

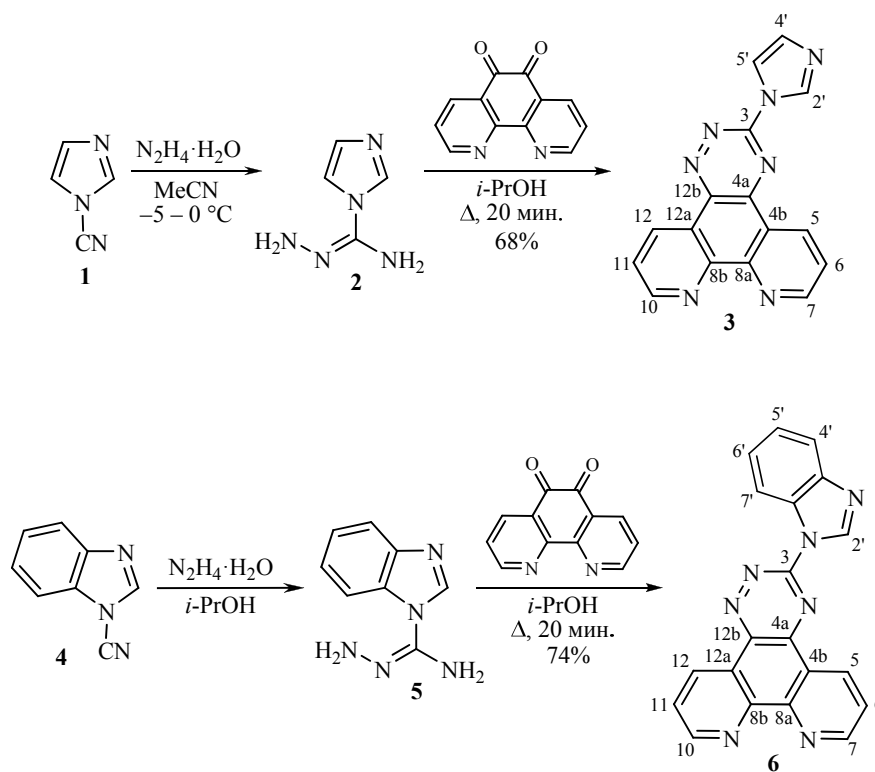
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ [1,2,4]ТРИАЗИНО[5,6-*f*]- 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА НА ОСНОВЕ АЗОЛИЛ- 1-КАРБОКСАМИДРАЗОНОВ

Ключевые слова: амидразоны, 1,2,4-триазин, [1,2,4]триазино[5,6-*f*]-1,10-фенантролин, фенантролин.

Возможность получения некоторых [1,2,4]триазино[5,6-*f*]-1,10-фенантролинов и новых комплексных соединений на их основе как перспективных фотоактивируемых цитотоксинов продемонстрирована в работах [1–3]. Необходимо отметить, что исходные лиганды получали путём продолжительного кипячения в спирте 1,10-фенантролин-5,6-диола с амидразонами, в которых амидразоновый фрагмент связан с атомом углерода, являющимся частью гетероароматической системы.

В продолжение наших работ по исследованию реакционной способности амидразонов *N*-гетероциклического ряда нами предложена удобная методика получения азолилзамещённых [1,2,4]триазино[5,6-*f*]-1,10-фенантролинов **3** и **6** на основе различных амидразонов **2** и **5**, где карбоксамидгидразоновый фрагмент связан с атомом азота гетероцикла. Исходные амидразоны **2** и **5** синтезированы при взаимодействии гидразингидрата с легкодоступными *N*-цианогетероциклами **1** и **4**, синтез которых описан нами ранее [4]. Целевые соединения **3** и **6** удалось получить с выходами 68 и 74% соответственно при кратковременном (20 мин) кипячении соединений **2** и **5** с 1,10-фенантролин-5,6-дионом в изопропиловом спирте, что

указывает на повышенную реакционную способность карбоксамидгидразонового фрагмента, связанного с азотом гетероцикла, в реакциях гетероциклизации с 1,2-дикетонами.



Таким образом, нами предложен удобный способ получения ранее неизвестных азилозамещенных [1,2,4]триазино[5,6-*f*]-1,10-фенантролинов, перспективных лигандов, на основе легкодоступных амидразонов N-гетероциклического ряда.

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1201 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на анализаторе vario EI cube. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены.

Бензоимидазол-1-илкарбоксамидгидразон (**5**) получен по методике [5].

Имидазол-1-илкарбоксамидгидразон (2). К перемешиваемому раствору 2.00 г (21.5 ммоль) соединения **1** в 4 мл MeCN прибавляют 0.70 мл (21.6 ммоль) гидразингидрата, поддерживая температуру смеси в интервале $-5 - 0$ °С. Перемешивание продолжают в течение 10 мин, затем выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным EtOH и перекристаллизовывают из MeCN. Выход 1.91 г (71%). Белый порошок, розовеющий на воздухе. Т. пл. $102-104$ °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3321, 3101, 1693, 1643, 1493, 1327, 914, 768. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.12 (1H, с, Н-2); 7.58–7.7.53 (1H, м, Н-4); 7.05–6.98 (1H, м, Н-5); 6.57 (2H, уш. с, =C–NH₂); 4.98 (2H, уш. с, =N–NH₂). Найдено, %: С 38.25; Н 5.67; N 56.09. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5$. Вычислено, %: С 38.39; Н 5.64; N 55.97.

