

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Mann, *Practice of Medicinal Chemistry*, C. G. Wermuth (Ed.), 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 2008, p. 363.
2. A. N. Shivanyuk, D. M. Volochnyk, I. V. Komarov, K. G. Nazarenko, D. S. Radchenko, A. N. Kostuk, A. A. Tolmachev, *Chim. Oggi*, **25**, No. 3, *Suppl. Focus on Peptides*, 12 (2007).
3. W. Bowen, B. R. de Costa, C. Dominguez, X.-S. He, K. C. Rice, US Pat. Appl. 19945346908.
4. B. R. Costa, C. Dominguez, X. He, W. Williams, L. Radesca, W. Bowen, *J. Med. Chem.*, **35**, 4334 (1992).
5. Z.-J. Liu, J.-P. Vors, E. R. F. Gesing, C. Bolm, *Green Chem.*, **13**, 42 (2011).
6. P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Acad. Press, London, 1985, p. 183.

Р. В. Смалій*, **А. А. Чайковская**, **А. А. Юрченко**, **А. И. Лахтадыр**,
С. А. Юрченко, **Н. А. Шгиль**, **А. Н. Костюк**

Институт органической химии НАН Украины,
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина
e-mail: r_smaliy@i.ua

Поступило 04.05.2011

ХГС. – 2011. – № 9. – С. 1427

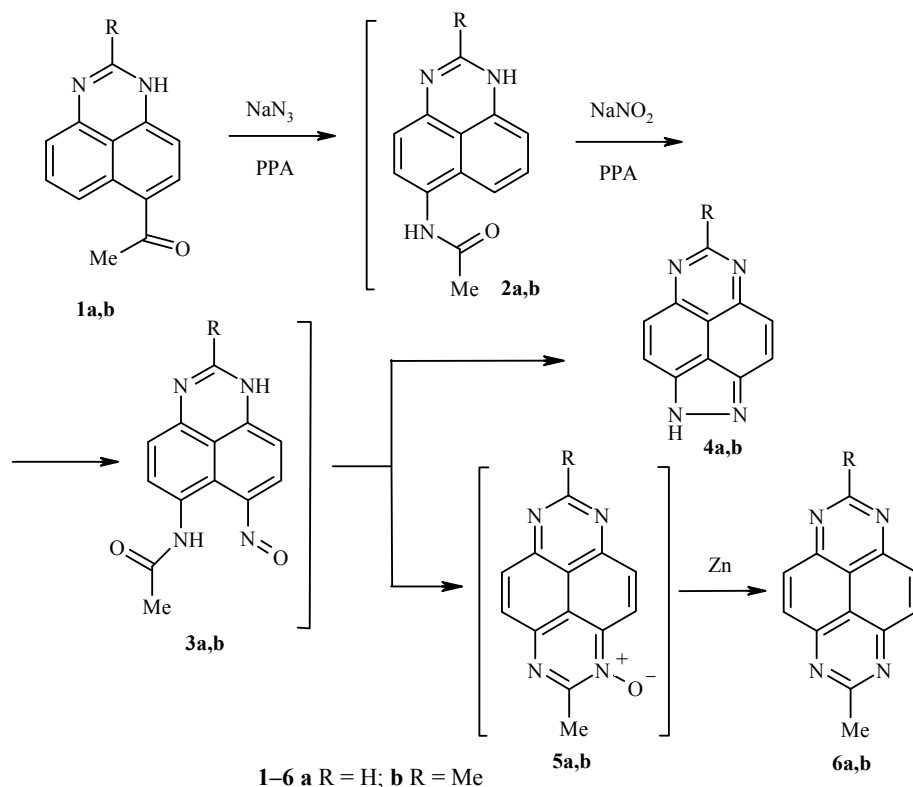
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ АЦЕТИЛПЕРИМИДИНОВ С АЗИДОМ И НИТРИТОМ НАТРИЯ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: азид натрия, нитрит натрия, перимидины, полифосфорная кислота, 1,3,6,8-тетраазапирены, 1,2,5,7-тетраазаацетилперимидины, *peri*-аннелирование, реакция Шмидта.

Ранее мы разработали метод синтеза 1*H*-1,5,7-триазаацетилперимидинов, основанный на последовательности реакции Шмидта ацетилперимидинов **1a,b** и циклизации промежуточных ацетаминоперимидинов **2a,b** [1]. Учитывая, что азааналогом карбонильной группы является нитрозогруппа, мы решили разработать метод *peri*-аннелирования пирозольного кольца к азафеналенам, используя тандемное превращение: реакция Шмидта – нитрозирование – гетероциклизация.

Оказалось, что реакция ацетилперимидинов **1a,b**, NaN₃ и NaNO₂ в полифосфорной кислоте (ПФК) приводит к ранее неизвестным 1,2,5,7-тетраазаацетилперимидинам **4a,b** с выходами 18–21% в расчете на ацетилперимидины и *N*-оксидам соединений **5a,b**. Последние без выделения превращались в 1,3,6,8-тетраазапирены **6a,b**, выходы которых, исходя из ацетилперимидинов **1a,b**, составили 63–65%.

