

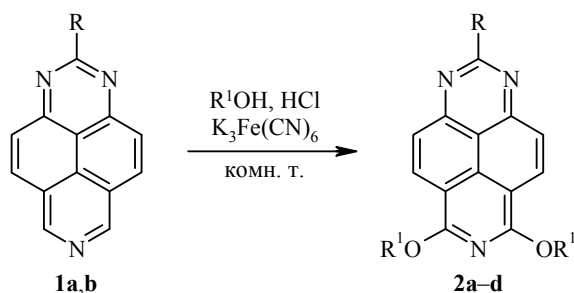
О. П. Демидов¹, Н. А. Сайгакова¹, Н. В. Демидова¹, И. В. Боровлев^{1*}

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ 6,8-ДИАЛКОКСИ-1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНА

Установлено, что окислительное нуклеофильное алкоксилирование 1,3,7-триазапирена в условиях кислотного катализа предваряется его двойным протонированием. Синтезированы соли 6,8-диалкокси-1-метил-1,3,7-триазапирения. Обнаружено необычное превращение 6,8-диэтокси- и 6,8-дипропокси-1,3,7-триазапиренов в соль 1,3-диметил-6,8-диоксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3,7-триазапирения.

Ключевые слова: 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапирен, 1,3,7-триазапирен, кватернизация, нуклеофильное замещение водорода, окислительное алкоксилирование, стабильное псевдооснование.

На фоне известных достижений химии азинов, азолов и их конденсированных аналогов *peri*-аннелированные азагетероароматические системы изучены недостаточно. К их числу относится и объект нашего изучения — 1,3,7-триазапирен. Обобщая выполненные ранее исследования, можно констатировать, что особый способ сочленения карбо- и гетероколец в молекуле этого вещества определяет его особые химические свойства. Ранее мы сообщали о необычной в ряду азинов реакции окислительного нуклеофильного алкоксилирования 1,3,7-триазапиренов, легко протекающей в условиях как щелочного [1], так и кислотного катализа [2]. В последнем случае взаимодействие 1,3,7-триазапиренов **1a,b** с абсолютными первичными спиртами, насыщенными сухим HCl, протекает при комнатной температуре в присутствии избытка $K_3Fe(CN)_6$ с образованием 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапиренов **2a-d** с выходами 73–90%.



1 a R = H, **b** R = Me; **2 a** R = H, R¹ = Me; **b** R = H, R¹ = Et; **c** R = H, R¹ = Pr; **d** R = R¹ = Me

Хотя кислотный катализ в реакциях гетероциклов с нуклеофильными реагентами известен давно [3], данная реакция является первым примером окислительного алкоксилирования азинов, протекающего как S_NH-S_NH -процесс в среде безводной кислоты.

Цель настоящей работы — установить причину аномально высокой электрофильности 1,3,7-триазапирена в условиях кислотного катализа, а также попытаться синтезировать четвертичные соли на базе 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапирена.

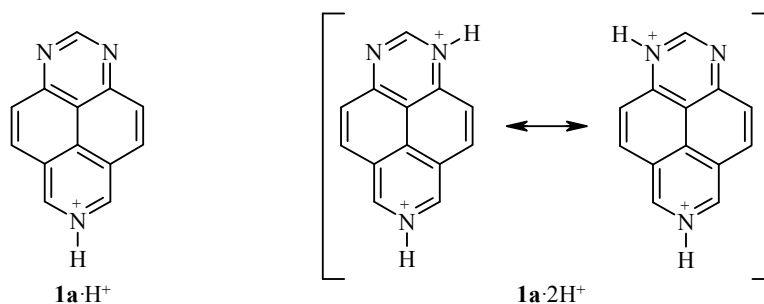
Объясняя лёгкость катализируемых кислотой S_NH -реакций алкоксилирования [2] и арилирования [4], мы постулировали возможность двойного протонирования данного гетероцикла, что, естественно, резко повышает его электрофильность. Для препаративного подтверждения этой возможности мы проанализировали спектр ЯМР 1H осадка, полученного пропусканием сухого HCl в толуольный раствор 1,3,7-триазапирена (**1a**). В нём обнаружены сигналы, соответствующие как моно- (**1a**· HCl), так и дигидрохлориду (**1a**· $2HCl$) в соотношении 8:1.

