

**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА  
1,8-ДИГИДРОПИРИДО[2,3,4-*gh*]ПЕРИМИДИН-7(6*H*)-ОНОВ**

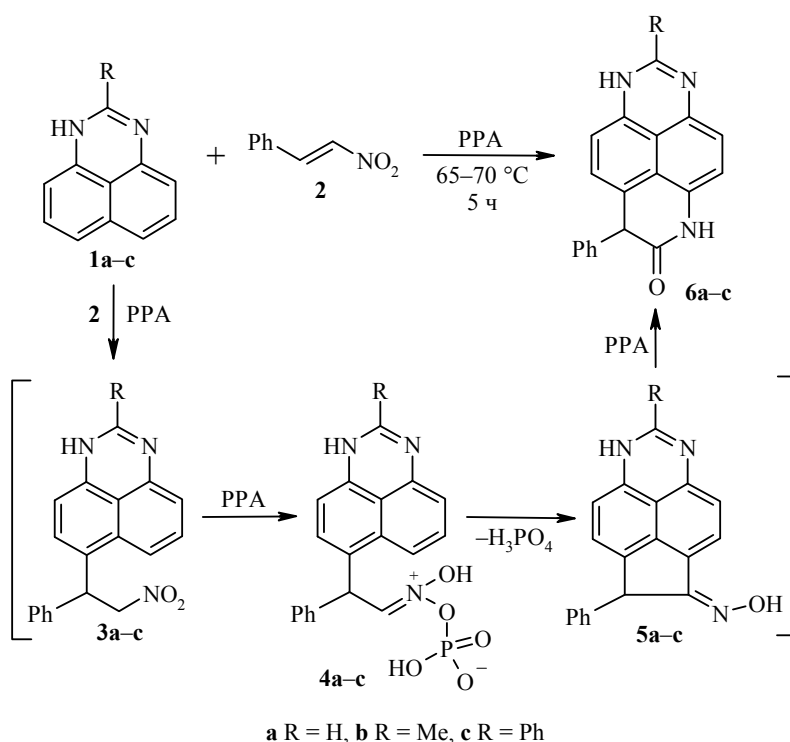
**Ключевые слова:** 1,8-дигидропиридо[2,3,4-*gh*]перимидин-7(6*H*)-оны,  $\beta$ -нитростирол, перимидины, полифосфорная кислота, 1,3,6-триазапирены, аминирование, *пери*-аннелирование.

Производными полиядерных ароматических и гетероароматических соединений, в том числе пирена и его гетероциклических аналогов, являются

многие органические люминофоры, красители. На основе 4,9-дiazипириенов найдены эффективные лекарственные препараты, например противоопухолевый препарат AG 311, люминесцентные интеркаляторы [1–3].

В настоящее время большинство азапириенов остаются недоступными. Это в первую очередь связано с отсутствием эффективных методов *peri*-аннелирования гетероциклических колец. В данной работе мы предлагаем метод *peri*-аннелирования *[ab]*пиридинового ядра к перимидинам, основанный на неизвестном ранее внутримолекулярном варианте недавно открытой нами реакции ацетиламидирования ароматических соединений нитроалканами в полифосфорной кислоте (ПФК, PPA) [4, 5].

Мы показали, что реакция перимидинов **1a–c** с 1.05-кратным молярным избытком β-нитростирола (**2**) в ПФК при 65–70 °С в течение 5 ч приводит к неизвестным ранее 8-фенил-1,8-дигидропиrido[2,3,4-*gh*]перимидин-7(6*H*)-онам **6a–c** с выходами 76–84%.



Механизм реакции, вероятно, включает образование из перимидинов **1a–c** и β-нитростирола (**2**) нитросоединений **3a–c**, которые, как отмечалось выше, вступают во внутримолекулярную реакцию ацетиламидирования ароматических соединений через стадию образования оксимов **5a–c** и перегруппировку Бекмана последних.