Вероятно, в результате реакции Шмидта из кетонов **1a,b** образуются ацетамиды **2a,b**, которые в результате нитроирования дают промежуточные соединения **3a,b**. Последние превращаются в 1,2,5,7-тетраазаацетилперимидины **4a,b** в результате атаки атома азота ацетамидной группы или образуют *N*-оксиды-1,3,6,8-тетраазапиренов **5a,b** в результате атаки атома азота нитрозогруппы по карбонильной группе.



Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся на пластинках Silufol UV-254, в системе этилацетат–этанол, 1:1. Использовалась ПФК с 86% содержанием P_2O_5 , полученная по методике [2].

Синтез 1,2,5,7-тетраазациклопента[с,д]феналенов 4а,б и 1,3,6,8-тетраазапиренов 6а,б (общая методика). Нагревают 1 ммоль соответствующих ацетилпиримидинов **1а,б**, 0.07 г (1.07 ммоль) NaN_3 и 0.1 г (1.45 ммоль) NaNO_2 в 2–3 г ПФК при 55–60 °С в течение 1 ч, затем при 70–80 °С в течение 7 ч. Реакционную смесь обрабатывают 50 мл воды, подщелачивают 25% раствором аммиака до рН 8–9. Маточный раствор экстрагируют горячим бензолом (5×50 мл). Растворитель упаривают. Получают 1,2,5,7-тетраазациклопента[с,д]феналены **4а,б**, которые очищают перекристаллизацией из бензола. Оставшийся после экстракции водный раствор кипятят 2 ч с 0.128 г (2 ммоль) цинковой пыли, после чего экстрагируют бутанолом (3×50 мл). Получают 1,3,6,8-тетраазапирены **6а,б**, которые очищают перекристаллизацией из этанола.

1,2,5,7-Тетраазациклопента[с,д]фенален (4а). Выход 0.035 г (18%); т. пл. 233 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.20 (1H, д, $J = 9.8$, H-9); 7.93 (1H, д, $J = 9.8$, H-8); 8.33 (1H, д, $J = 9.4$, H-4); 9.28 (1H, д, $J = 9.4$, H-3); 9.52 (1H, с, H-6); 12.90 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 68.21; Н 3.06; N 28.73. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4$ Вычислено, %: С 68.04; Н 3.11; N 28.85.

6-Метил-1,2,5,7-тетраазациклопента[с,д]фенален (4б). Выход 0.044 г (21%); т. пл. 231 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.86 (3H, с, CH_3); 7.15 (1H, д, $J = 9.8$, H-9); 7.91 (1H, д, $J = 9.8$, H-8); 8.31 (1H, д, $J = 9.4$, H-4); 9.23 (1H, д, $J = 9.4$, H-3); 12.74 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69.36; Н 3.82; N 26.82. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4$. Вычислено, %: С 69.22; Н 3.87; N 26.91.

2-Метил-1,3,6,8-тетраазапирен (6a). Выход 0.139 г (63%); т. пл. >300 °С (т. пл. >300 °С [3]). Спектр ЯМР ¹Н аналогичен приведённому в работе [3].

2,7-Диметил-1,3,6,8-тетраазапирен (6b). Выход: 0.151 г (65%); т. пл. >300 °С (т. пл. >300 °С [4]). Спектр ЯМР ¹Н аналогичен приведённому в работе [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Aksenov, A. S. Lyakhovnenko, A. V. Andrienko, I. I. Levina, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 2406 (2010).
2. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
3. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Т. С. Перлова, И. В. Аксенова, *ХГС*, 1111 (2011).
4. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. В. Аксенова, *ХГС*, 1418 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 1146 (2010)].

А. В. Аксенов*, А. С. Ляховненко, А. Н. Спицын, И. В. Аксенова

*Ставропольский государственный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsru.ru
e-mail: alexaks05@rambler.ru*

Поступило 23.06.2011

ХГС. – 2011. – № 9. – С. 1429

РЕАКЦИЯ АЦЕТИЛПЕРИМИДИНОВ С НИТРИТОМ НАТРИЯ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: нитрит натрия, перимидины, полифосфорная кислота, 1,3,6-триазапирены, *пери*-аннелирование.

Азапирены нашли применение в качестве органических люминофоров, красителей, лекарственных препаратов [1–3]. Несмотря на многообразие возможных структур азапиренов (около 300), в настоящее время синтезированы лишь некоторые их представители. Это, в первую очередь, связано с отсутствием эффективных методов *пери*-аннелирования гетероциклических колец. В данной работе мы предлагаем метод синтеза 6-гидрокси-1,3,6-триазапиренов, основанный на реакции ацетилперимидинов с нитритом натрия в полифосфорной кислоте (ПФК).