В области ароматических протонов спектр монокатиона **1a**· H^+ аналогичен спектру катиона 7-метил-1,3,7-триазапирения [5], что позволяет идентифицировать его как катион $N(7)^+$. Симметричность спектра дикатиона **1a**· $2H^+$ в полярном растворителе объясняется быстрой в шкале времени ЯМР вырожденной миграцией протона между атомами $N(1)$ и $N(3)$ кольца (таблица).

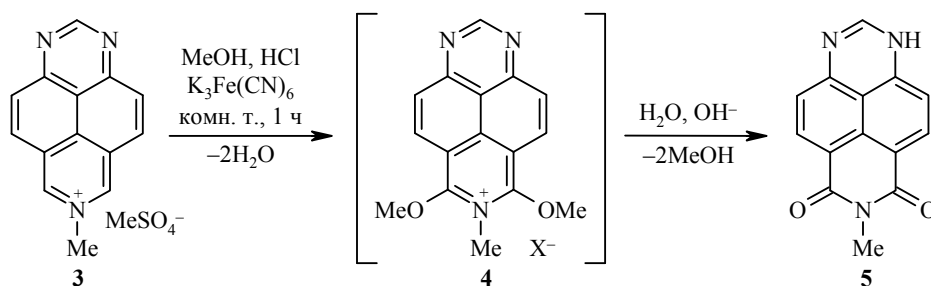
Из данных таблицы следует, что при переходе от 1,3,7-триазапирена к его моно- и дикатиону сигналы всех протонов закономерно смещаются в слабое поле. Самым слабополюсным в случае основания является синглет протона в положении 2, тогда как в катионах – это синглет протонов в положениях 6 и 8. Константы спин-спинового взаимодействия дублетных сигналов протонов в положениях 4, 5, 9 и 10 в данном ряду изменяются незначительно (9.2–9.4 Гц).

Следовательно, двойное протонирование 1,3,7-триазапирена в ходе данных реакций не вызывает сомнений. Но является ли образование дикатионов необходимым условием протекания реакции в случае, например, S_NH -алкоксилирования? В пользу этого свидетельствуют результаты специального эксперимента, показавшие, что заведомый монокатион – катион 7-метил-1,3,7-триазапирения (в виде метилсульфатной соли **3**), не реагирует с абсолютным метанолом и $K_3Fe(CN)_6$. Напротив, в метаноле, насыщенном сухим HCl , в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ соль **3** вступает в реакцию при комнатной температуре. Правда, несколько неожиданно единственным её продуктом оказался 7-метил-1,3,7-триазапирен-6,8-дион (**5**), полученный нами ранее иным путём [7].

Химические сдвиги сигналов протонов в спектрах ЯМР 1H (250 МГц, $DMCO-d_6$) основания **1a** [6], монокатиона **1a**· H^+ и дикатиона **1a**· $2H^+$



Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д.						
	H-2	H-4	H-5	H-6	H-8	H-9	H-10
1a	9.76	8.26	8.80	9.72	9.72	8.80	8.26
1a · H^+	10.06	8.54	9.09	10.14	10.14	9.09	8.54
1a · $2H^+$	10.15	8.65	9.17	10.48	10.48	9.17	8.65



