

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 4-НИТРО-3-(ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)- ФУРАЗАНА С N- И O-НУКЛЕОФИЛАМИ

Е.В. Степанова, А.И. Степанов

Елена Владимировна Степанова

Российский государственный гидрометеорологический институт, Малоохтинский пр., 98, Санкт-Петербург, 195196, Россия

e-mail: stepanoffev@yandex.ru

Андрей Игоревич Степанов *

Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог", Советский пр., 33-А, Санкт-Петербург, 192076, Россия;

e-mail: stepanoffai@yandex.ru *

Предложена рациональная четырехстадийная схема синтеза 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана. Синтез включает получение 3-амино-4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-фуразана конденсацией амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты с триэтилортоформатом, восстановительное раскрытие гидразином 1,2,4-оксадиазольного цикла с образованием амидразона 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты. Диазотирование полученного соединения нитритом натрия в уксусной кислоте приводит к получению 3-амино-4-(тетразол-5-ил)фуразана. Искомый 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан синтезирован окислением аминогруппы 3-амино-4-(тетразол-5-ил)фуразана раствором 30%-го пероксида водорода в концентрированной серной кислоте с выходом 85%. Увеличение окислительной активности системы H_2O_2/H_2SO_4 проведением стадии окисления при повышенной температуре позволило существенно уменьшить расход пероксида водорода и серной кислоты. Искомый 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан выделен путем частичной нейтрализации реакционной массы ортофосфатом натрия с последующей экстракцией этилацетатом. Суммарный выход 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана в пересчете на исходный амидоксим 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты составляет 42-48%. Показано, что реакция 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана с рядом N- и O-нуклеофильных агентов (азидом натрия, высокоосновными аминами, гидразином, гидроксидом натрия, метанолом в присутствии карбоната калия) приводит к замещению нитрогруппы рассматриваемого соединения на нуклеофил с образованием соответствующих производных 4-R-3-(тетразол-5-ил)фуразана (R = N₃, замещенная аминогруппа, NHNH₂, OH, OMe). Рассмотрены некоторые химические свойства полученных соединений. Реакция [3+2]циклоприсоединения 4-азидо-3-(тетразол-5-ил)фуразана (R = N₃) с пропаргиловым спиртом использована в синтезе 4-(4-гидроксиметил-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(тетразол-5-ил)фуразана. Конденсация 3-гидраино-4-(тетразол-5-ил)фуразана (R = NHNH₂) с карбонильными соединениями в случае проведения реакции с бенальдегидом приводит к получению соответствующего гидразона, с β-дикарбонильными соединениями (малоновым диальдегидом, ацетилацетоном) были получены производные пиразола. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ¹H и ¹³C ядерного магнитного резонанса, ИК спектроскопии и масс-спектропии.

Ключевые слова: фуразан, 1,2,5-оксадиазол, тетразол, нуклеофильное замещение

SYNTHESIS AND REACTIVITY OF 4-NITRO-3-(TETRAZOL-5-YL) FURAZAN WITH *N*- AND *O*-NUCLEOPHILES

E.V. Stepanova, A.I. Stepanov

Elena V. Stepanova

Russian State Hydrometeorological University, Malookhtinsky prosp., 98, Saint-Petersburg, 195196, Russia
e-mail: stepanoffev@yandex.ru

Andrei I. Stepanov *

Special Design-Technological Bureau "Tekhnolog", Sovetskiy prosp., 33A, Saint Petersburg, 192076, Russia
e-mail: stepanoffai@yandex.ru *

*A rational four-stages scheme for the synthesis of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazane is proposed. The synthesis starts from the stage of 3-amino-4-(1,2,4-oxadiazol-3-yl)-furazan preparation by condensation of amidoxime of 4-aminofurazan-3-carboxylic acid with triethyl orthoformate, further reductive ring opening of 1,2,4-oxadiazole cycle. The action of hydrazine results in amidrazone of 4-aminofurazan-3-carboxylic acid formation. On the next step the diazotization of the resulting compound with sodium nitrite in acetic acid gives 3-amino-4-(tetrazol-5-yl)furazane. At last stage the titled 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan was synthesized by oxidation of the amino group of 3-amino-4-(tetrazol-5-yl)furazan by a solution of 30% hydrogen peroxide in concentrated sulfuric acid with 85% yield. The increase in the oxidative activity of the H_2O_2/H_2SO_4 system by carrying out the oxidation stage at an elevated temperature made possible to substantially reduce the consumption of hydrogen peroxide and sulfuric acid. The desired 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan was isolated by partial neutralization of the reaction mixture with sodium orthophosphate, followed by extraction with ethyl acetate. The total yield of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazane in terms of the starting amidoxime of 4-aminofurazan-3-carboxylic acid was 42-48%. It was shown that the reaction of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan with a number of *N*- and *O*-nucleophilic agents (sodium azide, high-basic amines, hydrazine, sodium hydroxide, methanol in the presence of potassium carbonate) resulted in the substitution of the nitro group of the selected compound by a nucleophile and formation of corresponding 4-*R*-3-(tetrazol-5-yl)furazane derivatives ($R = N_3$, substituted amino group, $NHNH_2$, OH , OMe). Some chemical properties of thereby obtained compounds are considered. Thus [3 + 2] cycloaddition reaction of 4-azido-3-(tetrazol-5-yl)furazane ($R = N_3$) with propargyl alcohol was used at the synthesis of 4-(4-hydroxy-methyl-1,2,3-triazol-1-yl)-3-(tetrazol-5-yl)furazane. The condensation of 3-hydrazino-4-(tetrazol-5-yl)furazane ($R = NHNH_2$) with carbonyl compounds in the case of reaction with benzaldehyde leads to the corresponding hydrazone, with β -dicarbonyl compounds (malonaldehyde, acetylacetone) pyrazole derivatives were obtained. The synthesized compounds are characterized by 1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra, by IR and mass spectroscopy.*

Key words: furazan, 1,2,5-oxadiazole, tetrazole, nucleophilic substitution

Для цитирования:

Степанова Е.В., Степанов А.И. Получение и реакционная способность 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)-фуразана с *N*- и *O*-нуклеофилами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 21–29.

For citation:

Stepanova E.V., Stepanov A.I. Obtaining and Reactivity of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl) furazan with *N*- and *O*-nucleophiles. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 21–29.

