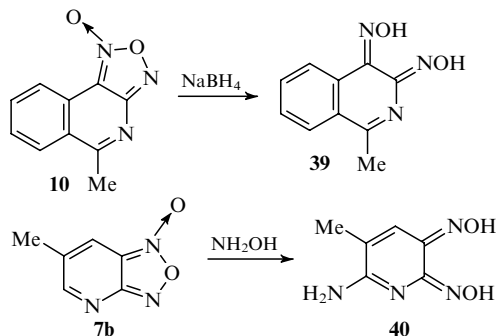


R = H (**a**), NO₂ (**e**).

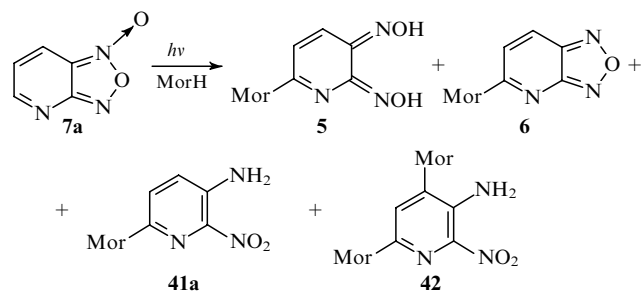


Диамин **38** был получен с выходом 17% при обработке фуруксана **7a** сульфидом натрия. Обсуждалась также возможность образования в этой реакции и фуразана **8a**, однако выделить его тогда не удалось.³⁵

Фуруксаиноизохиноксалин **10** с низким выходом (10%) восстанавливается до глиоксима **39** при обработке боргидридом натрия при 50°C в метаноле.³⁴ Более эффективно восстановление фуруксанового цикла до двух оксимных групп происходит под действием гидроксиламина. Так, из *N*-оксида **7b** и гидроксиламина образуется глиоксим **40** с выходом 54%. Необходимо отметить, что наряду с восстановлением фуруксанового фрагмента в этом случае происходит аминирование пиридинового цикла.⁴⁰



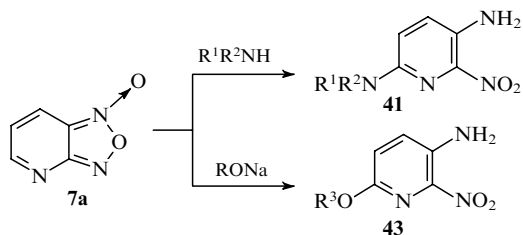
Если фотолиз ($\lambda = 254$ нм) соединения **7a** проводить в присутствии морфолина в хлористом метиле в атмосфере аргона при комнатной температуре, то через 15 ч образуется ряд морфолинсодержащих продуктов, таких как глиоксим **6** (5%), фуразан **5** (9%), мономорфоллпиридин **41a** (0.3%) и бисморфоллпиридин **42** (0.3%).³³



Mor — морфолин-1-ил.

Однако с бóльшим выходом соединение **41**, как и широкий ряд его аналогов, может быть получено в условиях обычного нуклеофильного замещения. Обработка соединения **7a** *N*- и *O*-нуклеофилами в водном или спиртовом растворе при 18–25°C сопровождается раскрытием фуруксанового цикла с одновременным нуклеофильным замещением атома водорода при атоме C(6) пиридинового цикла.

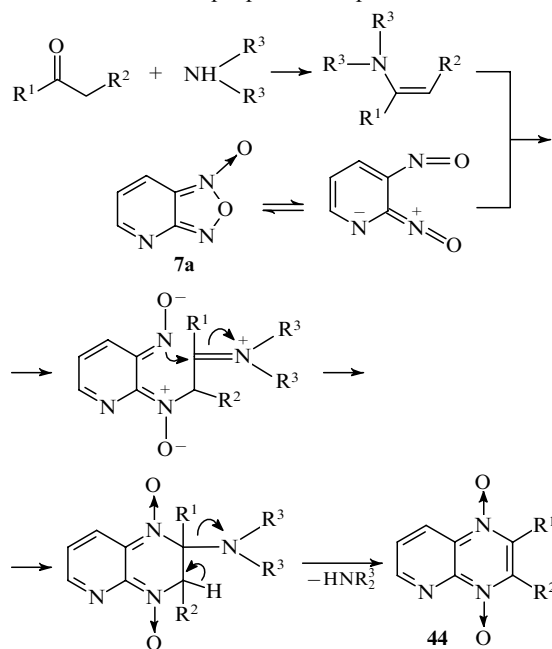
Эта реакция была использована для синтеза серии разнообразных 3-амино-2-нитропиридинов **41** и **43**. Выход продуктов составляет 70–80%.^{45,50}



R¹–R² = (CH₂)₂O(CH₂)₂, (CH₂)₂NH(CH₂)₂, (CH₂)₄; R¹ = R² = H, Me, Et; R¹ = H; R² = Me, Et, Bu; R³ = H, Me, Et.

Необходимо отметить, что аминитропиридины типа **41**, **43**, также как и ряд других, упомянутых выше продуктов трансформации фуроксапиридинов, являются потенциальными предшественниками для синтеза (например, с использованием реакций окисления) полифункциональных производных этой же бициклической системы. К сожалению, такое развитие исследований в оригинальных статьях не рассматривалось.

Совсем иначе проходит реакция между фуроксапиридинами и аминами в присутствии карбонильных соединений, имеющих α -метиленовое звено. При этом протекает так называемая бейрутская реакция,¹¹ когда активным нуклеофилом служит образующийся в реакционной среде енамин, атакующий не атом С(6) пиридинового цикла, а фуроксапиридинового цикла. Амин лишь катализирует это превращение и не входит в состав продуктов реакции, представляющих собой ди- N,N' -оксиды азахиноксалинов **44**.^{39, 51, 52} Предполагаемый механизм этого превращения представлен ниже.



R ¹	Me	Me	H	Pr ^t	Me
R ²	Me	H	Me	H	CO ₂ Me
R ¹	CO ₂ Me	Me	Me	H	CH(OMe) ₂
R ²	Me	CONMe ₂	CH ₂ CO ₂ Me	CH(OMe) ₂	H

В отличие от бензофуроксанов, фуроксапиридин **7a** дает продукты бейрутской реакции с низкими выходами (20–30%). В то же время стандартная процедура очень проста и состоит в перемешивании фуроксана **7a** с избытком карбонильного соединения в спирте в присутствии амина (аммиак, морфолин, пирролидин и др.) или ацетата натрия. Образующиеся ди- N,N' -оксиды азахиноксалинов **44** представляют интерес для фармакологии.

