

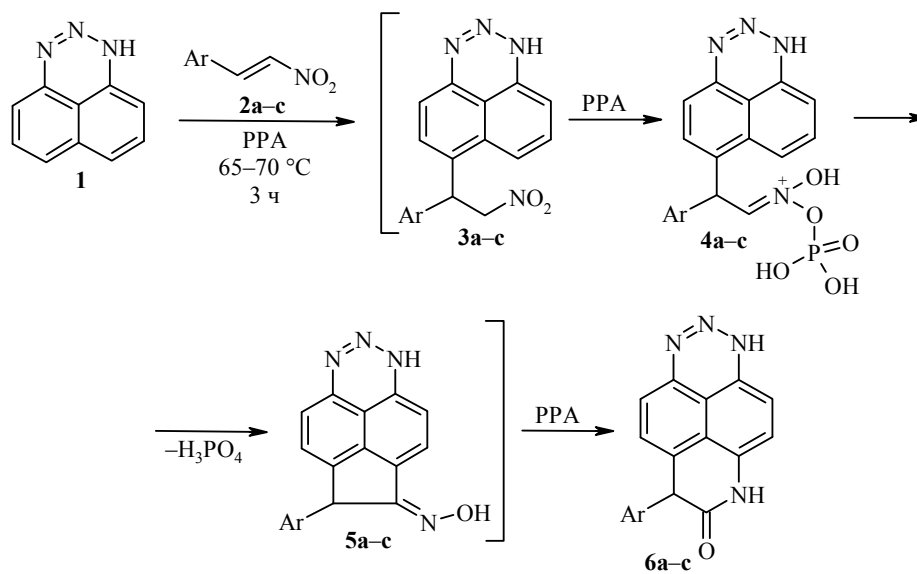
**СИНТЕЗ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ 1,2,3,6-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ –  
3,8-ДИГИДРОПИРИДО[2',3',4':4,5]НАФТО[1,8-*de*]-  
[1,2,3]ТРИАЗИН-7(6*H*)-ОНОВ**

**Ключевые слова:** 3,8-дигидропиридо[2',3',4':4,5]нафто[1,8-*de*][1,2,3]триазин-7(6*H*)-оны, 1*H*-нафто[1,8-*de*][1,2,3]триазин,  $\beta$ -нитростиролы, полифосфорная кислота, 1,2,3,6-тетраазапирены, аминирование, *peru*-аннелирование.

Среди немногочисленных синтезированных в настоящее время азапиренов найден ряд веществ, обладающих полезными свойствами: органические люминофоры, красители, эффективные лекарственные препараты [1–3].

Малая доступность азапиренов, вероятно, в первую очередь связана с отсутствием эффективных методов *peru*-аннелирования гетероциклических колец. В данной работе мы предлагаем метод *peru*-аннелирования [ab]пиридинового ядра к 1*H*-нафто[1,8-*de*][1,2,3]триазину (**1**), основанный на его реакции с  $\beta$ -нитростиролами.

Мы показали, что реакция нафтотриазина **1** с 1.05-кратным мольным избытком  $\beta$ -нитростиролов **2a–c** в ПФК при 65–70 °С в течение 3 ч приводит к неизвестным ранее 8-арил-3,8-дигидропиридо[2',3',4':4,5]нафто[1,8-*de*]-[1,2,3]триазин-7(6*H*)-онам **6a–c** с выходами 23–37%.



**2–6 a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Механизм реакции, вероятно, включает последовательность алкилирования нафтотриазина **1**  $\beta$ -нитростиролами **2a–c** с образованием нитросоединений **3a–c** и внутримолекулярного варианта недавно открытой нами реакции ацетиламидирования ароматических соединений нитроалканами в ПФК [4, 5], проходящей через стадию образования оксимов **5a–c** с последующей перегруппировкой Бекмана.