Одним из существенных стимулов в развитии химии 1,2,5-оксадиазола (фуразанов и фуоксанов) является возможность использования ряда их производных, особенно содержащих эксплозифорные группы (нитро-, азо-, азокси- и азидогруппы) и/или высокоэнтальпийные гетероциклические заместители (например, тетразольный, 1,2,3-триазольный, 1,2,4,5-тетразиновый циклы) в качестве высокоплотных энергоемких материалов [1, 2]. При этом нередко задача синтеза новых энергоемких соединений в ряду производных 1,2,5-оксадиазола превращается в конечную цель исследования, а дальнейшему изучению химических свойств полученных соединений не уделяется должного внимания.

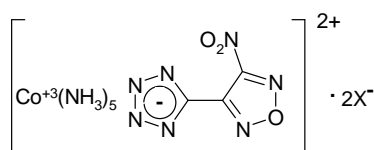


Схема 1. Энергоемкие соли пентааммин [4-нитрофуразан-3-(5'-тетразolato-*N*²)]кобальта(III) (X = O₂NNHC(=NH)NHNO₂, N₃, ClO₄)

Scheme 1. Power-hungry salts of pentaammine [4-nitrofurazan-3-(5'-tetrazolato-*N*²)]cobalt (III) (X = O₂NNHC(=NH)NHNO₂, N₃, ClO₄)

Одним из таких примеров является синтезированный во второй половине XX в. в СПбТИ(ТУ) [3] 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан (**1**). Некоторые спектральные и физико-химические свойства **1** приводятся в работе [4]. Согласно расчетным данным [4] соединение **1** имеет плотность ρ 1,67 г·см⁻³, скорость детонации V_D 8258 м·с⁻¹, энтальпию образования ΔH_{f,0}²⁹⁸ +415,41 кДж·моль⁻¹, интенсивное разложение образца начинается при 224 °С. В работах [5, 6] рассмотрена возможность использования комплексов соединения **1** с пентааммиаком кобальта(III), включающих анион тетразола во внутренней сфере, в качестве «зеленых» инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) (схема 1).

Единственная приведенная в литературе [4] пропись на получение фуразана **1** отличается низкой эффективностью (схема 2). Для проведения стадии окисления соединения **3** используется большой избыток окислителя (в пересчете на 1 моль вводимого в реакцию окисления амина **3** требуется 90 моль 50%-ного раствора пероксида водорода и около 6 кг концентрированной серной кислоты). Высокая растворимость нитропроизводного в реакционной смеси и в воде затрудняет процесс его выделения. Синтез 3-амино-4-цианофуразана (**2**) [7] также представляет собой весьма трудоемкую процедуру.

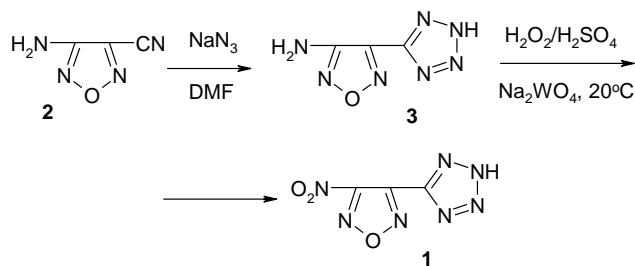


Схема 2. Синтез 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) из 3-амино-4-цианофуразана (**2**)

Scheme 2. The synthesis of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan (**1**) from 3-amino-4-cyanofurazan (**2**)

В настоящей работе мы попытались восполнить недостаток информации по методам получения и изучению некоторых химических свойств соединения **1**. Предложенная нами альтернативная схема синтеза нитропроизводного **1** основана на рассмотренных ранее [8, 9] химических превращениях амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**) и представлена на схеме 3. Увеличение окислительной активности системы H₂O₂/H₂SO₄ за счет проведения стадии окисления амина **3** при повышенной температуре позволило нам использовать менее концентрированные растворы пероксида водорода и существенно снизить модуль по окислителю (на окисление 1 моль амина **3** мы использовали 4 моль 30%-ного раствора пероксида водорода и 500 мл концентрированной серной кислоты). Согласно предложенной схеме синтеза выход нитропроизводного **1** на стадии окисления достигает 85%, а в пересчете на исходный амидоксим **4** – 42-48%.

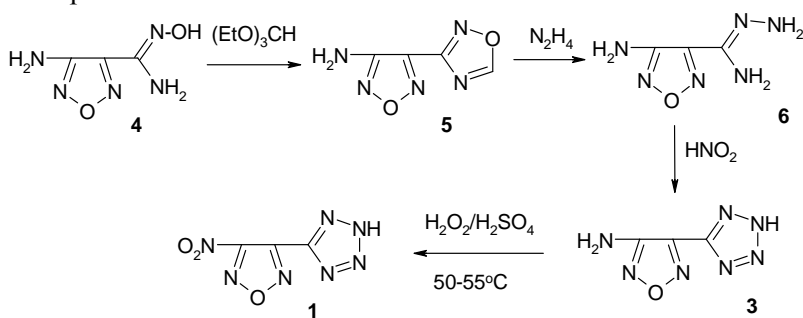


Схема 3. Синтез 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) из амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты (**4**)

Scheme 3. The synthesis of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furazan (**1**) from 4-aminofurazan-3-carboxylic acid amidrazone (**4**)

Известно, что производные 3-нитро-1,2,5-оксадиазола легко вступают в реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы [10-12]. 4-Нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан (**1**) за счет 1*H*(2*H*) протона тетразольного цикла с учетом наличия в молекуле электроноакцепторных заместителей: фуразанового цикла и нитрогруппы, проявляет достаточно

выраженные кислотные свойства (pK_a 2,22), сравнимые с орто-фосфорной кислотой (pK_{a1} 2,12). В этом случае реакция с нуклеофильными агентами может быть осложнена снижением подвижности нитрогруппы вследствие вызываемого образованием тетразолат аниона **7** увеличения электронной плотности в рассматриваемой гетероциклической системе и уменьшения степени полярности связи C-NO₂ (схема 4).