Детальный анализ спектров ЯМР ¹H и ¹³C позволил сделать полное отнесение сигналов всех атомов С и Н в производных фуразано[3,4-*b*]пиридина.^{23, 31, 37} При работе с изомерными N -оксидами этого бицикла ЯМР-спектроскопия особенно информативна.^{23, 49} Кислотно-основные свойства соединения **7h** были оценены по данным потенциометрического титрования в разных растворителях.⁴¹ Рентгеноструктурный анализ бициклического фуразана **3a**³¹ и трициклического фуроксана **14**³⁷ показал, что величины длин связей и валентных углов в этих соединениях близки к стандартным значениям. На основе кинетических исследований высказано предположение о схожести начальных актов термораспада соединений **7e** и **7i** и производных как бензофуроксана, так и пиридин- N -оксида. Предполагается обра-

зование трехчленных активированных интермедиатов оксазиридинового типа.^{53–55}

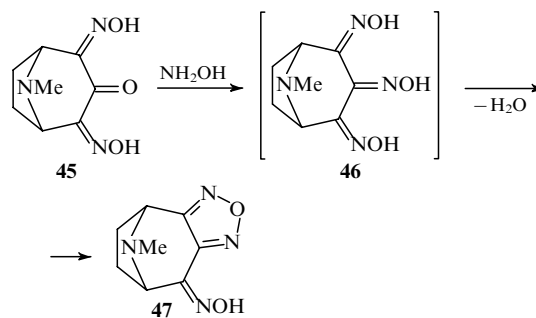
Фуроксан **7a** запатентован в качестве модификатора (вулканизатора) ненасыщенных полимеров.^{56–59} Нитропроизводные этой бициклической системы являются термостойкими взрывчатыми веществами.^{42, 53, 54} Биологические исследования показали, что некоторые фуразанохиноксалины оказывают умеренное ингибирующее действие на ц-АМФ-зависимую протеинкиназу.⁶⁰

2. Фуразано[3,4-*c*]пиридины

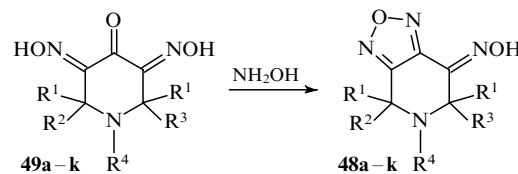
Производные фуразано[3,4-*c*]пиридина (**B**) называют также 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*c*]пиридинами, а их N -оксиды — фуроксапиридинами.


Методы синтеза производных этого класса соединений более разнообразны. В то же время подходы к получению их N -оксидов во многом сходны с рассмотренными выше.

Первый представитель фуразано[3,4-*c*]пиридинов — каркасный фуразан **47** — был получен 100 лет назад при обработке гидрохлорида α,α' -дигидроксиминотропинона (**45**) щелочным раствором гидроксиламина. Очевидно, что вначале происходит оксимирование свободной карбонильной группы, за которым следует дегидратация двух соседних оксимных групп в образующемся триоксиме **46**. Соединение **47** было выделено с выходом 90%.⁶¹



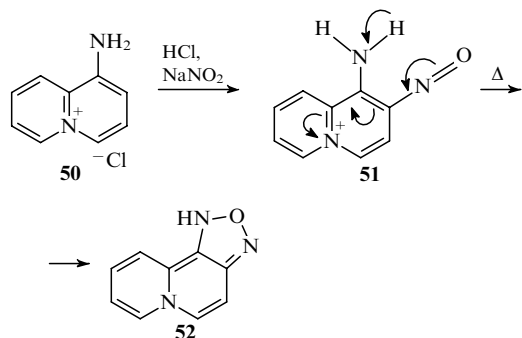
Аналогичным способом с высокими выходами получен ряд конденсированных производных фуразана **48** на основе 2,2,6,6-тетра-⁶² и 2,6-дизамещенных⁶³ пиперазин-4-онов **49**.



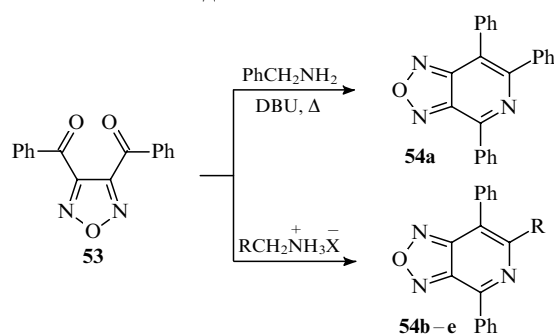
Соединения 48 , 49	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Me	Me	Me	H
b	Me	Me	Me	OH
c	H	Me	Me	Me
d	H	Me	Me	H
e	H	Me	Me	Bu ^t
f	H	Ph	Ph	Me
g	H	Ph	Me	Me
h	H	Me	Me	OMe
i	H	H		Ph
j	H	H	H	Bu ^t
k	H	H	H	H

При использовании несимметричных исходных соединений, таких как **49g,i**, образуется смесь изомеров.

Нитрозирование хинолизиновой соли **50** нитритом натрия в 2N соляной кислоте приводит к *o*-аминонитрозо-соединению **51**, которое превращается, по данным авторов работы⁶⁴, в трициклическое производное **52** при перекристаллизации из этанола.

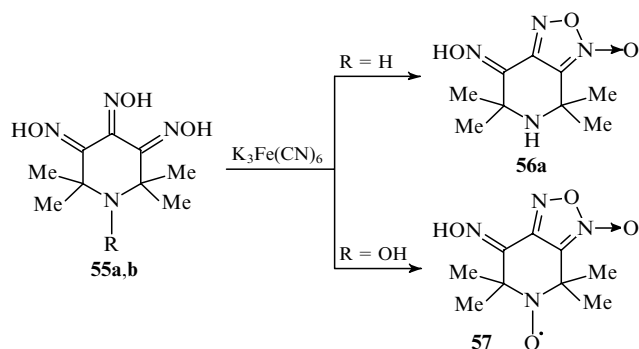


Производные фуразано[3,4-*c*]пиридинов были также получены исходя из фуразановых предшественников. Так, конденсация 3,4-дibenзоилфуразана (**53**) с бензиламином в кипящем толуоле в присутствии диазабициклоундецена (DBU) как катализатора приводит к соединению **54a** с выходом 13%.⁶⁵ Однако более эффективный метод синтеза состоит в конденсации дибензоилфуразана с солями аминов, имеющих электрооакцепторные заместители при α -атоме углерода.⁶⁶ Эта реакция приводит к производным **54b-e** с более высокими выходами.