ИК спектры записаны на приборе Specord 75 IR в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в DMSO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт TMS. Элементный анализ проведён на СНN-анализаторе СНN-1 фирмы KOVO. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М фирмы Химлаборприбор. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли на пластинах Silufol UV-254 в EtOAc. Использована коммерчески доступная ПФК с 80% содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**8-Фенил-1,8-дигидропиридо[2,3,4-*gh*]перимидин-7(6*H*)-оны 6а–с** (общая методика). Смесь 1.00 ммоль перимидина **1а–с**, 0.157 г (1.05 ммоль)  $\beta$ -нитростирола (**2**) в 2–3 г 80% ПФК нагревают в течение 5 ч при 65–70 °С при интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь выливают в 30 мл H<sub>2</sub>O, нейтрализуют раствором аммиака. Выпавший осадок фильтруют, промывают H<sub>2</sub>O (3 × 50 мл) и EtOAc (3 × 50 мл). Остаток представляет собой практически чистое вещество, которое при необходимости перекристаллизовывают из EtOAc.

**8-Фенил-1,8-дигидропиридо[2,3,4-*gh*]перимидин-7(6*H*)-он (6а)**. Выход 0.251 г (84%). Т. пл. 242–245 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1602 (CONH), 1639 (CONH), 3180 (NH), 3420 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 4.98 (1H, с, 8-CH); 6.44–6.46 (2H, м, H-4,10); 7.03–7.30 (7H, м, H-5,9, H Ph); 7.37 (1H, с, H-2); 10.88 (1H, уш. с, NHCO); 11.08 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 49.4; 107.6; 107.7; 114.6; 115.0; 121.9; 124.7; 125.2; 126.2; 127.8 (2C); 128.1; 128.6 (2C); 131.3; 142.5; 147.9; 161.8; 168.3. Найдено, %: C 76.42; H 4.31; N 13.99. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O Вычислено, %: C 76.24; H 4.38; N 14.04.

**2-Метил-8-фенил-1,8-дигидропиридо[2,3,4-*gh*]перимидин-7(6*H*)-он (6б)**. Выход 0.260 г (83%). Т. пл. 298–301 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1608 (CONH), 1638 (CONH), 3350 (NH), 3410 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.04 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.97 (1H, с, 8-CH); 6.43–6.46 (2H, м, H-4,10); 7.03–7.32 (7H, м, H-5,9, H Ph); 10.82 (1H, уш. с, NHCO); 11.05 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 76.78; H 4.71; N 13.39. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O Вычислено, %: C 76.66; H 4.82; N 13.41.

**2,6-Дифенил-1,8-дигидропиридо[2,3,4-*gh*]перимидин-7(6*H*)-он (6с)**. Выход 0.285 г (76%). Т. пл. 255–258 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1598 (CONH), 1632 (CONH), 3220 (NH), 3420 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.98 (1H, с, 8-CH); 6.60–6.64 (2H, м, H-4,10); 7.10–7.50 (8H, м, H-5,9, H-3,4,5 2Ph); 8.05 (4H, д, *J* = 7.7, H-2,6 2Ph); 10.87 (1H, уш. с, NHCO); 11.06 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 80.15; H 4.53; N 11.14. C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O Вычислено, %: C 79.98; H 4.56; N 11.19.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (государственный контракт 16.740.11.0162) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. D. Varney, C. L. Palmer, J. G. Deal, S. Webber, K. M. Welsh, C. A. Bartlett, C. A. Morse, W. W. Smith, C. A. Janson, *J. Med. Chem.*, **38**, 1892 (1995).
2. S. Roknic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, *Chemotherapy*, **46**, 143 (2000).
3. H.-C. Becker, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5798 (1997).
4. A. V. Aksenov, N. A. Aksenov, O. N. Nadein, I. V. Aksenova, *Synlett*, 2628 (2010).
5. A. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, А. Е. Цысь, *XГС*, 1265 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1025 (2010).]

**А. В. Аксенов\*, Н. А. Аксенов, А. Б. Кумшаева,  
А. Н. Смирнов, С. Н. Овчаров**

Северо-Кавказский федеральный университет,  
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Поступило 20.03.2012