

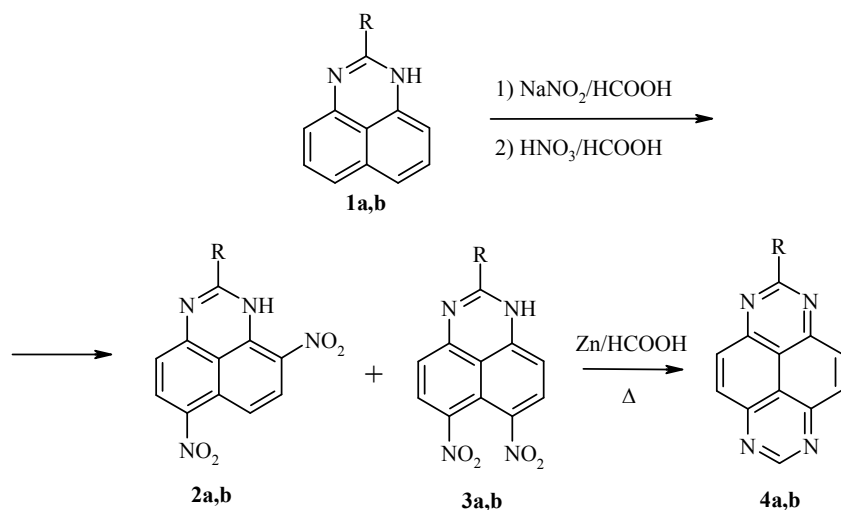
ONE-POT СИНТЕЗ 1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ

Ключевые слова: азотная кислота, муравьиная кислота, нитрит натрия, перимидины, 1,3,6,8-тетраазапирены, цинк, *пери*-аннелирование, восстановление, нитрование.

Среди немногочисленных синтезированных представителей азапиренов были найдены эффективные лекарственные препараты, органические люминофоры, красители (например, [1, 2]). В то же время значительная часть азапиренов остается малодоступной, а потому малоизученной.

Ранее был разработан метод синтеза 1,3,6,8-тетраазапиренов, основанный на кетонах перимидинового ряда [3]. Недостатком метода являются необходимость предварительного введения в перимидины карбонильной группы и невозможность аннелирования пиримидинового цикла без заместителя у атома углерода. Метод, лишенный последнего недостатка, основан на реакции 1,4,5,8-тетрааминонафталина с муравьиной кислотой [4] и позволяет получать только сам 1,3,6,8-тетраазапирен.

В настоящей работе мы предлагаем метод синтеза, основанный на *one-pot* последовательности нитрования перимидинов **1a,b**, восстановления динитропроизводных **3a,b** и гетероциклизации.



Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системе этилацетат–спирт, 1 : 1.

Синтез 1,3,6,8-тетраазапиренов (общая методика). К раствору 1 ммоль соответствующего перимидина **1a,b** в 10 мл муравьиной кислоты при перемешивании при комнатной температуре в один прием прибавляют 0.104 г (1.5 ммоль) кристаллического нитрита натрия. Смесь перемешивают 5 мин, после чего добавляют 0.1 г (1 ммоль) 63% азотной кислоты и нагревают до кипения, затем дают

охладиться до комнатной температуры. После чего добавляют 5 мл воды и экстрагируют 3 × 30 мл хлороформа. Хлороформный раствор упаривают и получают 0.075 г (29%) сырого 6,9-динитроперимидина (**2a**) или 0.068 г (25%) 2-метил-6,9-динитроперимидина (**2b**). Физико-химические и спектральные характеристики, а так же метод выделения соединений **2a,b** соответствуют приведенным в работе [5].

В водной муравьиной кислоте остаются практически чистые 6,7-динитропроизводные **3a,b**. К этому раствору добавляют 5 мл муравьиной кислоты, 0.45 г (7 ммоль) цинковой пыли и кипятят 5 ч, муравьиную кислоту отгоняют, остаток обрабатывают 40 мл концентрированного раствора NaOH и экстрагируют бутанолом (3 × 50 мл). Бутанол упаривают до помутнения раствора. Выпавшие после охлаждения тетразапирены **4a,b** отфильтровывают.

1,3,6,8-Тетразапирен (4a). Выход 0.064 г (31%). Т. пл. >300 °С (бутанола), в работе [4] т. пл. не приводится. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 8.68 (4H, с, H-4,5,9,10); 9.91 (2H, с, H-2,7). Найдено, %: С 70.14; Н 2.89; N 26.97. C₁₂H₆N₄. Вычислено, %: С 69.90; Н 2.93; N 27.17.

2-Метил-1,3,6,8-тетразапирен (4b). Выход 0.075 г (34%). Т. пл. >300 °С (бутанола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.08 (3H, с, CH₃); 8.61 (2H, д, J = 9.5, H-5,9); 8.69 (2H, д, J = 9.5, H-4,10); 9.88 (1H, с, H-7). Найдено, %: С 71.12; Н 3.61; N 25.27. C₁₃H₈N₄. Вычислено, %: С 70.90; Н 3.66; N 25.44.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Roknić, L. Glavaš-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Žinić, K. Pavelić, *Chemotherapy*, **46**, 143 (2000).
2. I. Piantanida, B. S. Palm, M. Zinić, H.-J. Schneider, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1808 (2001).
3. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. В. Аксенова, *ХГС*, 1418 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 1146 (2010)].
4. O. Dimrot, H. Roos, *Liebigs Ann. Chem.*, **456**, 177 (1927).
5. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, *ХГС*, 550 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 486 (1975)].

А. В. Аксенов*, **А. С. Ляховненко**, **Т. С. Перлова**,
И. В. Аксенова

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

Поступило 31.05.2011

ХГС. – 2011. – № 7. – С. 1111