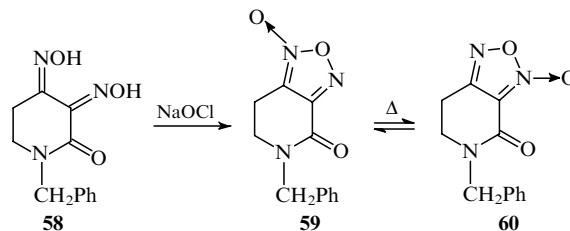
Соединение	R	X	Выход, %
54b	CO ₂ Et	Cl	41
54c	CO ₂ Me	Cl	45
54d	CN	HSO ₄	73
54e	COPh	Cl	44

Реакция триоксима **55a** с феррицианидом калия приводит к окислительной циклоконденсации двух соседних оксимных групп с образованием фуроксана **56a**. Аналогичная обработка триоксима **55b** сопровождается также и окислением гидросиламинной функции, давая стабильный при обычных условиях фуроксановый нитроксильный радикал **57**.⁶²

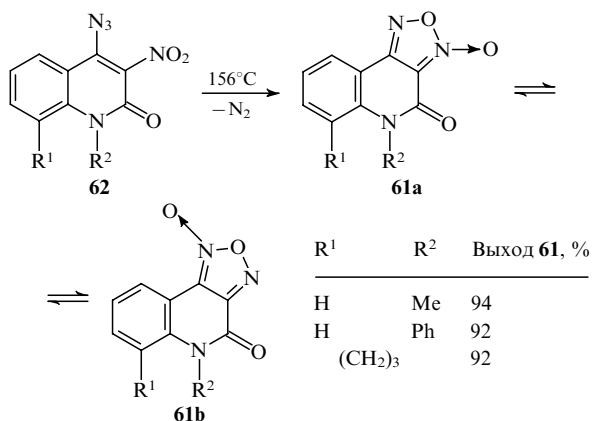


R = H (a), OH (b).

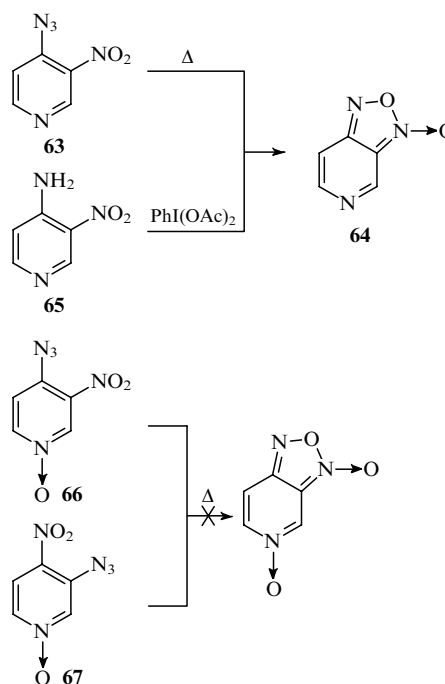
Окисление щелочного раствора циклического глиоксима **58** гипохлоритом натрия приводит к замыканию фуроксанового цикла и образованию лактама **59** с выходом 87%.⁶⁷ При нагревании последнего в толуоле происходит частичная перегруппировка в изомерный 3-оксид **60**. При этом получается смесь изомеров **59** и **60** в соотношении 1 : 4.



Бензоаннелированные аналоги лактамов **59**, **60**, такие как **61**, синтезированы термоллизом 4-азидо-3-нитрохинолонов **62** в кипящем бромбензоле. Соединения **61** существуют как неразделимая смесь 3- (**61a**) и 1-оксидов (**61b**), что отчетливо фиксируется с помощью спектроскопии ЯМР ¹H.⁶⁸



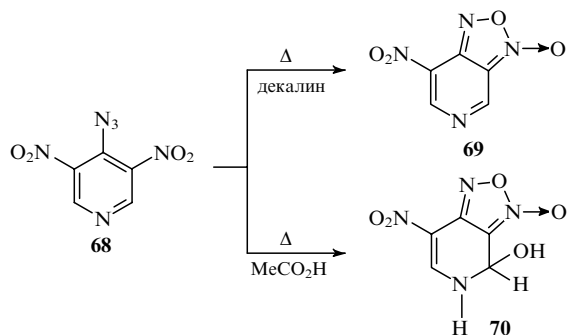
Термоллиз 4-азидо-3-нитропиридина **63** в кипящем этаноле или декане при 80°C приводит к фуроксану **64** с выходами 74 и 95% соответственно.⁴⁶ Необходимо отметить, что ранние попытки осуществить эту реакцию в кипящем толуоле были неудачны.⁶⁹



При окислении амина **65** диацетокси- λ^3 -иоданилбензолом *N*-оксид **64** образуется лишь в следовых количествах, а при окислении гипохлоритом натрия продукт **64** вообще не получается.³⁶

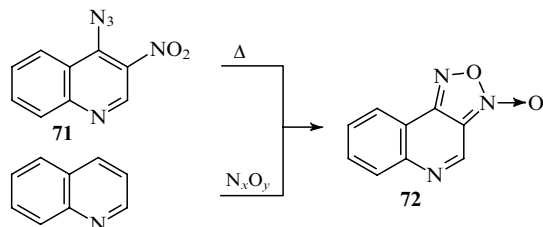
Попытку аннелирования фуроксанового цикла к *N*-оксидам пиридинов были неудачны. Так, при термоллизе *N*-оксидов **66**, **67** получены лишь высокоплавкие вещества, строение которых установить не удалось.⁶⁹

Дополнительная нитрогруппа в исходном азидонитропиридине облегчает формирование фуроксанового цикла. В этом случае необычно проявляется эффект растворителя. Так, термоллиз соединения **68** в декалине дает фуроксан **69** с выходом 97%.⁴⁶ При термоллизе в бензоле выход колеблется от 45 до 70%, а продукт реакции образуется в виде комплекса с растворителем. Если же проводить реакцию в уксусной кислоте, то образуется гидратированное соединение **70**.⁶⁹

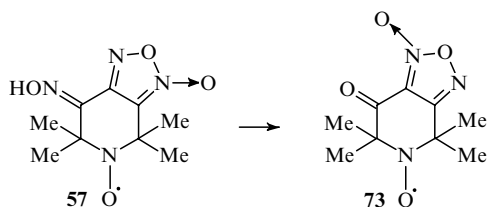


Соединение **69**, являясь аналогом динитробензофураксана,¹¹ также должно проявлять свойства суперэлектрофила. Однако с этих позиций его реакционная способность пока не рассматривалась.

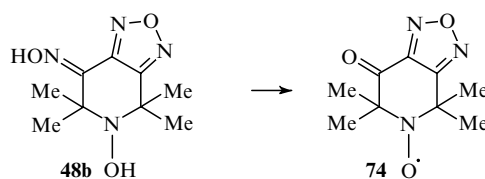
4-Азидо-3-нитрохинолин (**71**) при нагревании в декалине гладко превращается в фуроксан **72** с выходом 94%.^{46,47} Это же соединение образуется в качестве примеси к 3-нитрохинолину при обработке хинолина оксидами азота.⁷⁰



