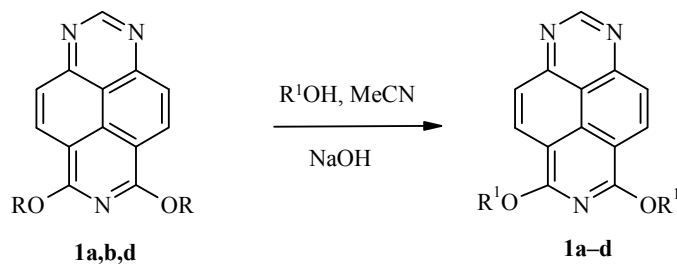


## ПЕРЕАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ 1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНА

**Ключевые слова:** 1,3,7-триазапирен, простые эфиры, нуклеофильное *исо*-замещение, переалкоксилирование.

Ранее мы сообщали, что 1,3,7-триазапирен весьма легко подвергается двойному  $S_NH$ -алкоксилированию первичными спиртами в системе  $ROH-H_2O-KOH-K_3Fe(CN)_6$ , образуя при комнатной температуре неизвестные ранее 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапирены (**1**) [1]. Эти соединения можно рассматривать как иминоэфиры, у которых связь  $C=N$  включена в гетероароматическое кольцо. Известно, что, как и сложные эфиры карбоновых кислот, эфиры иминокислот вступают в реакцию переэтерификации [2]. Целью настоящей работы стало изучение возможности протекания подобной реакции в случае соединений **1**, что в случае успеха позволило бы расширить методы синтеза простых эфиров данного гетероцикла.

Мы нашли, что 6,8-диметокси-1,3,7-триазапирен (**1a**) легко превращается при комнатной температуре в диэтокси- (**1b**, 77%) и дипропоксипроизводные (**1c**, 66%) при действии избытка этилата или пропилата натрия в соответствующем абсолютном спирте. Однако обратное превращение **1b** в **1a** в системе  $MeONa-MeOH$  в тех же условиях хотя и протекает (данные ТСХ), но не завершается даже в течение 48 ч. Причина этого – недостаточная растворимость субстрата **1b** в абсолютном метаноле. Использование в качестве соразтворителя ацетонитрила позволило провести эту реакцию в течение 4 ч. Как выяснилось далее, использование абсолютных растворителей не является необходимым; переалкоксилирование 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапиренов легко протекает при комнатной температуре в системе  $R^1OH-MeCN-NaOH$  (таблица).

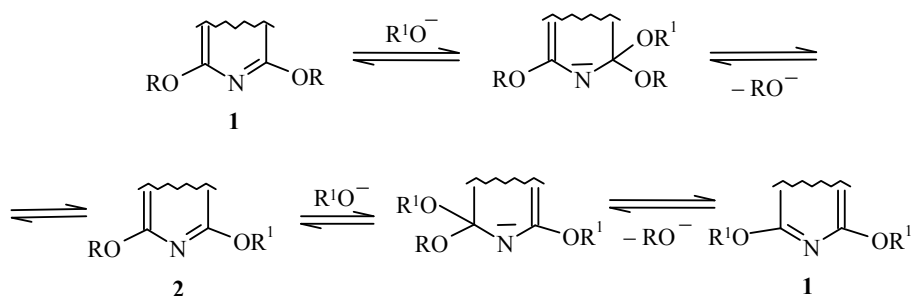


**Переалкоксилирование 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапиренов 1a,b,d  
в системе  $R^1OH-MeCN-NaOH$**

Исходное соединение	R	Время реакции, ч	Продукт реакции	$R^1$	Выход, %
<b>1a</b>	Me	2.5	<b>1b</b>	Et	85
<b>1a</b>	Me	1	<b>1c</b>	Pr	81
<b>1a</b>	Me	0.5	<b>1d</b>	Bu	85
<b>1b</b>	Et	4	<b>1a</b>	Me	95
<b>1d</b>	Bu	4	<b>1a</b>	Me	95

Так, 6,8-диэтокси-1,3,7-триазапирен (**1b**) получен из диметоксипроизводного **1a** с выходом 85%; обратное превращение протекает с выходом 95%. Действием бутилового спирта на 6,8-диметокси-1,3,7-триазапирен (**1a**) впервые синтезирован 6,8-дибутоксид-1,3,7-триазапирен (**1d**), который нам не удалось получить прямым алкоксилированием 1,3,7-триазапирена.

Несомненно, реакция протекает постадийно в соответствии с  $S_N^{ipso}$ -механизмом. Он включает в себя две последовательные стадии присоединения и отщепления алкоксид-анионов, присутствующих в системе в небольшой равновесной концентрации. В целом весь процесс пералкоксилирования является обратимым; равновесие смещается вправо за счет большого избытка реагента.



ТСХ позволяет фиксировать образование несимметрично замещенного интермедиата **2**: по хроматографической подвижности он занимает промежуточное положение между исходным соединением и продуктом реакции.

Нам неизвестны другие примеры взаимных превращений алкоксипроизводных в гетероароматическом ряду. Предложенный метод расширяет возможности синтеза простых алкилгетарилловых эфиров и может найти применение в ряду других  $\pi$ -дефицитных гетероциклов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на приборе Bruker-250 (250 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Контроль над протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системе петролейный эфир–этилацетат, 5 : 2.

1,3,7-Триазапирен получали по методике [3]. Записанные в одинаковых условиях спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений и образцов **1a–c**, полученных иным путем [1], оказались полностью идентичными.

**Общая методика.** Растворяют при нагревании 1 ммоль 6,8-диалкокси-1,3,7-триазапирена в 50 мл смеси соответствующего спирта и ацетонитрила (соотношение 1 : 1), раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 2.7 г (48 ммоль) КОН. Образовавшуюся суспензию интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение промежутка времени, указанного в таблице. Реакционную массу выливают в 250 мл холодной воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат.

**6,8-Дибутоксид-1,3,7-триазапирен (1d).** Жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 167–168 °С (из толуола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.06 (6H, т,  $^3J = 7.5$ , 6- и 8- $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ); 1.62 (4H, м, 6- и 8- $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ); 1.93 (4H, м, 6- и 8- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.65 (4H, т,  $^3J = 6.5$ , 6- и 8- $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ); 7.76, 8.57 (4H, два д, АВ-система,  $^3J = 9.3$ , H-4,10,5,9); 9.52 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 72.00; Н 6.77; N 11.93.  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 72.18; Н 6.63; N 12.03.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немькина, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 636 (2010)].
2. D. G. Neilson, in: *The Chemistry of Amidines and Imidates*, S. Patai (Ed.), Wiley, New York, 1975, p. 385.
3. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).

**И. В. Боровлев\***, **О. П. Демидов**, **Н. А. Сайгакова**

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

*Поступило 14.04.2011*

ХГС. – 2011. – № 5. – С. 792

---