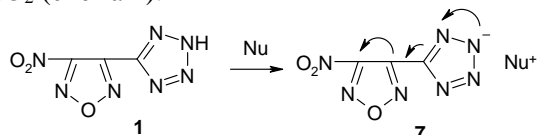


Схема 4. Реакция солеобразования 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) с нуклеофилами
Scheme 4. Salts formation of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furanan (**1**) with nucleophile

В ходе проведенных исследований нами было установлено, что данное обстоятельство следует принять во внимание при расчете необходимого для проведения синтеза количества нуклеофильного агента, но не является препятствием для протекания реакции замещения нитрогруппы соединения **1** на нуклеофил (схема 5).

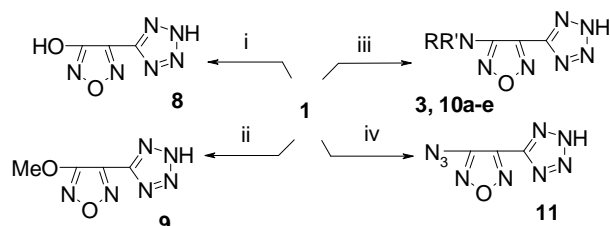


Схема 5. Реакция замещения нитрогруппы 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) на нуклеофил: i NaOH/H₂O; ii MeOH/K₂CO₃; iii RR'NH/MeCN; iv NaN₃/MeCN (R = R' = H (**3**); R = H, R' = Me (**10a**); R = R' = Me (**10b**); RR'NH = морфоллин (**10c**); RR'NH = пиперидин (**10d**); R = NH₂, R' = H (**10e**))
Scheme 5. The substitution reaction of nitrogroup of 4-nitro-3-(tetrazol-5-yl)furanan (**1**) by nucleophile: i NaOH/H₂O; ii MeOH/K₂CO₃; iii RR'NH/MeCN; iv NaN₃/MeCN (R = R' = H (**3**); R = H, R' = Me (**10a**); R = R' = Me (**10b**); RR'NH = morpholine (**10c**); RR'NH = piperidine (**10d**); R = NH₂, R' = H (**10e**))

Поскольку продукты реакции образуют с избытком нуклеофила хорошо растворимые в воде соли, для их разрушения необходимо последующее подкисление раствора сильными минеральными кислотами. В ряде случаев выделение образующихся в ходе реакции соединения **1** с нуклеофилами 4-R-производных 3-(тетразол-5-ил)фуразана в кристаллическом виде затруднительно, в этом случае продукты реакции были выделены путем перевода их в солевые формы. Так 4-гидрокси-3-(тетразол-5-ил)фуразан (**8**) удобно выделять в виде выпадающей при частичном подкислении реакционной массы малорастворимой в воде натриевой

соли (динатриевая соль и несолевая форма соединения **8** хорошо растворимы в воде). Метоксипроизводное **9** и аминопроизводные **10a, b, d** были выделены в виде соответствующих аммониевых солей. Соединение **10e** из-за его высокой растворимости в воде удалось выделить только в виде гидразиниевой соли. 4-Азидо-3-(тетразол-5-ил)фуразан (**11**) является достаточно сильной NH-кислотой (pK_a 2,32), по своей силе занимающей промежуточное положение между амино- и нитропроизводным фуразанилтетразола **3** и **1** (pK_a 2,53 и 2,22, соответственно), образует малорастворимую в воде соль с гуанилмочевинной [13].

Полученные производные фуразанилтетразола могут быть использованы для осуществления их дальнейших химических превращений. В качестве примеров ниже нами рассмотрены реакции конденсации гидразина **10e** с карбонильными соединениями и азида **11** с пропаргиловым спиртом (схемы 6, 7). Так конденсация соединения **10e** приводит к соответствующему гидразону **12**, с β-карбонильными соединениями образуются производные пиразола **13, 14**, а реакция азида **11** с пропаргиловым спиртом – к получению производного 1,2,3-триазола **15**.

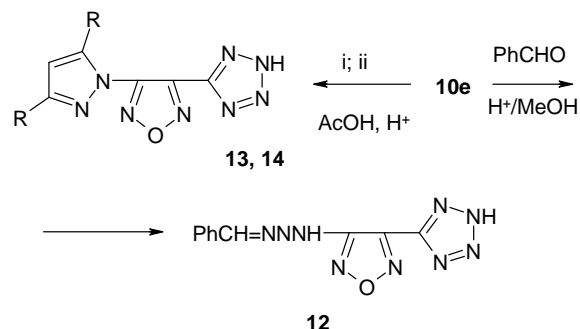


Схема 6. Реакция соединения **10e** с карбонильными соединениями (i = (MeO)₂CHCH₂CH(OMe)₂, R = H (**13**); ii = MeCOCH₂COMe, R = Me (**14**))
Scheme 6. The reaction of compound **10e** with carbonyl compounds (i = (MeO)₂CHCH₂CH(OMe)₂, R = H (**13**); ii = MeCOCH₂COMe, R = Me (**14**))

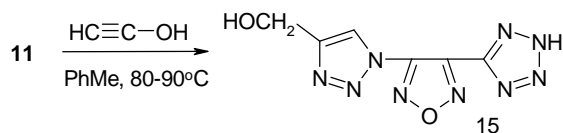


Схема 7. Реакция соединения **11** с пропаргиловым спиртом
Scheme 7. The reaction of compound **11** with propargylic alcohol

Синтезированные соединения охарактеризованы данными инструментального физико-химического анализа. Спектры ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, а также ИК спектры приведены в таблице. Масс-спектры некоторых соединений приведены в экспериментальной части.

Спектры ЯМР и ИК спектры синтезированных соединений
Table. NMR spectra and IR spectra of compounds obtained