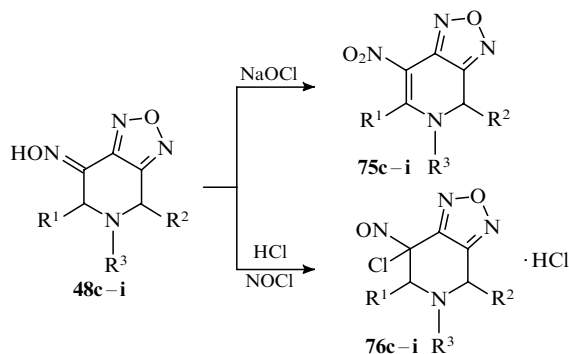
Поскольку в фуранано[3,4-*c*]пиридинах электроакцепторный фуранановый цикл отдален от атома азота пиридинового цикла, последний проявляет основные свойства и дает соли с кислотами.⁶⁹ Наибольшую основность имеют соединения с гидрированным пиридиновым циклом.⁶¹ Напротив, нитропроизводное **69** является кислотой и образует соли с основаниями, гидразином и катионами переходных металлов, а с производными нафталина и пиреном дает комплексы с переносом заряда (данных о строении этих производных соединения **69** не приводится).⁶⁹ Оксимы **47**, **48** ацилируются обычным образом при обработке хлорангидридами кислот в присутствии оснований.^{61,63} Дезоксимирование нитрокислота **57** проходит с одновременной миграцией атома кислорода *N*-оксида фуроксанового цикла, приводя к кетону **73**.⁶²



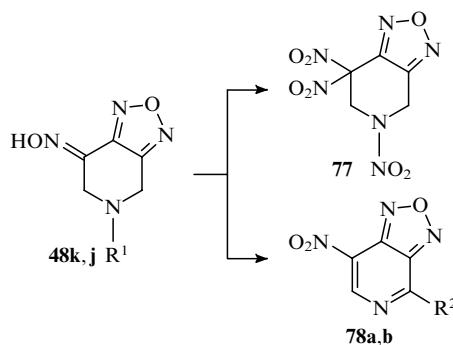
Окисление гидросиламиноксима **48b** сопровождается дезоксимированием и образованием радикального центра.⁶² Возникающий при этом фуранановый нитрокислительный радикал **74** является при обычных условиях стабильным соединением.



Обработка щелочного раствора оксимов **48c–i** гипохлоритом натрия приводит к нитропроизводным дигидробикала **75c–i**. Однако выходы продуктов, как правило, невысоки (12–43%). В органическом растворителе в присутствии кислоты оксимы **48c–h** хлорируются нитрозилхлоридом до хлорнитрозосоединений, которые были выделены в виде солей **76c–h** с выходами 60–70%. Взаимодействие соединения **48i** с нитрозилхлоридом дает хлорнитропроизводное **76i** с выходом лишь 7% из-за побочных реакций, обусловленных наличием тиенильного заместителя.⁶³



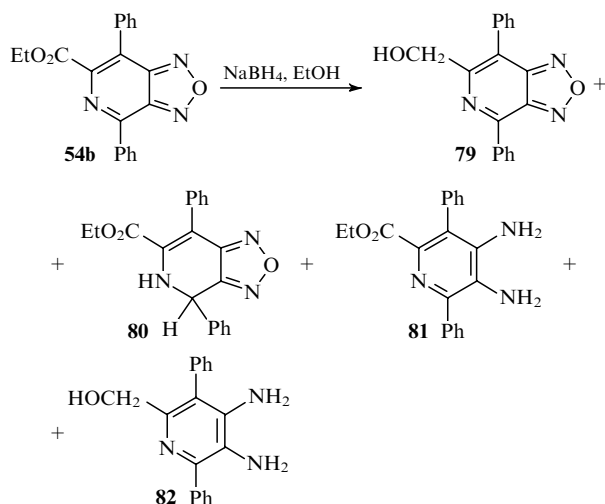
Нитрование бициклов **48k** ($R^1 = R^2 = R^3 = H$) и **48j** ($R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Bu^1$) действием N_2O_4 , N_2O_5 , BF_4NO_2 , а также смеси HNO_3 с серной или трифтороуксусной кислотой приводит либо к тринитропроизводному **77**, либо сопровождается ароматизацией с образованием моно- (**78a**) или динитросоединения (**78b**). Реакция может быть направлена в сторону преимущественного образования одного из продуктов (выход до 80%).⁶³



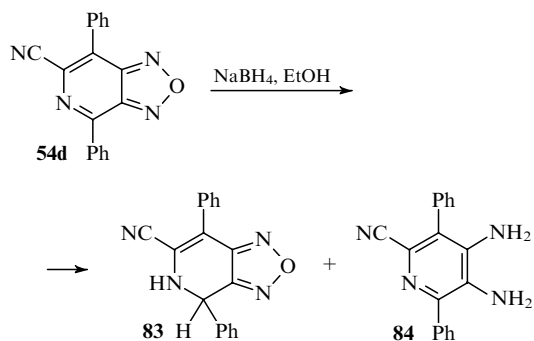
$R^1 = H$ (**48k**), Bu^1 (**48j**); $R^2 = H$ (**78a**), NO_2 (**78b**).

Восстановление соединения **54b** боргидридом натрия проходит по трем реакционным центрам — сложнэфирной группировке с образованием гидроксиметильного производного **79**; по пиридиновому циклу, давая дигидропроизводное **80**; по связи $N-O$ с расщеплением фурананового цикла, что приводит к диаминам **81** и **82**. В зависимости от условий реакции (соотношение реагентов, температура, длительность реакции) может быть получена смесь соединений, обогащенная тем или иным продуктом восстановления.⁷¹ Выходы индивидуальных веществ невелики. Использование

в качестве восстановителя LiAlH_4 при комнатной температуре дает спирт **79** с выходом 62%.



Цианопроизводное **54d** в аналогичной реакции дает только два типа продуктов. Так, его перемешивание в течение 1 ч с боргидридом натрия в этаноле при 20°C приводит к 65% фуразана **83** и лишь к 4% диамина **84**. Если же реакционную смесь кипятить в течение 10 мин, диамин **84** становится единственным продуктом реакции (выход 79%).⁷¹



Дигидропроизводные **80** и **83** при обработке NaOH в этаноле при 20°C в течение 1.5 ч или DBU в бензоле в течение 4 ч подвергаются окислительной ароматизации, давая соединения **54b,d** с хорошими выходами.⁷¹

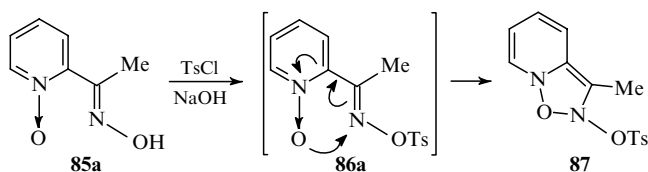
Строение производных фуразано[3,4-с]пиридинов было изучено методами масс-спектрометрии,^{72,73} ИК-спектроскопии,⁷¹ спектроскопии ЯМР,⁶⁷ а также УФ-спектроскопии.⁷¹

Соединение **54d** предложено использовать в качестве люминесцентного красителя.⁷⁴

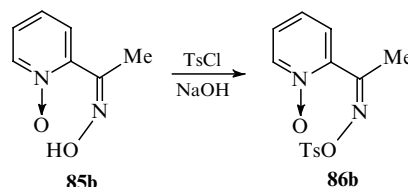
3. Фуразано[2,3-а]пиридины

Фуразано[2,3-а]пиридины (**C**) также называют 1,2,5-оксадиазоло[2,3-а]пиридинами.