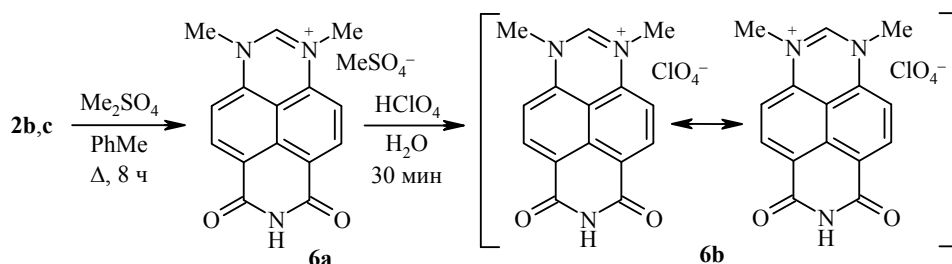
Мы полагаем, что образование соединения **5** протекает через стадию двойного метоксилирования соли **3** и последующего поэтапного деметилирования катиона **4** в ходе выделения (например при выливании в воду). Возможно, этот процесс отчасти протекает уже при образовании катиона **4** (или протонированного дикатиона) за счёт воды, выделяющейся в ходе окислительной ароматизации σ^H -аддуктов на каждой стадии метоксилирования. Известно, что в кислой среде простые эфиры азинов неустойчивы и легко расщепляются [8]. Это относится и к 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапиренам **2**, которые легко подвергаются двойному дезалкилированию с образованием имида **5** [9]. Отметим также, что прямое окислительное гидрокселирование соли **3** действием $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ в концентрированной HCl завершается образованием 7-метил-1,3,7-триазапирен-6-она [7, 10].

Таким образом, можно утверждать, что окислительное $\text{S}_\text{N}1$ -алкоксилирование 1,3,7-триазапиренов в кислой среде протекает в соответствии с общепринятым механизмом присоединения–отщепления. Однако объектом нуклеофильной атаки молекулой спирта на каждой стадии является соответствующий дикатион, образующийся в результате двойного протонирования гетероцикла.

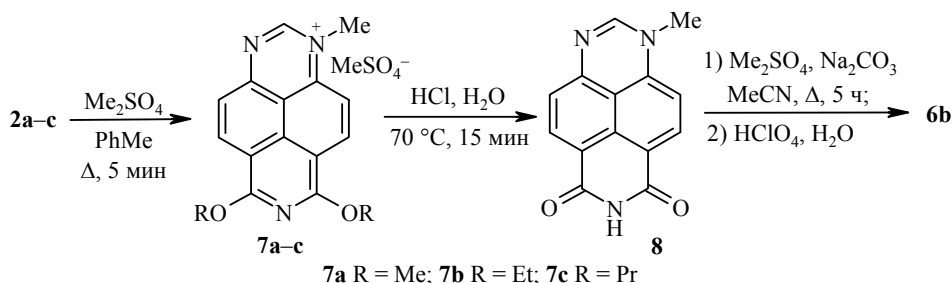
С учётом обнаруженной неустойчивости соли 7-метил-6,8-диметокси-1,3,7-триазапирения (**4**) по отношению к нуклеофильным реагентам мы решили проверить возможность синтеза и устойчивость солей 6,8-диалкокси-1-метил-1,3,7-триазапирения. Очевидный путь их получения – кватернизация 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапиренов **2**, поскольку ранее в нашей лаборатории было показано, что 6,8-дизамещённые производные данного гетероцикла алкилируются по атому N(1) [5].

Как и в случае других четвертичных солей 1,3,7-триазапирения с лабильными радикалами [11], метилирование 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапиренов **2** диметилсульфатом проводили в толуоле. При этом длительное кипячение 6,8-диэтоксид- и 6,8-дипропоксид-1,3,7-триазапиренов **2b,c** с избытком диметилсульфата привело к весьма неожиданному результату: в обоих случаях выпавший осадок оказался одним и тем же соединением. Уже на основании спектра ЯМР ^1H этого соединения (рисунок, *a*) можно сделать вывод, что им является неизвестный ранее метилсульфат 1,3-диметил-6,8-диоксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3,7-триазапирения (**6a**) (выход 65%). Эту соль мы затем превратили в нерастворимый в воде перхлорат **6b**, добавив к водному раствору метилсульфата **6a** хлорную кислоту.