Таким образом, использование описанной в работе методологии позволило разработать метод синтеза представителей неизвестной ранее гетероциклической системы 1,2,3,6-тетраазапиренов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на СНН-анализаторе СНН-1 фирмы KOVO. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М фирмы Химлаборприбор. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли на пластинах Silufol UV-254 в EtOAc. Использовалась коммерчески доступная ПФК с 80% содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**8-Арил-3,8-дигидропиридо[2',3',4':4,5]нафто[1,8-de][1,2,3]триазин-7(6H)-оны ба-с** (общая методика). Смесь 0.169 г (1 ммоль) 1H-нафто[1,8-de][1,2,3]триазина (1) и 1.05 ммоль соответствующего  $\beta$ -нитростирола **2a-c** в 2–3 г 80% ПФК нагревают в течение 3 ч при 65–70 °С и интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь выливают в 30 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака, экстрагируют бутанолом (3 × 50 мл). Экстракт фильтруют через слой силикагеля L40/100 ( $d = 50$  мм,  $l = 30$  мм), большую часть бутанола упаривают, при охлаждении выпадают практически чистые соединения **ба-с**.

**8-Фенил-3,8-дигидропиридо[2',3',4':4,5]нафто[1,8-de][1,2,3]триазин-7(6H)-он (ба)**. Выход 0.111 г (37%). Т. пл. >295 °С (с разл., BuOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.02 (1H, с, H-8); 6.49 (1H, уш. д,  $J = 7.7$ , H-10); 6.53 (1H, уш. д,  $J = 8.1$ , H-4); 7.04–7.32 (6H, м, H-5, H Ph); 7.38 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-9); 9.88 (1H, уш. с, NHCO); 11.04 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 72.18; H 3.92; N 18.69.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 71.99; H 4.03; N 18.66.

**8-(4-Бромфенил)-3,8-дигидропиридо[2',3',4':4,5]нафто[1,8-de][1,2,3]триазин-7(6H)-он (6б)**. Выход 0.121 г (32%). Т. пл. >300 °С (с разл., BuOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.02 (1H, с, H-8); 6.46 (1H, уш. д,  $J = 7.7$ , H-10); 6.51 (1H, уш. д,  $J = 8.1$ , H-4); 7.09 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-2',6'); 7.23 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-5); 7.34 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-9); 7.44 (2H, д,  $J = 8.1$ , H-3',5'); 9.86 (1H, уш. с, NHCO); 11.02 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 57.18; H 2.83; N 14.69.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 57.01; H 2.92; N 14.77.

**8-(4-Нитрофенил)-3,8-дигидропиридо[2',3',4':4,5]нафто[1,8-de][1,2,3]триазин-7(6H)-он (6с)**. Выход 0.079 г (23%). Т. пл. >300 °С (с разл., BuOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.07 (1H, с, H-8); 6.48 (1H, уш. д,  $J = 7.7$ , H-10); 6.58 (1H, уш. д,  $J = 8.1$ , H-4); 7.28 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-5); 7.41 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-9); 7.47 (2H, д,  $J = 8.4$ , H-2',6'); 8.15 (2H, д,  $J = 8.4$ , H-3',5'); 9.88 (1H, уш. с, NHCO); 11.04 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 62.77; H 3.17; N 20.22.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 62.61; H 3.21; N 20.28.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (государственный контракт 16.740.11.0162) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. D. Varney, C. L. Palmer, J. G. Deal, S. Webber, K. M. Welsh, C. A. Bartlett, C. A. Morse, W. W. Smith, C. A. Janson, *J. Med. Chem.*, **38**, 1892 (1995).
2. S. Roknic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, *Chemotherapy*, **46**, 143 (2000).
3. H.-C. Becker, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5798 (1997).
4. A. V. Aksenov, N. A. Aksenov, O. N. Nadein, I. V. Aksenova, *Synlett*, 2628 (2010).
5. A. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, А. Е. Цысь, *XTC*, 1265 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1025 (2010).]

**А. В. Аксенов\*, Н. А. Аксенов, А. Б. Кумшаева,  
А. Н. Смирнов, О. Н. Надеин**

Северо-Кавказский федеральный университет,  
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Поступило 4.04.2012