Единственный известный путь синтеза соединений этого класса базируется на пиридиновых предшественниках. Так, взаимодействие *E*-изомера оксима *N*-оксида 2-ацетилпиридина (**85a**) с *p*-толуолсульфохлоридом в присутствии щелочи приводит к замыканию фуразанового цикла, давая с выходом 67% бицикл **87**.⁷⁵



Предполагается, что это превращение протекает через промежуточное образование тозилата **86a**. Аналогичная обработка *Z*-изомера **85b** не дает бициклического продукта. Реакция останавливается на стадии образования тозилата **86b**.

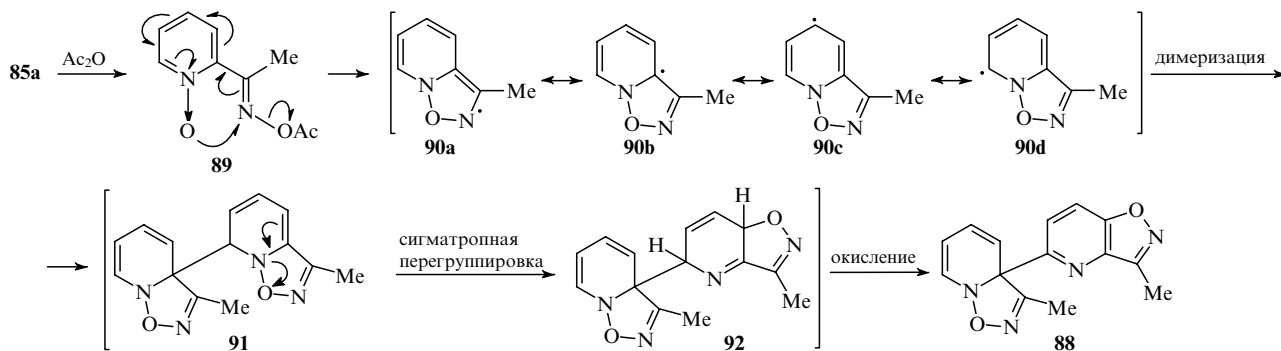


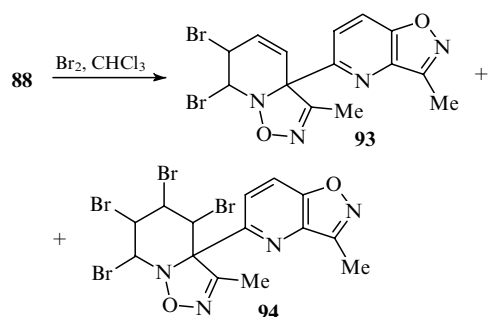
При аналогичной обработке *E*- или *Z*-изомеров *N*-оксидов оксимов метилхинолил- и метилизохинолилкетонив замыкание фуразановый цикл не удалось.⁷⁶

Нагревание *E*-изомера **85a** в уксусном ангидриде при 130°C в течение 2 ч приводит к фуразановому производному **88** с выходом 88%. При температуре ниже 100°C реакция останавливается на стадии образования ацетильного производного **89**. *Z*-Изомер **85b** не превращается в производное фуразана даже при высокой температуре. Образование соединения **88** происходит по радикальному механизму. Это было доказано экспериментами в присутствии источников или ловушек радикалов. Ход реакции может быть описан схемой с участием интермедиатов **90–92** (схема 1).⁷⁷

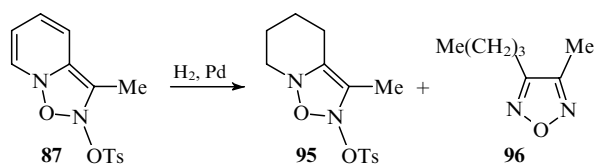
Соединение **88** не изменяется при кипячении с 20%-ной соляной кислотой или щелочью. Однако оно легко бромруется в хлороформе, давая смесь ди- (**93**) и тетрабромпроизводного (**94**) (выход 52 и 33% соответственно). Соединение **94** при кипячении в эфире в течение 4 ч теряет молекулу брома, количественно превращаясь в дибромид **93**.⁷⁷ Димер **88** устойчив к каталитическому гидрированию (H_2 , никель Ренея).⁷⁷

Схема 1





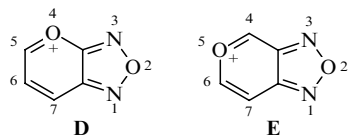
Тозилат **87** восстанавливается водородом на Pd, давая в зависимости от условий либо гидрированный бицикл **95** (выход до 25%), либо моноциклический фуразан **96** (выход до 89%).⁷⁵



Для установления строения этих нехарактерных для фуразана производных были тщательно проанализированы спектры ЯМР ¹H и ¹³C, наряду с УФ-, ИК- и масс-спектрами, а также использована двумерная спектроскопия ЯМР.^{75, 77}

IV. Фуразанопираны

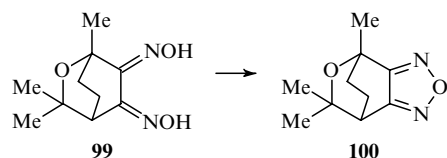
Из двух теоретически возможных типов бициклов (**D**, **E**), построенных на основе фуразанового и пиранового циклов, известны лишь производные фуразано[3,4-*c*]пирана (**E**).



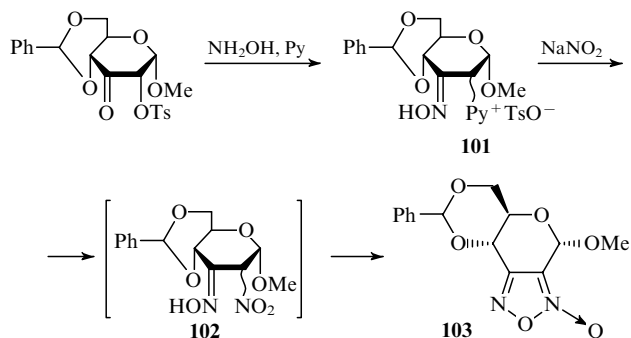
Производные фуразано[3,4-*c*]пирана могут быть получены как из фуразановых, так и из пирановых синтонов. Так, обработка фуразан-3-карбоновой кислоты **97** уксусным ангидридом или дициклогексилкарбодимидом (DCC) приводит к внутримолекулярной этерификации. Лактон **98** образуется при этом с выходом 80–85%.⁷⁸



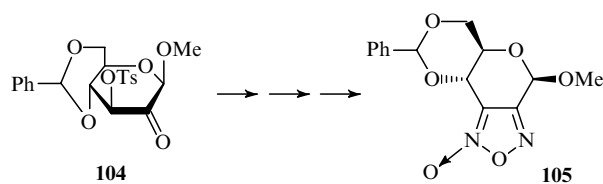
Дегидратация глиоксима **99** сопровождается образованием фуразанового цикла. Продуктом этой реакции является каркасное фуразановое соединение **100**.⁷⁹



