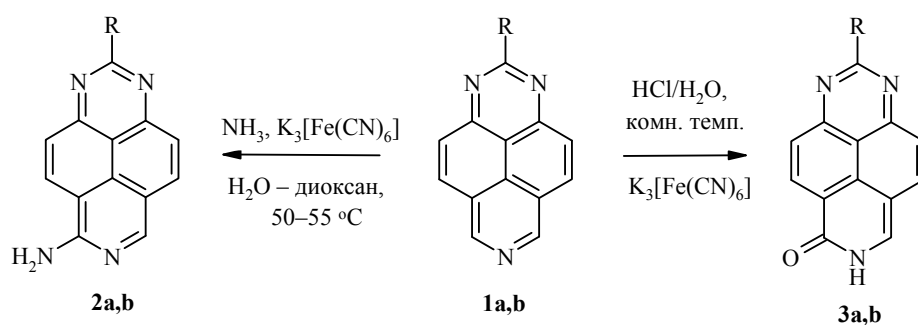


## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ И ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ 1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**Ключевые слова:** 1,3,7-триазапирены, нуклеофильное замещение водорода, окислительное аминирование, окислительное гидроксילирование.

Ранее мы сообщали о необычной способности 1,3,7-триазапиренов **1a,b** [1] и солей 7-алкил-1,3,7-триазапирения [2–5] легко реагировать в водном растворе с O-нуклеофильными реагентами с образованием продуктов моно- и дизамещения. Несомненно, это результат не только их  $\pi$ -дефицитности, но и особого, *пери*-аннелированного строения молекулы этого гетероцикла.

Известно, что окислительное аминирование наиболее электрофильных гетероциклов, таких как нафтиридины [6] или 1,2,4-триазин [7], проводят действием раствора  $\text{KMnO}_4$  в жидком аммиаке. Мы же обнаружили, что 1,3,7-триазапирены **1a,b** можно аминировать в водно-диоксановом растворе аммиака в присутствии  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Реакция протекает при 50–55 °С с образованием 6-амино-1,3,7-триазапирена (**2a**) и 6-амино-2-метил-1,3,7-триазапирена (**2b**) с выходом 95 и 89% соответственно.



1–3 a R = H, b R = Me

Аминирование идёт и в отсутствие соразтворителя, но требует большего времени и продукты реакций образуются с меньшим выходом, т. е. диоксан необходим для увеличения растворимости оснований **1a,b**. По-видимому, это первый пример окислительного аминирования гетероциклов в водной среде.

Обычно окислительное гидроксילирование азинов и азолов проводят сплавлением с большим избытком безводной щелочи при высоких температурах [8]. Мы нашли, что в данных условиях 1,3,7-триазапирены **1a,b** полностью разрушаются, однако их гидроксילирование легко протекает в условиях кислотного катализа в присутствии окислителя –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . При действии на раствор оснований **1a,b** в концентрированной соляной кислоте данного окислителя при комнатной температуре образуются продукты окислительного гидроксילирования – 6-оксо-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен (**3a**) и 2-метил-6-оксо-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен (**3b**) с выходом 71 и 50% соответственно.

По аналогии с солями 7-алкил-1,3,7-триазапирения [4], вероятный механизм этого превращения включает двойное протонирование оснований **1a,b**, нуклеофильное присоединение воды к дикатионам и последующее окисление, причём возможным окислителем является образующаяся в этих условиях кислота –  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

ИК спектры кристаллических образцов соединения **3a,b**, а также данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  свидетельствуют в пользу амидного строения этих соединений.

ИК спектры получены на приборе Varian 800 FT-IR. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборах Bruker-250 (250 МГц) и Bruker DRX-500 (75 МГц), соответственно, в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254.

**Окислительное аминирование** (общая методика). Растворяют 0.5 ммоль соединения **1a** или **1b** при нагревании в 10 мл диоксана, прибавляют 10 мл концентрированного водного раствора аммиака и при 50–55 °С и интенсивном перемешивании добавляют в течение 3 ч небольшими, равными порциями 1 г (3 ммоль)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . По окончании реакции смесь упаривают в вакууме, сухой остаток обрабатывают 15 мл воды, отфильтровывают, промывают водой и сушат.