№ соединения	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.			Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц)	ИК спектр (табл. KBr), cm^{-1}
	фуразан (C3, C4)	тетразол (C5)	3-R		
1	160,0; 141,3 (лит. [4]) 159,6; 140,9)	147,3 (лит. [4]) 147,0)	–	9,94-9,18 (1H, уш.с., NH)	3223(NH); 1620(C=N); 1568(NO ₂); 1397; 1386(NO ₂); 1329; 1305; 1144; 1115; 1030; 999; 825; 429
3	155,2; 136,3 (лит. [14]) 154,8; 135,7)	147,7 (лит. [14]) 146,9)	–	11,0-9,0(1H, оч.уш.с., NH); 6,60 (2H, с., NH ₂) (лит. [14]) 9,98(1H, с. NH); 6,18(2H, с, NH ₂)	3459; 3357; 3122; 3029; 2939; 2840; 2777; 2725; 2629; 2575; 2483; 1699; 1641; 1622; 1503; 1450; 1408; 1392; 1187; 1086; 1034; 996; 982; 883; 516; 481; 419
8	163,2; 140,1	148,6	–	7,64 (1H, уш.с, NH); 6,30 (2H, уш.с, NH ₂)	3343; 3048; 2937; 2921; 1626; 1607; 1558; 1477; 1366; 1156; 993; 880; 723; 716; 620; 561; 507
8 (Na соль)	163,7; 141,0	149,5	–	4,95 (1H, с, NH)	3557; 2850; 1643; 1613; 1565; 1485; 1383; 1330; 1220; 1163; 1144; 1092; 1069; 998; 949; 883; 772; 736; 726; 709; 581; 552; 424
9 (NH ₄ ⁺ соль)	164,7; 138,7	141,0	59,87 (OCH ₃)	6,80 (5H, оч.уш.с., NH ₄ ⁺); 4,12 (3H, с., OCH ₃)	3156; 3045; 3035; 2837; 1629; 1570; 1512; 1452; 1396; 1214; 1180; 1153; 1040; 993; 982; 866; 813; 709; 700; 582; 447; 430; 409
10a	156,9; 136,1	147,7	31,26 (NHCH ₃)	7,51 (1H, оч.уш.с., NH); 6,57 (1H, уш.с., NH); 2,94 (3H, с., CH ₃)	3382; 3087; 3035; 2997; 2918; 2901; 2881; 2831; 2803; 1626; 1598; 1528; 1497; 1418; 1322; 1225; 1180; 1038; 1019; 989; 882; 583; 573; 522; 425; 410
10b (NH ₄ ⁺ соль)	159,9; 142,6	150,2	40,90 (N(CH ₃) ₂)	7,21 (4H, уш.с., NH ₄ ⁺); 2,81(6H, с., 2CH ₃)	3226; 3169; 2965; 2851; 1587; 1563; 1466; 1439; 1410; 1144; 1134; 1038; 1001; 933; 889; 591; 577
10c	160,3; 142,6	159,3	65,73 (CH ₂ OCH ₂); 49,32 (CH ₂ NCH ₂)	17,0 (1H, уш.с, NH); 3,72 (4H, м., CH ₂ OCH ₂); 3,32 (4H, м, CH ₂ NCH ₂)	3457; 2931; 2850; 2733; 2685; 2576; 1739; 1551; 1498; 1453; 1376; 1323; 1311; 1267; 1153; 1106; 1068; 1052; 1014; 919; 879; 837; 748; 566; 555
10d	159,8; 143,0	150,5	49,62 (CH ₂ NCH ₂); 24,95 (2CH ₂); 23,86 (CH ₂)	7,23 (4H, уш.с., NH ₄ ⁺); 3,22-3,18 (2H, м, CH ₂ NCH ₂); 1,54(3H, уш.с. 3CH ₂)	3242; 3165; 2969; 2933; 2816; 2217; 1537; 1467; 1445; 1436; 1400; 1360; 1331; 1292; 1271; 1219; 1163; 1111; 993; 887; 860; 694; 566; 431
10e , (N ₂ H ₅ ⁺ соль)	159,5; 139,0	150,8	–	7,56 (1H, с., NH); 5,64 (7H, уч.уш.с., NH ₂ + N ₂ H ₅ ⁺)	3436; 3326; 2921; 1651; 1626; 1578; 1384; 1323; 1168; 1119; 993; 871; 767; 569; 421
11	153,3; 140,0	148,0	–	12,0-9,0 (1, уш.с., NH)	3048; 3006; 2934; 2857; 2836; 2766; 2719; 2663; 2591; 2142(N ₃); 1544; 1493; 1396; 1315; 1273; 1237; 1184; 1149; 1049; 1029; 1021; 998; 935; 906; 883; 782; 581; 530; 488; 432

Продолжение таблицы

№ соединения	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.			Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	ИК спектр (табл. KBr), cm^{-1}
	фуразан (C3, C4)	тетразол (C5)	3-R		
12	154,6; 136,4	147,9	146,5(=CH); 134,6(C1'); 130,2(C4'); 129,3(C3',5'); 127,1(C2',6')	10,8 (1H, с.,=NNH); 8,38(1H, с., =CH); 7,58(2H, д.д., $J_1 = 7,78$ Гц, $J_2 = 1,51$ Гц, Ar); 7,42(3H, м., Ar); 4,33(1H, уш.с., NH-тетр.+H ₂ O)	3437; 3306; 2920; 2852; 1637; 1609; 1597; 1447; 1372; 1086; 1068; 1047; 948; 932; 750; 689; 413
13	152,1; 140,0	147,5	144,6; 133,1; 110,0	8,76(1H, д., $J = 2,76$ Гц, C5'H); 7,95(1H, д., $J = 1,76$ Гц, C3'H); 6,73(1H, д.д., $J_1 = 2,76$ Гц, $J_2 = 1,76$ Гц, C4'H); 5,79(1H, уш.с., NH);	3319; 2920; 2853; 1630; 1578; 1493; 1424; 1381; 1372; 1224; 1139; 1101; 990; 974; 904; 895; 879; 868; 723; 611; 590
14	152,5; 141,3	151,5	147,3; 143,5; 110,0 13,64 (CH ₃); 12,19 (CH ₃)	6,28(1H, с., CH); 4,86(1H, оч.уш.с., NH); 2,43(3H, с. C5'CH ₃); 2,06(3H, с. C3'CH ₃)	3437; 3101; 2920; 2852; 1602; 1584; 1561; 1440; 1419; 1330; 1201; 1075; 1045; 1005; 860; 828; 755; 470
15 (NH ₄ ⁺ соль)	150,0; 144,4	148,5	148,8; 126,2; 55,18	8,98(1H, с, CH); 7,21(4H, уш.с, NH ₄ ⁺); 5,48(1H, с, OH); 4,68(2H, s, CH ₂)	3315; 3192; 3121; 3080; 2920; 2851; 1593; 1567; 1445; 1416; 1398; 1365; 1264; 1194; 1163; 1147; 1049; 1020; 1005; 990; 904; 863; 771; 687; 606

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (таблетки с KBr). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker DRX-400 при 400 и 100 МГц соответственно в ДМСО- d^6 . Химические сдвиги ^1H и ^{13}C определены относительно сигнала растворителя (δ 2,51 и 39,96 м. д. соответственно). Масс-спектры получены на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ЭУ, 70 эВ). Мониторинг протекания химических реакций и контроль чистоты полученных соединений проводился на ВЭЖХ хроматографе Shimadzu серии 20 с диодноматричным детектором. Условия анализа: колонка Luna C18(2) 250×4,6 мм 5 μ Phenomenex, США. Подвижная фаза метанол – вода (3:1 об.). Константы диссоциации соединений **1**, **3**, **11** определены методом потенциометрического титрования в водных растворах 0,1 н. раствором NaOH. Элементный анализ выполнен на Perkin-Elmer 2400 анализаторе. Температуры плавления измерены в капилляре. Соединение **3** было синтезировано согласно [8].