Спектры ЯМР ^1H солей **6a,b**, естественно, весьма близки и являются симметричными вследствие вырожденного перераспределения положительного заряда между атомами N(1) и N(3).



Мы предположили, что отчасти причина столь необычного превращения связана с наличием в коммерческом диметилсульфате до 1% кислотных примесей (серная кислота и её моноэфир). Проведение реакции диалкоксипроизводных **2a–c** с диметилсульфатом, очищенным перегонкой в вакууме, кратковременным кипячением в толуоле позволило нам получить искомые соли – метилсульфаты 6,8-диалкокси-1-метил-1,3,7-триазапирения **7a–c** с выходами 73–92%.



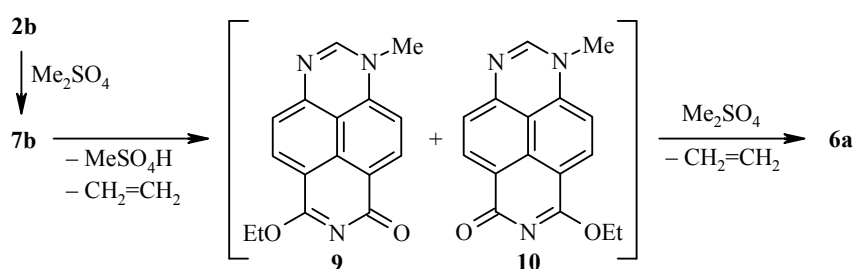
Соли **7a–c** представляют собой оранжевые кристаллы с интенсивной жёлто-зелёной флюоресценцией в УФ свете. При кратковременном их нагревании в концентрированной соляной кислоте происходит двойное *O*-деалкилирование с образованием неизвестного ранее 1-метил-1*H*-1,3,7-триазапирен-6,8-диона (**8**).

В области ароматических протонов спектр ЯМР ^1H соединения **8** практически полностью совпадает со спектром его 7-метильного аналога [7].

Попытка кватернизации имида **8** диметилсульфатом не увенчалась успехом ни в толуоле, ни в ацетонитриле, возможно, вследствие его низкой нуклеофильности. Это означает, что данное соединение не лежит на координате реакции в ходе превращения диэфиров **2b,c** в соль **6a**. Метилирование имида **8** удалось провести в щелочной среде: реакция протекала регио-селективно по атому N(3), а последующий обмен аниона позволил нам получить перхлорат **6b** встречным путём.

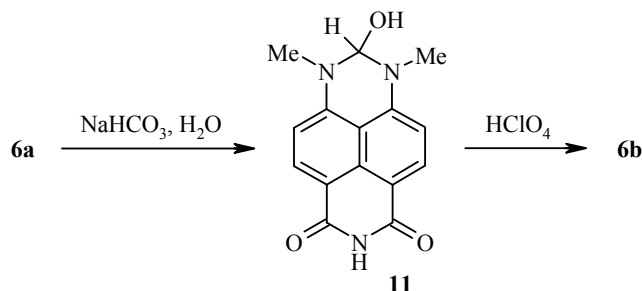
Особо отметим, что 6,8-диметокси-1,3,7-триазапирен (**2a**) при кипячении с избытком коммерческого диметилсульфата в толуоле также образует осадок. В спектре ЯМР ^1H продукта этой реакции мы обнаружили полный набор сигналов протонов, соответствующих катионам **7a** и **6a**, а также соединению **8**. Отличие реакционной способности диметоксипроизводного **2a** и его аналогов **2b,c** можно объяснить предпочтительностью *E*-механизма *O*-деалкилирования перед S_N -механизмом в ходе данного превращения. В роли основания при реализации *E*-механизма могут выступать как анионы серной кислоты, так и пиридиновые атомы азота субстратов.