3-(1*H*-Имидазол-1-ил)[1,2,4]триазино[5,6-*f*]-1,10-фенантролин (3). К подогретому раствору 1.00 г (8 ммоль) соединения **2** в 30 мл 2-PrOH при интенсивном пере-

мешивании добавляют 1.68 г (8 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона. Раствор кипятят в течение 20 мин, охлаждают и отфильтровывают осадок, который перекристаллизовывают из EtOH и сушат в сушильном шкафу 24 ч при 60 °С. Выход 1.63 г (68%). Жёлто-зелёный кристаллический порошок. Т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3123, 3074, 1579, 1518, 1384, 1253, 1072, 758. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.69 (1H, д. д., *J* = 4.3, *J* = 1.8, H-10); 9.51 (1H, д. д., *J* = 4.3, *J* = 1.8, H-7); 9.29 (1H, д. д. д., *J* = 8.0, *J* = 1.8, *J* = 0.7, H-5); 8.92 (1H, д. д. д., *J* = 7.9, *J* = 1.8, *J* = 0.7, H-12); 8.34 (1H, с, H-2'); 8.02–7.98 (1H, м, H-5'); 7.95 (1H, д. д., *J* = 7.9, *J* = 4.3, H-11); 7.84 (1H, д. д., *J* = 8.0, *J* = 4.3, H-6); 7.72–7.65 (1H, м, H-4'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 122.9 (C-6); 123.8 (C-11); 127.1 (C-4b); 127.8 (C-5'); 128.8 (C-12a); 131.0 (C-5); 131.5 (C-12); 131.9 (C-4'); 140.3 (C-12b); 144.0 (C-8a); 145.8 (C-8b); 146.0 (C-4a); 148.1 (CH-2'); 151.2 (C-7); 151.9 (C-10); 158.6 (C-3). Найдено, %: C 64.09; H 3.10; N 32.83. C₁₆H₉N₇. Вычислено, %: C 64.21; H 3.03; N 32.76.

3-(1H-Бензоимидазол-1-ил)-[1,2,4]триазино[5,6-*f*]-1,10-фенантролин (6) получают аналогично из 1.4 г (8 ммоль) соединения **5**. Продукт перекристаллизовывают из ДМФА и сушат в сушильном шкафу 24 ч при 60 °С. Выход 2.07 г (74%). Жёлто-зелёный кристаллический порошок. Т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3135, 3066, 1571, 1507, 1487, 1451, 1383, 1074, 745. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.71 (1H, д. д., *J* = 4.4, *J* = 1.9, H-10); 9.58 (1H, д. д., *J* = 4.4, *J* = 1.9, H-7); 9.3 (1H, д. д. д., *J* = 8.0, *J* = 1.9, *J* = 0.7, H-5); 8.84 (1H, д. д. д., *J* = 8.0, *J* = 1.9, *J* = 0.7, H-12); 8.56 (1H, с, H-2'); 7.97 (1H, д. д., *J* = 8.0, *J* = 4.4, H-11); 7.88 (1H, д. д., *J* = 8.0, *J* = 4.4, H-6); 7.79–7.77 (1H, м, H-4'); 7.73–7.68 (1H, м, H-7'); 7.40–7.37 (1H, м, H-6'); 7.32–7.30 (1H, м, H-5'). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 111.6 (C-7'); 120.5 (C-4'); 123.0 (C-6); 123.5 (C-5'); 123.7 (C-11); 125.1 (C-6'); 126.7 (C-4b); 127.9 (C-12a); 131.1 (C-5); 131.5 (C-12); 139.2 (C-7a'); 140.0 (C-12b); 142.1 (C-3a'); 144.9 (C-8a); 145.2 (C-8b); 146.3 (C-4a); 150.7 (C-7); 150.9 (C-10); 152.6 (CH-2'); 159.2 (C-3). Найдено, %: C 68.59; H 3.21; N 28.20. C₂₀H₁₁N₇. Вычислено, %: C 68.76; H 3.17; N 28.06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Sun, J. Chu, Y. Chen, F. Gao, L.-N. Ji, H. Chao, *J. Mol. Struct.*, **890**, 203 (2008).
2. G. R. Pabst, O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8825 (1998).
3. G. R. Pabst, O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron*, **55**, 8045 (1999).
4. П. П. Пурыгин, С. В. Паньков, *Журн. орган. химии*, **31**, 934 (1995).
5. A. V. Sokolov, A. V. Volgzhana, P. P. Purygin, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **E62**, 03208 (2006).

А. С. Бунев*, Е. В. Сухоносова^а, В. Е. Стацюк,
Г. И. Остапенко, П. П. Пурыгин^а

Институт химии и инженерной экологии
Тольяттинского государственного университета,
ул. Белорусская, 14, Тольятти 445667, Россия
e-mail: a.s.bunev@gmail.com

Поступило 26.10.2012

^а Самарский государственный университет,
ул. Академика Павлова, 1, Самара 443011, Россия
e-mail: puryginpp2002@mail.ru