Исходное соединение **3**, нитропроизводное **1**, азидопроизводное **11** потенциально взрывоопасны и требуют при работе с ними соблюдения специальных мер безопасности.

4-Нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразан (1) К 32,6 мл (0,32 моль, 36,3 г) 30%-ного водного раствора H₂O₂ при интенсивном перемешивании и

внешнем охлаждении приливают по каплям 40,0 мл (0,72 моль, 73,6 г) H₂SO₄ d 1,84, следя за тем, чтобы температура в растворе не превышала 50-52 °С. Затем присыпают порциями по 2-3 г 12,2 г (0,08 моль) фуразана **3**, поддерживая температуру в реакционной смеси 50-55 °С. По окончании дозировки соединения **3** смесь перемешивают при 50-55 °С 1 ч, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 50 мл смеси воды со льдом. Смесь частично нейтрализуют добавлением кристаллического ортофосфата натрия (100 г, около 0,26 моль) и экстрагируют 4×30 мл этилацетата. Объединенные органические слои промывают 2×10 мл воды, сушат над безводным MgSO₄. Растворитель отгоняют в вакууме, оставшееся масло перекристаллизовывают из 1,1,1-трихлорэтана. Выход 12,4 г (85%), T_{пл} 123-124 °С (MeCCl₃) (лит. [4] 123-124 (EtOAc)). Масс-спектр, m/z , I_{отн.}: 183(0.2) [M]⁺; 78 (20); 46 (19); 30 (100) [NO]⁺; 29 (50).

4-Гидрокси-3-(тетразол-5-ил)фуразан (8)

В 10 мл воды растворяют 1,8 г (0,01 моль) соединения **1**, нагревают раствор до 60-65 °С и добавляют по каплям раствор 1,2 г NaOH (0,03 моль) в 5 мл воды. По окончании дозировки реакционную массу перемешивают еще 20 мин, охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют добавлением конц. HCl до pH 3. Выпавший осадок натриевой соли тетразола **8** отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из воды. Выход:

1,6 г (95%), светло-желтый аморфный порошок, $T_{пл}$ 285 °С (со взрывом) (H_2O). Вычислено, %: С 20,46, Н 0,57, N 47,73. $C_3HN_6NaO_2$. Найдено, %: С 20,07, Н 0,72, N 47,24.

Для получения несолевой формы соединения **8** реакционную массу нейтрализуют HCl до pH < 1 (до получения гомогенной смеси). Отгоняют растворитель в вакууме. Сухой остаток экстрагируют 2×20 мл горячего пропанола-2. Органическую фазу отфильтровывают от осадка неорганических солей. Отгоняют растворитель в вакууме. Полученное масло растворяют в 10 мл диэтилового эфира, сушат над $CaCl_2$ и осаждают тетразол **8** добавлением 20 мл гептана. Выход 0,95 г (62%), $T_{пл}$ 144-145 °С (Et_2O/C_6H_{14}).

4-Метокси-3-(тетразол-5-ил)фуразан (аммониевая соль) (9) В 30 мл метанола растворяют 1,8 г (0,01 моль) соединения **1**, присыпают 4 г (0,029 моль) K_2CO_3 и перемешивают при 50-55 °С 3 ч. Затем реакционную массу разбавляют 30 мл воды, упаривают до половины объема в вакууме, подкисляют до pH 1 конц. HCl и экстрагируют выпавшее масло 2×10 мл CH_2Cl_2 . Объединенные органические слои промывают водой (2×20 мл) и экстрагируют 20 мл 10%-го водного раствора аммиака. Водный слой отделяют, упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из пропанола-2. Выход: 1,3 г (72%), светло-серый аморфный порошок, $T_{пл}$ 184-185 °С (*i*-PrOH) (лит. [9] 184-185 °С (*i*-PrOH)). Масс-спектр, m/z , $I_{отн.}$: 168 (0,5) $[M]^+$; 167 (6); 140 (16) $[M - N_2]^+$; 67 (11); 55 (19); 54 (27); 53 (13); 45 (20); 44 (17); 43 (42); 42 (18); 39 (11); 38 (24); 36 (30); 30 (100); 29 (58).

Реакция 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (1) с аминами К раствору 1,83 г (0,01 моль) фуразана **1** в 15 мл ацетонитрила при перемешивании и охлаждении до 5-10 °С добавляют по каплям 0,035 моль соответствующего амина (газообразные при комнатной температуре амины используют в виде коммерчески доступных 27-33% водных растворов). После дозировки амина смесь перемешивают при 45-50 °С 3 ч, отгоняют растворитель в вакууме, остаток растворяют в 10 мл воды и подкисляют до pH 1 конц. HCl. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси метанол – вода 1:1 (по об.).

а) 4-Амино-3-(тетразол-5-ил)фуразан (3) 25%-ный раствор аммиака. Выход: 2,3 г (75%), белые мелкие кристаллы, $T_{пл}$ 211-212 °С (лит. [4] 210-211 °С (H_2O)). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 153 (11) $[M]^+$; 125 (7) $[M - N_2]^+$; 96 (36) $[M - H - 2N_2]^+$; 58 (17) $[H_2NCNO]^+$; 54 (21); 53 (70) $[NHC_2N]^+$; 44 (34); 43 (30) $[HNCO]^+$; 40 (23); 39 (24); 38 (25); 30 (100) $[NO]^+$; 29 (48).