Обобщив полученные результаты, мы предполагаем следующую последовательность превращения диэфиров **2b,c** в соль **6a** (на схеме механизм реакции приведён на примере диэтоксипроизводного **2b**).

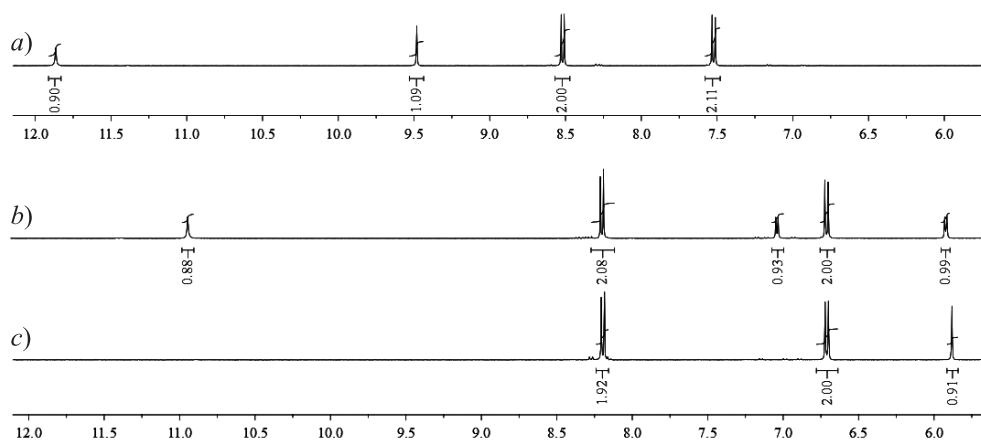


Процесс начинается с кватернизации соединений **2b,c**, образующиеся соли **7b,c** при повышенной температуре и при наличии кислотного катализа подвергаются моно-*O*-деалкилированию с образованием смеси изомерных интермедиатов **9** и **10**. Последующая кватернизация диметилсульфатом и *O*-деалкилирование приводят к соли **6a**.

Как выяснилось далее, при добавлении NaHCO_3 к водному раствору соли **6a** выпадает в осадок новое вещество, спектр ЯМР ^1H которого (рисунок, *b*) характеризуется появлением двух новых дублетов и общим смещением сигналов в сильное поле. Изменения в спектре в присутствии D_2O (рисунок, *c*) позволяют однозначно определить структуру этого соединения как 2-гидрокси-1,3-диметил-2,3-дигидро-1,3,7-триазапирен-6,8-диона (**11**).



Образование устойчивого псевдооснования **11** в результате гидратации катиона соли **6a** в слабощелочной среде является довольно редким примером и свидетельствует о высокой π -дефицитности этого гетероциклического катиона [3, 12]. Признаков таутомеризации псевдооснования **11** в ациклическую форму в спектре не обнаружено. Однако при подкислении раствора этого соединения, например хлорной кислотой, тотчас же образуется уже известная соль – перхлорат **6b**.



Спектры ЯМР ^1H (400 МГц, область ароматических протонов): (a) соли **6a** (DMSO-d_6); (b) псевдооснования **11** (DMSO-d_6); (c) псевдооснования **11** ($\text{DMSO-d}_6 + \text{D}_2\text{O}$)

Таким образом, аномально высокая электрофильность 1,3,7-триазапирена в условиях кислотного катализа обусловлена его двойным протонированием. Синтезированы соли 6,8-диалкокси-1-метил-1,3,7-триазапирения. Обнаружено необычное превращение 6,8-диэтокси- и 6,8-дипропокси-1,3,7-триазапиренов в условиях реакции кватернизации в соль 1,3-диметил-6,8-диоксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3,7-триазапирения. При действии мягкого основания эта соль превращается в стабильное псевдооснование. В кислой среде наблюдается обратное превращение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H соединений **6a**, **7a–c**, **8** записаны на приборе Bruker DPX-250 (250 МГц), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **6b**, **11** записаны на приборе Bruker Avance HD 400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт – сигналы остаточных протонов растворителя (δ 2.50 м. д. для ядер ^1H и 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Элементный анализ выполнен на приборе CHN-1. Температуры плавления определены на приборе ПТП-1. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