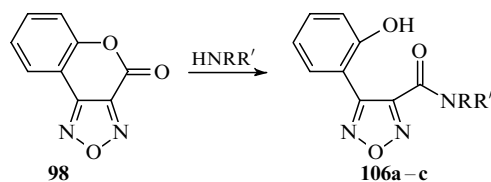
Кипячение пиридиниевой соли **101**, содержащей углеводный фрагмент, с нитритом натрия в присутствии пиридина в водном ТГФ приводит с выходом 58% к фуроксану **103** (вероятно, через промежуточное нитропроизводное **102**).⁸⁰



Изомерный фуроксан **105** может быть получен обработкой тозилата 2-кето-*D*-глюкопиранозиды **104** гидроксиламином в водном пиридине, затем раствором нитрита натрия в водном диоксане и последующим нагреванием при 90°C в течение 3 ч. Выход фуроксана **105** составляет 40%.⁸⁰

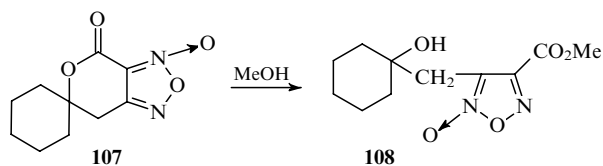


Сведения о реакционной способности производных фуразано[3,4-*c*]пирана крайне скудны. Известно лишь, что лактонный цикл соединения **98** раскрывается при действии аминов с образованием амидов фуразан-3-карбоновой кислоты **106**.⁷⁸



R = R' = Me (**a**), Et (**b**); R = H, R' = Ph (**c**).

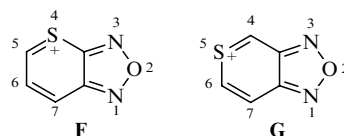
Спироциклический лактон **107** расщепляется под действием метанола, превращаясь в эфир моноциклического производного фуразана **108**.⁸¹



Для характеристики соединений этой группы были использованы данные ИК-, УФ- и масс-спектрометрии.⁸⁰

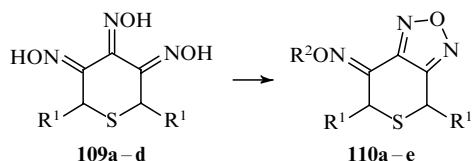
V. Фуразанотиопираны

Возможны два типа фуразанотиопиранов — фуразано[3,4-*b*]тиопираны (**F**) и фуразано[3,4-*c*]тиопираны (**G**). Однако производные системы **F** неизвестны.



Имеется лишь одно сообщение,⁶³ касающееся производных фуразано[3,4-*c*]тиопирана. В работе ⁶³ описана дегидратация триоксимов **109a–d** нагреванием со щелочью или DCC, которая приводит к замыканию фуразанового цикла, давая оксими **110a–d** с выходами 67–85%. Образование фуразанового цикла с одновременным ацилированием третьей оксимной группы наблюдается при обработке триок-

симвов **109b** и **109d** уксусным ангидридом. Ацетаты бициклических оксимов **110d** и **110e** были выделены при этом с выходами 88–93%.⁶³

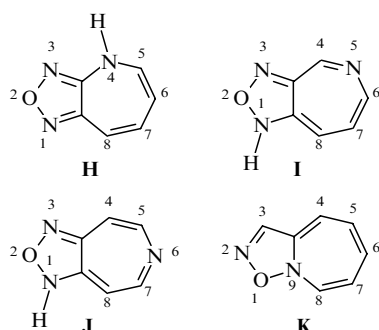


$R^1 = R^2 = H$ (a); $R^1 = Ph, R^2 = H$ (b); $R^1 = Me, R^2 = H$ (c);
 $R^1 = \text{фур-2-ил}, R^2 = Ac$ (d); $R^1 = Ph, R^2 = Ac$ (e).

Сведения о реакционной способности этой бициклической системы не опубликованы.

VI. Фуразаноазепины

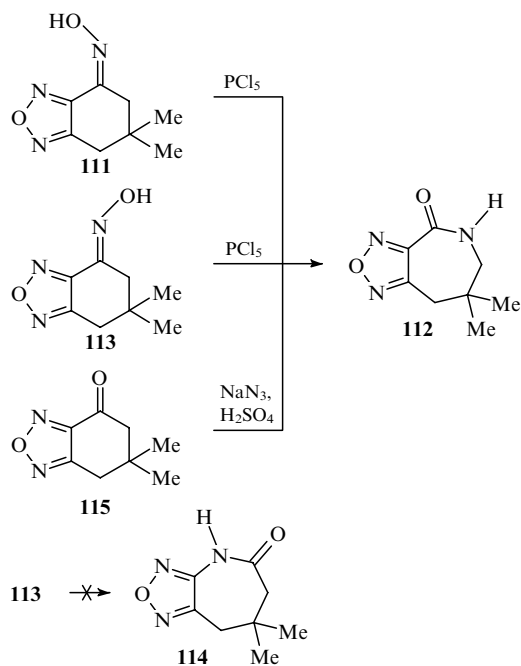
Возможны четыре типа сочленения фуразанового и азепинового циклов (**H, I, J** и **K**).



В настоящее время описаны лишь немногочисленные производные фуразано[3,4-*c*]азепина (**I**).

Гетероциклическая система фуразано[3,4-*c*]азепина упоминается как 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*c*]азепин.

Бекмановская перегруппировка *Z*-оксима **111** в присутствии PCl_5 в эфире при 20°C дает азепин-4-он **112** с выходом 29%. Аналогичная обработка *E*-оксима **113** приводит к тому же продукту **112** с выходом только 5%. Основная часть исходного соединения превращается при этом в полимер, а не в ожидаемый изомерный азепин **114**.⁸²



Азепин **112** образуется также в результате перегруппировки кетона **115** по Курциусу при обработке азидом натрия в смеси хлороформа и серной кислоты. Отметим, что перегруппировка Курциуса дает азепин **112** с более высоким выходом (55%), чем бекмановская перегруппировка.⁸³

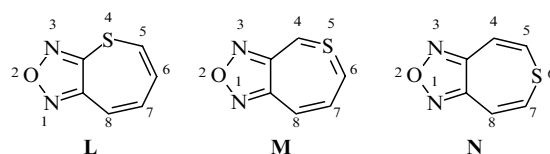
Реакция фуразана **112** с ацетилхлоридом в присутствии гидрида натрия в толуоле приводит к продукту его *N*-ацетилирования с выходом 67%.⁸²

Заключение о строении этого азепина было сделано на основании анализа его ИК-, масс- и ЯМР 1H -спектров.