б) 4-N-Метиламино-3-(тетразол-5-ил)фуразан (10a) 34%-ный раствор метиламина. Выход: 1,3 г (78%), белые мелкие иглы, $T_{пл}$ 145-146 °С (MeOH) (лит. [9] 145-146 °С (MeOH)). Масс-спектр, m/z , $I_{отн.}$: 167 (16) $[M]^+$; 139 (0,5) $[M - N_2]^+$; 96 (27) $[M - CH_3 - 2N_2]^+$; 82 (10); 72 (29) $[CH_3NHCNO]^+$; 68 (18) $[фуразан]^+$; 67 (21); 55 (19); 53 (67) $[NHC_2N]^+$; 52 (12); 44 (28); 43 (16); 42 (100) $[CH_3NCH]^+$; 41 (21); 40 (18); 39 (18); 38 (22); 30 (92) $[NO]^+$; 29 (50).

в) 4-N,N-Диметиламино-3-(тетразол-5-ил)фуразан (аммониевая соль) (10b) 33%-ный раствор диметиламина. Продукт выделяют в виде аммониевой соли. Выход 1,1 г (56%), белые мелкие пластины, $T_{пл}$ 170-171 °С (*i*-PrOH) (лит. [9] 170-171 °С (*i*-PrOH)). Масс-спектр, m/z , $I_{отн.}$: 182(0,8) $[M + 1]^+$; 181 (26) $[M]^+$; 153 (1) $[M - N_2]^+$; 152 (16) $[M - N_2 - H]^+$; 86 (17); 82 (48); 64 (34); 67 (47); 56 (46); 55 (18); 54 (11); 53 (25); 52 (18); 44 (47); 43 (39); 42(100) $[CH_2NCH_2]^+$; 41 (24); 40 (22); 39 (14); 38 (15); 30 (99) $[NO]^+$; 29 (63).

г) 4-Морфолино-3-(тетразол-5-ил)фуразан (10c) Морфолин. Выход 1,7 г (79%), длинные иглы, $T_{пл}$ 201-203 °С (с разл.) (лит. [9] 201-203 °С (MeOH)). Масс-спектр, m/z , $I_{отн.}$: 223 (0,8) $[M]^+$; 155 (10) $[M - CHN_4]^+$; 125(11,8); 96(33,7); 86(28,5) $[N(C_2H_4)_2O]^+$; 85(19,3); 70(20,2); 69(12,8); 67(14,4); 66(26,5); 57(16,0); 56(78,3) $[CH_2OCH]^+$; 55(55,8); 54(59,1); 45(80,7) $[CH_2CH_2OH]^+$; 44(71,1); 42(86,4) $[C_2H_2O]^+$; 41(50,8); 40(50,8); 39(13,8); 30(100) $[NO]^+$.

д) 4-Пиперидино-3-(тетразол-5-ил)фуразан (10d) Пиперидин. Продукт выделяют в виде аммониевой соли. Выход 1,8 г (77%), светло бежевый аморфный порошок, $T_{пл}$ 155-156 °С (с разл.) (*i*-PrOH). Масс-спектр, m/z , $I_{отн.}$: 223 (0,7) $[M + 2]^+$; 222 (9,1) $[M + 1]^+$; 221 (78) $[M]^+$; 192 (35) $[M - CH_2CH_2 - H]^+$; 165 (22) 164 (29); 148 (46); 135 (29); 109 (30); 107 (21); 84 (52); 69 (30); 67 (27); 55 (87) $[CH_2CHCHNH]^+$; 53 (32); 42 (53) $[CNO]^+$; 30(28) $[NO]^+$; 29 (50) $[CH_2NH]^+$; 28 (40) $[CH_2CH_2]^+$; 27 (42) $[CH_2CH]^+$. Вычислено, %: С 40,33, Н 5,92, N 47,03. $C_8H_{14}N_8O$. Найдено, %: С 39,94, Н 5,91, N 46,72.

е) 4-Гидразино-3-(тетразол-5-ил)фуразан (гидразиниевая соль) (10e) К раствору 1,83 г (0,01 моль) 3-нитро-4-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) в 15 мл ацетонитрила при интенсивном перемешивании и охлаждении до 5-10 °С добавляют по каплям 1,75 г (0,35 моль) гидразингидрата. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч, отфильтровывают выпавший осадок и перекристаллизовывают из метанола. Выход 1,3 г (63%), светло-бежевый аморфный порошок, $T_{пл}$ 187-187 °С (с разл.) (MeOH).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 170 (1,3) $[M + 2]^+$; 168 (15) $[M]^+$; 125 (22); 96 (14); 68 (27); 53 (38); 43 (40) $[\text{HNCO}]^+$; 42 (23) $[\text{CNO}]^+$; 38 (16); 32 (23); 31 (53); 30 (100) $[\text{NO}]^+$; 29 (69). Вычислено, %: С 19,46, Н 3,81, N 68,09. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_9\text{O}$. Найдено, %: С 19,14, Н 3,94, N 67,62.

4-Азидо-3-(тетразол-5-ил)фуразан (11) К раствору 1,83 г (0,01 моль) 3-нитро-4-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) в 15 мл ацетонитрила присыпают 1,62 г (0,025 моль) азидата натрия. Реакционную массу перемешивают при 55-60 °С 5 ч, отгоняют растворитель в вакууме, остаток растворяют в 10 мл воды и подкисляют до $\text{pH} < 1$ конц. HCl , охлаждают до 0 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 1,1 г (62%), белые призмы, $T_{\text{пл}}$ 102,5-103,5 °С (H_2O) (лит. [13] 102,5-103,5 °С (H_2O)). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 179 (0,9) $[M]^+$; 151 (8) $[M - \text{N}_2]^+$; 67 (10); 30 (100) $[\text{NO}]^+$; 29 (33).

Для получения соли 4-азидо-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**11**) с гуанилмочевинной реакционную массу не подкисляют HCl , а обрабатывают горячим раствором 1,51 г (0,01 моль) сульфата гуанилмочевины в 20 мл воды. Выпавший после охлаждения реакционной смеси осадок отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из воды. Выход 2,4 г (85%), бежевый аморфный порошок, $T_{\text{пл}}$ 204-206 °С (с разл.) (H_2O). Спектр ^1H -ЯМР, δ , м.д.: 9,76(1Н, уш.с., NH); 8,14(4Н, уш.с., 2NH₂); 7,18(2Н, уш.с., NH₂). Спектр ^{13}C -ЯМР, δ , м.д.: 152,8; 143,6 (фуразан); 148,8 (тетразол); 155,9; 154,8 (гуанилмочевина). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3412; 3362; 3191; 2180(N₃); 2141(N₃); 1745; 1704; 1608; 1528; 1400; 1352; 1231; 1189; 1119; 998; 941; 908; 888; 781; 770; 719; 695; 590; 492; 454.