1,3,7-Триазапирен (**1a**) [6] и алкоксипроизводные **2a–c** [1, 2] синтезированы по указанным методикам. Для кватернизации использован диметилсульфат фирмы Merck.

Метилсульфат 7-метил-1,3,7-триазапирения (3). Раствор 0.123 г (0.5 ммоль) 1,3,7-триазапирена (**1a**) в 10 мл абс. PhMe кипятят в течение 15 мин с 0.200 г (0.15 мл, 1.6 ммоль) свежеперегнанного Me_2SO_4 . Горячую смесь фильтруют на сухом фильтре, осадок промывают горячим толуолом, петролейным эфиром, сушат. Выход 0.166 г (100%). Красно-коричневые кристаллы. Т. пл. 109–110 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.37 (3H, с, CH_3SO_4^-); 4.87 (3H, с, NCH_3); 8.67 (2H, д, $J = 9.3$, H-4,10); 9.07 (2H, д, $J = 9.3$, H-5,9); 10.17 (1H, с, H-2); 10.29 (2H, с, H-6,8). Найдено, %: C 54.44; H 3.87; N 12.75. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 54.37; H 3.95; N 12.68.

Попытка окислительного алкоксилирования метилсульфата 7-метил-1,3,7-триазапирения (3) в условиях кислотного катализа. К раствору 0.166 г (0.5 ммоль) метилсульфата 7-метил-1,3,7-триазапирения (**3**) в 20 мл абс. MeOH, насыщенного сухим HCl, добавляют 1.00 г (3.0 ммоль) тонкоизмельченного $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и интенсивно перемешивают смесь при комнатной температуре в течение 1 ч. Реакционную смесь выливают на лёд (50 г), нейтрализуют аммиаком, экстрагируют *n*-BuOH (3 × 15 мл). После упаривания растворителя получают 0.173 г (69%) 7-метил-1,3,7-триазапирен-6,8-диона (**5**). Жёлтые кристаллы, т. пл. >350 °С (BuOH) (т. пл. >350 °С (BuOH) [7]). Спектры ЯМР ^1H данного соединения и заведомого образца 7-метил-1,3,7-триазапирен-6,8-диона [9] идентичны.

Метилсульфат 1,3-диметил-6,8-диоксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3,7-триазапирения (6a). Смесь 0.147 г (0.5 ммоль) 6,8-диэтокси-1,3,7-триазапирена (**2b**) или 0.161 г (0.5 ммоль) 6,8-дипропокси-1,3,7-триазапирена (**2c**) и 1.33 г (1 мл, 11.0 ммоль) коммерческого Me_2SO_4 в 10 мл PhMe кипятят в течение 8 ч. По охлаждении выпавший жёлтый осадок отфильтровывают, промывают бензолом и сушат. Выход в обоих случаях 0.118 г (65%). Желтые кристаллы. Т. пл. >350 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.37 (3H, с, CH_3SO_4^-); 3.79 (6H, с, 2NCH_3); 7.52 (2H, д, $J = 8.2$, H-4,10); 8.51 (2H, д, $J = 8.2$, H-5,9); 9.48 (1H, с, H-2); 11.86 (1H, с, NH). Найдено, %: C 50.84; H 3.89; N 11.22. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 50.92; H 4.01; N 11.13.