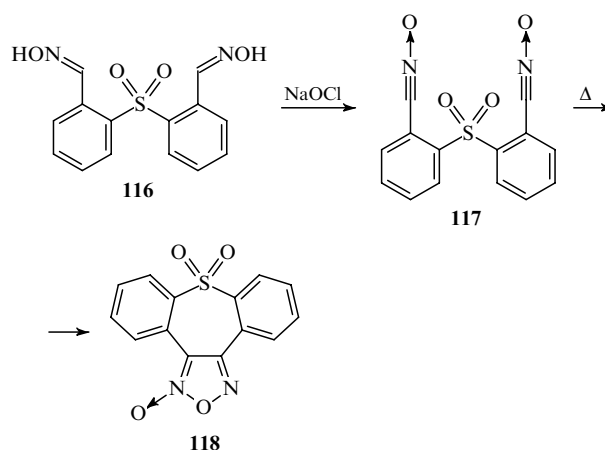
Азепин **112** проявляет невысокую антимикробную активность.⁸³

VII. Фуразанотиепины

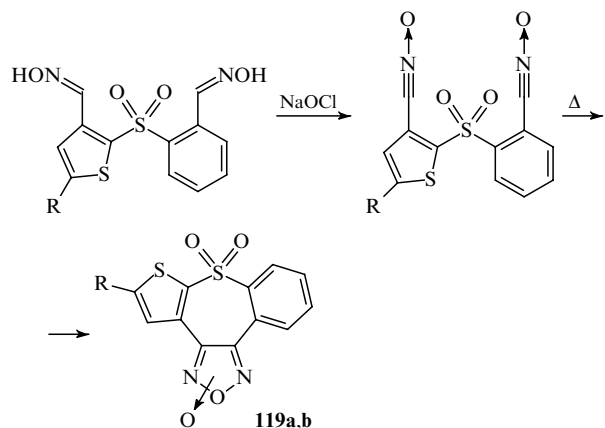
Из трех теоретически возможных типов сочленения фуразанового и тиепинового циклов (**L, M** и **N**) известны производные лишь последнего типа — фуразано[3,4-*d*]тиепины (**N**).



Нагревание бензольного раствора бис-*N,N*-оксида **117**, полученного при обработке диоксима **116** щелочным раствором гипохлорита натрия, приводит к фурансану **118** с выходом 90%.⁸⁴



Аналогично получены и тиеноаннелированные соединения **119a,b**.⁸⁵ Однако замена одного из бензольных колец в исходном соединении на тиофеновый цикл приводит к некоторому снижению выхода соответствующих тетрациклических соединений **119a,b** (до 72–74%).



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

Фуросаны **119a,b** существуют как неразделимая смесь изомерных *N*-оксидов.

VIII. Заключение

Представленный в настоящем обзоре материал демонстрирует, с одной стороны, большой синтетический потенциал рассмотренных соединений, с другой — относительную скудость исследований в этой области. Последнее, вероятно, обусловлено труднодоступностью исходных соединений и несовершенством существующих методов их превращений. В то же время некоторые эффективные способы построения рассмотренных бициклов еще не получили широкого применения. Мы надеемся, что проведенная в настоящем обзоре систематизация литературных данных послужит базой для дальнейшего развития этой области химии.