4-(Бензилиденгидразино)-3-(тетразол-5-ил)фуразан (12) К 20 мл этанола присыпают 1 г (0,005 моль) гидразиниевой соли **10e**, добавляют 1,6 г (0,015 моль) бензальдегида, 0,5 мл уксусной кислоты и перемешивают при 30 °С 1 ч. Реакционную массу разбавляют 30 мл воды, отделяют выпавший осадок фильтрованием и перекристаллизовывают из метанола. Выход 0,74 г (57%), светло-желтые мелкие кристаллы неправильной формы, $T_{\text{пл}}$ 128-129 °С (MeOH). Вычислено, %: С 46,88, Н 3,15, N 43,73. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}$. Найдено, %: С 47,25, Н 3,64, N 44,12.

4-(Пиразол-1-ил)-3-(тетразол-5-ил)фуразан (13) К 20 мл этанола добавляют 1 г (0,005 моль) гидразиниевой соли **10e**, 1,8 г (0,011 моль) 1,1,3,3-тетраметоксипропана. Смесь нагревают при перемешивании до 40 °С и подкисляют конц. HCl до $\text{pH} 3$. Затем продолжают перемешивание при этой температуре 2 ч. Растворитель упаривают в вакууме,

остаток промывают 15 мл воды и перекристаллизовывают из метанола. Выход 0,72 г (71%), желтые пластинки неправильной формы, $T_{\text{пл}}$ 180-181 °С (MeOH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 205 (0,5) $[M+1]^+$; 204 (2,0) $[M]^+$; 118 (30); 91 (30); 68 (19); 66 (14); 64 (20); 53 (27) $[\text{NHC}_2\text{N}]^+$; 52 (27); 41 (17); 40 (18); 39 (34) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$; 38 (29); 30 (100) $[\text{NO}]^+$; 29 (27); 28 (24); 26 (19). Вычислено, %: С 35,30, Н 1,97, N 54,89. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_8\text{O}$. Найдено, %: С 35,57, Н 2,13, N 55,15.

4-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-3-(тетразол-5-ил)фуразан (14) К 15 мл уксусной кислоты добавляют 1 г (0,005 моль) гидразиниевой соли **10e**, 1,1 г (0,011 моль) ацетилацетона. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Растворитель упаривают в вакууме, остаток промывают 15 мл воды и перекристаллизовывают из метанола. Выход 0,80 г (69 %), длинные желтые иглы, $T_{\text{пл}}$ 175-176 °С (MeOH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 233 (1,4) $[M + 1]^+$; 232 (11,0) $[M]^+$; 204 (14) $[M - \text{NO}]^+$; 146 (13); 134 (12); 122 (21); 95 (100) $[\text{3,5-диметилпиразол} - \text{H}]^+$; 80 (17); 78 (22); 67 (44); 66 (32); 65 (29); 54 (19); 53 (28) $[\text{NHC}_2\text{N}]^+$; 52 (17); 51 (17); 42 (53) $[\text{CNO}]^+$; 41 (35); 40 (25); 39 (75); 38 (17); 30 (100) $[\text{NO}]^+$. Вычислено, %: С 41,38, Н 3,47, N 48,26. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O}$. Найдено, %: С 41,54, Н 3,67, N 48,47.

4-(4-Гидроксиметил-1,2,3-триазол-1-ил)-3-(тетразол-5-ил)фуразан (15) (аммониевая соль) В 15 мл толуола растворяют 1 г (0,0056 моль) азидата **11**, добавляют 0,5 г (0,009 моль) пропаргилового спирта и перемешивают при 80-90 °С 5 ч. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 10 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор экстрагируют 10 мл 3N водным раствором аммиака. Отделяют водную фазу и упаривают в вакууме досуха. Остаток растворяют в 2 мл горячего пропанола-2, добавляют 10 мл CCl_4 , нагревают до кипения и медленно упаривают до начала выпадения кристаллического осадка. Охлаждают до комнатной температуры, отделяют выпавший осадок и перекристаллизовывают из смеси пропанол-2/ CCl_4 (1:10). Выход 0,69 г (49%), светло-бежевые мелкие кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 187-188 °С (MeOH). Вычислено, %: С 28,57, Н 3,20, N 55,54. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_2$. Найдено, %: С 28,23, Н 3,39, N 55,92.

ВЫВОДЫ

Предложенная схема получения 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) существенно увеличивает синтетическую доступность соединения. На основании проведенных исследований химических свойств 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)фуразана (**1**) нами было показано, что данное соединение может

представлять не только интерес в качестве энергоемкого соединения, но также является ценным син-