Перхлорат 1,3-диметил-6,8-диоксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3,7-триазапирения (6b). А. К раствору 0.182 г (0.5 ммоль) метилсульфата **6a** в 10 мл H_2O добавляют 5 капель 72% HClO_4 и перемешивают в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0.174 г (95%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. >350 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.84 (6H, с, 2NCH_3); 7.55 (2H, д, $J = 8.2$, H-4,10); 8.54 (2H, д, $J = 8.2$, H-5,9); 9.44 (1H, с, H-2); 11.71 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.8;

109.0; 118.4; 118.8; 129.6; 132.9; 137.7; 154.4; 163.2. Найдено, %: С 49.31; Н 3.22; N 11.40. $C_{15}H_{12}ClN_3O_6$. Вычислено, %: С 49.26; Н 3.31; N 11.49.

Б. Смесь 0.126 г (0.5 ммоль) 1-метил-1,3,7-триазапирен-6,8-диона (**8**), 1.330 г (1 мл, 11.0 ммоль) Me_2SO_4 и 1.000 г (9.0 ммоль) Na_2CO_3 кипятят в 20 мл $MeCN$ в течение 5 ч. По охлаждении осадок отфильтровывают, растворяют в 10 мл H_2O , добавляют 3 капли 72% $HClO_4$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0.119 г (65%). Идентичность с образцом, полученным из соли **ба**, установлена путём сравнения их спектров ЯМР 1H .

Синтез солей 1-алкил-6,8-диалкокси-1,3,7-триазапирения 7а-с (общая методика). Раствор 0.5 ммоль 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапирена **2а-с** в 10 мл абс. $PhMe$ кипятят в течение 5 мин с 0.2 г (0.15 мл, 1.6 ммоль) свежеперегнанного Me_2SO_4 . Горячую смесь фильтруют, осадок промывают горячим толуолом, сушат.

Метилсульфат 1-метил-6,8-диметокси-1,3,7-триазапирения (7а). Выход 0.180 г (92%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 203–204 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.37 (3H, с, $CH_3SO_4^-$); 4.35 (3H, с, NCH_3); 4.45 (6H, с, $2OCH_3$); 8.09 (1H, д, $J = 9.0$, H-4); 8.13 (1H, д, $J = 9.3$, H-9); 9.08 (1H, д, $J = 9.0$, H-5); 9.18 (1H, д, $J = 9.3$, H-10); 9.61 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 52.09; Н 4.38; N 10.83. $C_{17}H_{17}N_3O_6S$. Вычислено, %: С 52.17; Н 4.38; N 10.74.

Метилсульфат 1-метил-6,8-диэтокси-1,3,7-триазапирения (7б). Выход 0.153 г (73%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 193–194 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.56 (6H, т, $J = 7.3$, $2OCH_2CH_3$); 3.33 (3H, с, $CH_3SO_4^-$); 4.30 (3H, с, NCH_3); 4.87 (4H, к, $J = 7.3$, $2OCH_2CH_3$); 8.02 (1H, д, $J = 8.5$, H-4); 8.05 (1H, д, $J = 9.0$, H-9); 9.01 (1H, д, $J = 8.5$, H-5); 9.10 (1H, д, $J = 9.0$, H-10); 9.55 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 54.37; Н 5.09; N 10.11. $C_{19}H_{21}N_3O_6S$. Вычислено, %: С 54.41; Н 5.05; N 10.02.

Метилсульфат 1-метил-6,8-дипропокси-1,3,7-триазапирения (7с). Выход 0.190 г (85%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 209–210 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.10 (6H, т, $J = 7.5$, $2OCH_2CH_2CH_3$); 1.90–2.04 (4H, м, $2OCH_2CH_2CH_3$); 3.32 (3H, с, $CH_3SO_4^-$); 4.30 (3H, с, NCH_3); 4.77 (4H, т, $J = 7.0$, $2OCH_2CH_2CH_3$); 8.01 (1H, д, $J = 8.8$, H-4); 8.05 (1H, д, $J = 9.0$, H-9); 9.01 (1H, д, $J = 8.8$, H-5); 9.10 (1H, д, $J = 9.0$, H-10); 9.58 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 56.27; Н 5.69; N 9.48. $C_{21}H_{25}N_3O_6S$. Вычислено, %: С 56.36; Н 5.63; N 9.39.