**6-Амино-1,3,7-триазапирен (2a)**. Выход 105 мг (95%). Жёлтые кристаллы, т. возг. 250 °С (из спирта). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3328, 3170, 1638 ( $\text{NH}_2$ ), 1613, 1499 (кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.65, 8.46 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.3$ , H-4,5); 7.95, 8.88 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.0$ , H-10,9); 7.99 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 9.15 (1H, с, H-8); 9.44 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 106.89, 115.92, 115.97, 120.57, 123.50, 127.53, 131.29, 135.32, 150.57, 153.70, 155.57, 157.31, 157.60. Найдено, %: С 70.77; Н 3.85; N 25.25.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4$ . Вычислено, %: С 70.90; Н 3.66; N 25.44.

**6-Амино-2-метил-1,3,7-триазапирен (2b)**. Выход 104 мг (89%). Жёлтые кристаллы, т. возг. 266 °С (из спирта). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3320, 3113, 1636 ( $\text{NH}_2$ ), 1601, 1502 (кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.86 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.56, 8.82 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.3$ , H-4,5); 7.86, 8.39 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.0$ , H-10,9); 7.90 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 9.08 (1H, с, H-8). Найдено, %: С 71.61; Н 4.53; N 24.05.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ . Вычислено, %: С 71.78; Н 4.30; N 23.92.

**Окислительное гидроксिलирование** (общая методика). Раствор 0.5 ммоль соединения **1a** или **1b** в 15 мл конц.  $\text{HCl}$  интенсивно перемешивают при комнатной температуре, добавляя в течение 3 ч небольшими, равными порциями 1 г (3 ммоль)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . По окончании реакции смесь подщелачивают  $\text{NaOH}$  до нейтральной среды, экстрагируют бутанолом ( $5 \times 10$  мл), растворитель упаривают в вакууме, сухой остаток обрабатывают 2 мл  $\text{HCl}$  (1 моль/л), осадок отфильтровывают и кипятят его в 15 мл 5% водного раствора аммиака до тех пор, пока цвет раствора не изменится с красно-коричневого на светло-жёлтый. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

**6-Оксо-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен (3a)**. Выход 78 мг (71%). Жёлтые кристаллы, т. возг. 286 °С (из спирта). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3156 ( $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ), 1675, 1636 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1500–1600 (кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.41, 8.23 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.3$ , H-4,5); 7.95, 8.65 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.0$ , H-10,9); 8.69 (1H, уш. с, H-8); 9.38 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 111.40, 116.56, 118.25, 121.90, 124.29, 130.67, 131.78, 136.22, 138.69, 152.95, 158.17, 158.24, 160.12. Найдено, %: С 70.37; Н 3.29; N 18.79.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 70.58; Н 3.19; N 18.99.

**2-Метил-6-оксо-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен (3b).** Выход 59 мг (50%). Светло-коричневые кристаллы, т. возг. 280 °С (из спирта). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3046 (N–H $\cdots$ O=C), 1662, 1636 (C=O), 1500–1600 (кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.82 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.35, 8.18 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.3$ , H-4,5); 7.85, 8.60 (2H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.0$ , H-9,10); 8.65 (1H, с, H-8). Найдено, %: С 71.66; Н 3.75; N 17.55.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 71.48; Н 3.86; N 17.86.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 636 (2010)].
2. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ХГС*, 780 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 619 (2009)].
3. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ЖОХ*, 165 (2010).
4. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, Н. В. Демидова, О. А. Немыкина, *ЖОрХ*, **45**, 1739 (2009).
5. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ХГС*, 597 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 473 (2010)].
6. H. S. van der Plas, M. Wozniak, H. J. W. Naak, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **33**, 95 (1986).
7. A. Rykowski, H. S. van der Plas, *Synthesis*, 884 (1985).
8. J. J. M. Vanderwalle, E. de Ruiter, H. Reimlinger, R. A. Lenaers, *Chem. Ber.*, **108**, 3898 (1975).

**О. П. Демидов, И. В. Боровлев\*, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина,  
Н. В. Демидова, С. В. Писаренко**

Ставропольский государственный университет,  
Ставрополь 355009, ул. Пушкина, 1, Россия  
e-mail: k-biochem-gcs@stavsu.ru

Поступило 10.12.2010