Литература

- В.Г. Андрианов, А.В. Еремеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1443 (1990)
- S.-K. Lin. *Youji Huaxue*, **11**, 106 (1991); *Chem. Abstr.*, **114**, 143173 (1991)
- W. Sliwa, A. Thomas, N. Zelichowicz. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 978 (1992)
- М.Е. Ниязымбетов, Э.В. Ульянова, В.А. Петросян. *Электрохимия*, **28**, 555 (1992)
- W. Friedrichsen. In *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie. Vol. E8c*. (Ed. E. Schaumann). Thieme Verlag, Stuttgart, 1994. P. 648
- А.В. Шереметев. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 371 (1995)
- N. Vivona, S. Buscemi. *Heterocycles*, **41**, 2095 (1995)
- R. M. Paton. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. Vol. 4*. (Eds A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 229
- А.Б. Шереметев. *Росс. хим. журн.*, **41**, 43 (1997)
- Н.Н. Махова, Т.И. Годовикова. *Росс. хим. журн.*, **41**, 54 (1997)
- Л.И. Хмельницкий, С.С. Новиков, Т.И. Годовикова. *Химия фуросанов. Строение и синтез*. Наука, Москва, 1996
- Л.И. Хмельницкий, С.С. Новиков, Т.И. Годовикова. *Химия фуросанов. Реакции и применение*. Наука, Москва, 1996
- А.Ф. Пожарский. *Теоретические основы химии гетероциклов*. Химия, Москва, 1985. С. 23; 103
- C. W. Bird. *Tetrahedron*, **41**, 1409 (1985)
- М.А. Шохен, В.Г. Андрианов, А.В. Еремеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1355 (1979)
- И.В. Целинский, С.Ф. Мельникова, С.Н. Вергизов, Г.М. Фролова. *Химия гетероцикл. соединений*, 35 (1981)
- И.В. Целинский, С.Ф. Мельникова, С.Н. Вергизов. *Химия гетероцикл. соединений*, 321 (1981)
- И.В. Целинский, С.Ф. Мельникова, М.П. Зеленов. *Журн. орг. химии*, **32**, 766 (1996)
- А.Н. Верещагин. *Индукционный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*. Наука, Москва, 1988. 109 с.
- H. Gunther. *Tetrahedron Lett.*, 2967 (1967)
- M. J. Cook, A. R. Katritzky, P. Linda. In *Advances in Heterocyclic Chemistry. Vol. 17*. (Eds A. R. Katritzky, A. J. Boulton). Academic Press, New York, 1974. P. 256
- R. K. Harris, A. R. Katritzky, S. Oeksne, A. S. Bailey, W. G. Paterson. *J. Chem. Soc.*, 197 (1963); *Chem. Abstr.*, **58**, 6820 (1963)
- L. W. Deady, N. H. Quazi. *Spectrosc. Lett.*, **28**, 1033 (1995)
- В.Г. Андрианов, М.А. Шохен, А.В. Еремеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1261 (1989)
- Э.С. Левин, З.И. Фодиман, З.В. Тодрес. *Электрохимия*, **2**, 175 (1966)
- N. M. Atherton, J. N. Ockwell, R. Dietz. *J. Chem. Soc.*, A, 771 (1967)
- В.Ш. Цвенишвили, С.И. Жданов, З.В. Тодрес. *Химия гетероцикл. соединений*, 712 (1968)
- З.В. Тодрес, З.И. Фодиман, Э.С. Левин. *Химия гетероцикл. соединений*, 604 (1974)
- В.Ш. Цвенишвили, М.В. Малашихия, Н.С. Хавтаси, С.Ф. Мельникова. *Журн. общ. химии*, **53**, 2511 (1983)
- В.М. Центовский, Л.В. Петухова, М.И. Евгеньев. *Кислотно-основные равновесия бензофуразанов в дипольных протонных и апротонных растворителях*. Черкассы, 1984; деп. в ОНИТЭХИМ, № 446хп-Д84
- L. S. Vasil'ev, A. B. Sheremetev, V. A. Dorokhov, N. Kiu Khoa, M. O. Dekaprilevich, Yu. T. Struchkov, L. I. Khmel'nitskii. *Mendeleev Commun.*, 57 (1994)
- Л.С. Васильев, А.Б. Шереметев, В.А. Дорохов, Н.Хуа, З.К. Демьянец, Д.Е. Дмитриев. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1999) (в печати)
- T. Miyazawa, T. Takabatake, M. Hasegawa. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 387 (1995)
- L. W. Deady, N. H. Quazi. *Aust. J. Chem.*, **46**, 411 (1993)
- J. H. Boyer, D. I. McCane, W. J. McCarville, A. T. Tweedie. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5298 (1953)
- J. J. Eatough, L. S. Fuller, R. H. Good, R. K. Smalley. *J. Chem. Soc., C*, 1874 (1970)
- C. K. Lowe-Ma, R. A. Nissan, W. S. Wilson. *J. Org. Chem.*, **55**, 3755 (1990)
- B. Stanovnik, M. Tisler. *Chimia*, **25**, 272 (1971)
- D. Binder, C. R. Noe, J. Nussbaumer, B. C. Prager. *Monatsh. Chem.*, **111**, 407 (1980)
- J. H. Boyer, W. Schoen. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 423 (1956)
- В.М. Центовский, М.И. Евгеньев, И.Ф. Фаляхов, И.И. Евгеньева, И.В. Шулаева, А.В. Князев. *Журн. общ. химии*, **57**, 660 (1987)
- H. H. Licht, H. Ritter. In *Proceedings of the 24th International Annual Conference ICT. Energetic Materials - Insensitivity and Environmental Awareness*. Karlsruhe, 1993. P. 6/1-8
- H. Ritter, H. H. Licht. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 585 (1995)
- N. R. Ayyangar, S. Madan Kumar, K. V. Srinivasan. *Synthesis*, 616 (1987)
- С.К. Котовская, Г.А. Мокрушина, И.Я. Постовский, М.В. Полякова. *Химия гетероцикл. соединений*, 654 (1981)
- L. W. Deady, M. W. Wong. *Aust. J. Chem.*, **38**, 1045 (1985)
- Altaf-ur-Rahman, A. J. Boulton, D. P. Clifford, G. J. T. Tiddy. *J. Chem. Soc., B*, 1516 (1968)
- L. W. Deady, J. J. Harvey, T. V. Jarman. *Aust. J. Chem.*, **45**, 371 (1992)
- A. J. Boulton, P. J. Halls, A. R. Katritzky. *J. Chem. Soc., B*, 636 (1970)
- И.Я. Постовский, С.К. Котовская, Г.А. Мокрушина. В кн. *Теоретические и прикладные аспекты химии ароматических соединений. (Тез. докл. III Всесоюз. симп. по органическому синтезу)*. Наука, Москва, 1981. С. 39
- D. Binder, A. Georgopoulos, C. R. Noe, J. Nussbaumer, B. C. Prager, F. Turnowsky. *Arzneim.-Forsch.*, **32**, 10 (1982)
- Пат. 2703369 Германия; *Chem. Abstr.*, **87**, 152274 (1977)
- Ю.Ю. Никишев, И.Ш. Сайфуллин, О.Р. Ключников. *Кинетика и катализ*, **34**, 969 (1993)
- И.Ф. Фаляхов, Г.П. Шарнин, Н.М. Сафин, И.Ш. Сайфуллин, Р.Х. Фассахов. In *Proceedings of the XXVth International Pyrotechnics Seminar*. Moscow, 1995. P. 187
- О.Р. Ключников, Ю.Ю. Никишев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1573 (1995)
- Пат. 4557306 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 131206 (1986)
- Пат. 175062 Европа; *Chem. Abstr.*, **105**, 61965 (1986)
- Пат. 4570690 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 7773 (1986)
- Пат. 195927 Европа; *Chem. Abstr.*, **106**, 139650 (1987)
- Z. X. Lu, N. H. Quazi, L. W. Deady, G. M. Polya. *Biol. Chem. Hoppe-Seyler*, **377**, 373 (1996)
- R. Willstätter. *Chem. Ber.*, **30**, 2679 (1897)
- L. V. Volodarsky. *Janssen Chim. Acta*, **8** (3), 12 (1990)
- А.В. Шереметев. In *Proceedings of the 16th International Congress on Heterocyclic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Bozeman, 1997. P. II-239
- T. L. Hough, G. Jones. *J. Chem. Soc., C*, 1088 (1968)
- S. Mataka, K. Takahashi, M. Tashiro. *Synthesis*, 687 (1979)
- S. Mataka, K. Takahashi, M. Tashiro. *Synthesis*, 842 (1980)
- Пат. 4218977 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **120**, 270408 (1994)
- P. Roschger, W. Fiala, W. Stadlbauer. *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 225 (1992)
- A. S. Bailey, M. W. Heaton, J. I. Murphy. *J. Chem. Soc., C*, 1211 (1971)

70. M.J.S.Dewar, P.M.Maitlis. *J. Chem. Soc.*, 944 (1957)
71. S.Mataka, K.Takahashi, T.Imura, M.Tashiro. *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1481 (1982)
72. R.T.Aplin, W.T.Pike. *Chem. Ind.*, 2009 (1966)
73. L.K.Dyall. *Org. Mass. Spectrom.*, **24**, 465 (1989)
74. Пат. 406762 Европа; *Chem. Abstr.* **115**, 146246 (1991)
75. Y.Tagawa, N.Honjo, Y.Goto, T.Chiba, T.Kato. *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2269 (1983)
76. Y.Tagawa, N.Honjo, Y.Goto. *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 564 (1986)
77. Y.Tagawa, N.Honjo, Y.Goto, T.Kato. *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 4984 (1986)
78. M.Giannella, F.Gualtieri, W.Fedeli, S.Cerrini, E.Gavuzzo. *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 385 (1983)
79. G.Cusmano. *Gazz. Chim. Ital.*, **55**, 218 (1925)
80. C.S.Wu, W.A.Szarek, J.K.N.Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1117 (1972)
81. A.Gasco, A.J.Boulton. In *Advances in Heterocyclic Chemistry. Vol. 29.* (Ed. A.R.Katritzky). Academic Press, New York, 1981. P.295
82. S.Mitkidou, J.Stephanidou-Stephanatou, C.A.Tsoleridis, N.E.Alexandrou. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **55**, 245 (1990)
83. Э.И.Иванов, И.П.Конул, Л.А.Конул, Д.Е.Степанов, Л.В.Гришук, В.В.Высоцкая. *Хим. фарм. журн.*, 37 (1993)
84. О.О.Мамаева, Ф.М.Стоянович, М.М.Краюшкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2081 (1989)
85. О.О.Мамаева, М.М.Краюшкин, Ф.М.Стоянович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 913 (1990)

THE CHEMISTRY OF FURAZANS FUSED WITH SIX- AND SEVEN-MEMBERED HETEROCYCLES WITH ONE HETEROATOM

A.B.Sheremetev

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax + (095)135-5328*

The data on the synthesis and properties of furazan derivatives fused with pyridine, pyran, thiopyran, azepine and thiepine rings are surveyed and described systematically.
Bibliography — 85 references.

Received 23rd September 1998