1-Метил-1,3,7-триазапирен-6,8-дион (8). Раствор 0.5 ммоль соли **7а-с** в 10 мл конц. HCl выдерживают при 70 °С в течение 15 мин. По окончании реакции раствор охлаждают, выливают в 20 мл H_2O , нейтрализуют аммиаком до pH ~8, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0.115 г (92%) из соли **7а**, 0.104 г (83%) из соли **7б**, 0.106 г (84%) из соли **7с**. Коричневые кристаллы. Т. пл. >350 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.63 (3H, с, CH_3); 6.99 (1H, д, $J = 8.3$, H-4); 7.23 (1H, д, $J = 8.3$, H-10); 8.32 (1H, с, H-2); 8.35 (1H, д, $J = 8.3$, H-5); 8.37 (1H, д, $J = 8.3$, H-9); 11.44 (1H, с, NH). Найдено, %: С 66.88; Н 3.54; N 16.80. $C_{14}H_9N_3O_2$. Вычислено, %: С 66.93; Н 3.61; N 16.72.

2-Гидрокси-1,3-диметил-2,3-дигидро-1,3,7-триазапирен-6,8-дион (11). Раствор 0.189 г (0.5 ммоль) метилсульфата 1,3-диметил-6,8-диоксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3,7-триазапирения (**ба**) в 5 мл H_2O обрабатывают 0.126 г (1.5 ммоль) $NaHCO_3$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0.135 г (96%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. >350 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.14 (6H, с, $2NCH_3$); 5.92 (1H, д, $J = 6.0$, 2-CH); 6.72 (2H, д, $J = 8.5$, H-4,10); 7.05 (1H, д, $J = 6.0$, OH); 8.20 (2H, д, $J = 8.5$, H-5,9); 10.95 (1H, с, NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 + 1 капля D_2O), δ , м. д. (J , Гц): 3.12 (6H, с, $2NCH_3$); 5.88 (1H, с, 2-CH); 6.71 (2H, д, $J = 8.5$, H-4,10); 8.19 (2H, д, $J = 8.5$, H-5,9). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.3; 90.7; 103.4; 108.8; 109.6; 131.0; 133.1; 146.1; 164.1. Найдено, %: С 63.48; Н 4.67; N 14.80. $C_{15}H_{13}N_3O_3$. Вычислено, %: С 63.60; Н 4.63; N 14.83.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания высшим учебным заведениям на 2013 год (регистрационный № 3.8584.2013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 636 (2010).]
2. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, Н. А. Сайгакова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1755 (2011). [*Russ. Chem. Bull.*, **60**, 1784 (2011).]
3. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985, с. 218.
4. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 662 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 618 (2013).]
5. С. В. Писаренко, О. П. Демидов, А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, *ХГС*, 735 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 580 (2009).]
6. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).
7. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ХГС*, 597 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 473 (2010).]
8. R. Daniels, L. T. Grady, L. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1531 (1965).
9. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, С. В. Писаренко, *ХГС*, 1639 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1527 (2012).]
10. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, Н. В. Демидова, О. А. Немыкина, *Журн. орган. химии*, **45**, 1739 (2009). [*Russ. J. Org. Chem.*, **45**, 1736 (2009).]
11. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 1146 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1064 (2012).]
12. J. W. Bunting, *Adv. Het. Chem.*, **25**, 1 (1979).

¹ Северо-Кавказский федеральный университет,
пр. Кулакова, 2, Ставрополь 355029, Россия
e-mail: k-biochem-gcs@stavsru

Поступило 5.11.2013