тоном для получения ряда 4-R-производных 3-(тетразол-5-ил)фуразана

ЛИТЕРАТУРА

1. Pagoria P.F., Lee G.S., Mitchell A.R., Schmidt R.D. A review of energetic material synthesis. *Thermochim. Acta.* 2002. V. 384. P. 187-204. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00805-X.
2. Пятаков Д.А., Чернышев В.М. Высокоэнергетические материалы на основе азотсодержащих гетероциклов. Новочеркасск: Изд-во НОК. 2013. 84 с.
3. Мельникова С.Ф., Целинский И.В. Производные 1,2,5-оксадиазола как энергонасыщенные соединения. *Изв. СПб ГТИ (ТУ)*. 2013. Т. 47. С.25-29.
4. Wang B., Zhang G., Huo H., Fan Y., Fan X. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Energetic Compounds Derived from 3-Amino-4-(tetrazol-5-yl)furazan. *Chin. J. Chem.* 2011. V. 29. P. 919-924. DOI: 10.1002/cjoc.201190189.
5. Илюшин М.А., Шугалеи И.В., Целинский И. В., Гарабаджиу А.В. Некоторые экологические проблемы использования энергонасыщенных соединений для средств инициирования и пути их решения. *Экол. химия*. 2012. Т. 21. № 3. С. 154-163.
6. Pyushin M.A., Tselinsky I.V., Shugalei I.V. Environmentally Friendly Energetic Materials for Initiation Devices. *Centr. Europ. J. Energet. Mater.* 2012. 9(4). P. 293-327.
7. Андрианов В.Г., Еремеев А.В. Синтез и свойства 4-амино-3-цианофуразана. *Химия гетероцикл. соединений*. 1994. С. 693-696.
8. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В., Астратъев А.А. Использование амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты в органическом синтезе (обзор). *Изв.СПбГТИ(ТУ)*. 2014. Т. 51. С. 32-46.
9. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В., Росляков А.Г., Астатъев А.А., Степанова Е.В. Новый способ получения и некоторые химические свойства амидразонов 4-R-фуразан-3-карбоновой кислоты. *Хим. гетероцикл. соед.* 2015. Т. 51. С. 350-360.
10. Sheremetev A.B., Mantseva E.V., Aleksandrova N.S., Kuz'min V.S. Khmel'nitskii L.I. Reaction of Nitrofurazans with Sulfur Nucleophiles. *Mendeleev Commun.* 1995. V. 5. P. 25-27. DOI: 10.1070/MC1995v005n01ABEH000445.
11. Sheremetev A.B., Aleksandrova N.S. An Efficient synthesis of hydroxyfurazans. *Mendeleev Commun.* 1998. V. 6. P. 238-239. DOI: 10.1070/MC1998v008n06ABEH001045.
12. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Alexandrova N.S., Dmitriev D.E., Strelenko Y.A. Dinitro Trifurazanes with Oxy, Azo, and Azoxy Bridges. *Propell. Expl., Pyrotechn.* 1998. V. 23. P. 142-149. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4087(199806)23:3<142::AID-PREP142>3.0.CO;2-X.
13. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В., Росляков А.Г., Астратъев А.А., Степанова Е.В., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Алдошин С.М. 3-Азидо-4-(тетразол-5-ил)-фуразан. *Хим. гетероцикл. соед.* 2017. Т. 53 (6/7). URL: <http://hgs.osi.lv/index.php/hgs/issue/view/117>.
14. Gao L., Yang H., Wu B., Cheng G., Lü C. New Synthetic Route of Five Furazan Derivatives. *Chin. J. Energet. Materials.* 2013. V. 21. N 2. P. 226-229. DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.014.

Поступила в редакцию (Received) 16.01.2017
Принята к опубликованию (Accepted) 06.04.2017

REFERENCES

1. Pagoria P.F., Lee G.S., Mitchell A.R., Schmidt R.D. A review of energetic material synthesis. *Thermochim. Acta.* 2002. V. 384. P. 187-204. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00805-X.
2. Pyatakov D.A., Chernyshev V.M. High-energy materials based on nitrogen-containing heterocycles. Novocherkassk: Izd-vo NOK. 2013. 84 p. (in Russian).
3. Mel'nikova S.F., Tselinsky I.V. Derivatives of 1,2,5-oxadiazole as energetic compounds. *Izv. SPb GTI (TU)*. 2013. V. 47. P. 25-29-46 (in Russian).
4. Wang B., Zhang G., Huo H., Fan Y., Fan X. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Energetic Compounds Derived from 3-Amino-4-(tetrazol-5-yl)furazan. *Chin. J. Chem.* 2011. V. 29. P. 919-924. DOI: 10.1002/cjoc.201190189.
5. Pyushin M.A., Shugalei I.V., Tselinsky I.V., Garabadzhiu A.V. Some ecological problems on the usage of energetic materials for initiation devices and the routs to their solution. *Ekol. Khimiya*. 2012. V. 21. N 3. P. 154-163 (in Russian).
6. Pyushin M.A., Tselinsky I.V., Shugalei I.V. Environmentally Friendly Energetic Materials for Initiation Devices. *Centr. Europ. J. Energet. Mater.* 2012. 9(4). P. 293-327.
7. Andrianov V.G., Eremeev A.V. Synthesis and properties of 4-amino-3-cyanofurazan. *Chem. Heterocycl. Comp.* 1994. P. 608-611. DOI: 10.1007/BF01169844.
8. Stepanov A.I., Sannikov V.S., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. Amidoxime 4-aminofurazan-3carboxylic acid in organic synthesis (review). *Izv. SPb GTI (TU)*. 2014. V. 51. P. 32-46 (in Russian). DOI: 10.15217/issn1998984-9.2014.25.32.
9. Stepanov A.I., Sannikov V.S., Dashko D.V., Roslakov A.G., Astrat'ev A.A., Stepanova E.V. A new preparative method and some chemical properties of 4-R-furazan-3-carboxylic acid amidrazones. *Khim. Geterotsykl. Soed.* 2015. V. 51. P. 350-360 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-015-1707-4.
10. Sheremetev A.B., Mantseva E.V., Aleksandrova N.S., Kuz'min V.S. Khmel'nitskii L.I. Reaction of Nitrofurazans with Sulfur Nucleophiles. *Mendeleev Commun.* 1995. V. 5. P. 25-27. DOI: 10.1070/MC1995v005n01ABEH000445.
11. Sheremetev A.B., Aleksandrova N.S. An Efficient synthesis of hydroxyfurazans. *Mendeleev Commun.* 1998. V. 6. P. 238-239. DOI: 10.1070/MC1998v008n06ABEH001045.
12. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Alexandrova N.S., Dmitriev D.E., Strelenko Y.A. Dinitro Trifurazanes with Oxy, Azo, and Azoxy Bridges. *Propell. Expl., Pyrotechn.* 1998. V. 23. P. 142-149. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4087(199806)23:3<142::AID-PREP142>3.0.CO;2-X.
13. Stepanov A.I., Sannikov V.S., Dashko D.V., Roslyakov A.G., Astrat'ev A.A., Stepanova E.V., Aliev Z.G., Goncharov T.K., Aldoshin S.M. 3-Azido-4-(tetrazol-5-yl)furazan. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2017. V. 53 (6/7). URL: <http://hgs.osi.lv/index.php/hgs/issue/view/117> (in Russian).
14. Gao L., Yang H., Wu B., Cheng G., Lü C. New Synthetic Route of Five Furazan Derivatives. *Chin. J. Energet. Materials.* 2013. V. 21. N 2. P. 226-229. DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.014.