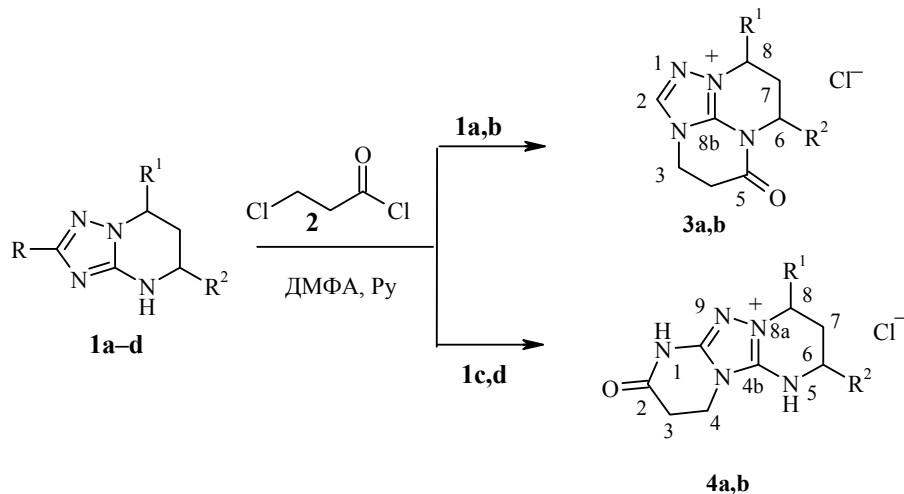


**НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ
1,2а,5а,8а-ТЕТРААЗААЦЕНАФИЛЕНОВ
И 1,4а,5,9,8а-ПЕНТААЗАФЛУОРЕНОВ**

Ключевые слова: [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин, хлорангидрид 3-хлорпропионовой кислоты, гетероциклизация, одnoreакторный синтез.

Частично гидрированные [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины являются полифункциональными соединениями и способны легко реагировать с электрофильными реагентами [1–3]. В настоящей работе, используя это свойство, мы предлагаем одnoreакторные методы синтеза хлоридов 5-оксо-4,5,7,8-тетрагидро-3Н,6Н-1,2а,5а-триаза-8а-азониааценафтилена **3а,б** и 2-оксо-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-1,4а,5,9-тетрааза-8а-азониафлуорена **4а,б** на основе реакции легкодоступных 4,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **1а–д** [1, 2] с хлорангидридом 3-хлорпропионовой кислоты (**2**).



1 а, б R = H, **с, д** R = NH₂; **1а,с, 3а, 4а**, R¹ = Ph, **1б, 3б** R¹ = 4-ClC₆H₄,
1д, 4б R¹ = 4-MeOC₆H₄; **1а,б,д, 3а,б, 4б** R² = Ph, **1с, 4а** R² = Me

Состав и строение соединений **3** и **4** подтверждены элементным анализом и спектральными данными, включая NOESY спектр соединения **3a** (корреляция протонов Н-2 и NCH₂) и спектры ¹H–¹³C НМВС соединений **3b**, **4a** (корреляция протонов группы NCH₂ с ядрами обоих атомов углерода триазольного цикла), а также РСА соединения **4a** (кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных, депонент CCDC 811047), подробное описание структуры будет опубликовано отдельно.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц соответственно) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ) получены на спектрометре Finnigan MAT Incos 50 с прямым вводом образца в ионный источник излучения с энергией ионизации 70 эВ. Элементный анализ проводился на анализаторе Perkin–Elmer 2400.

Хлорид 5-оксо-6,8-дифенил-4,5,7,8-тетрагидро-3Н,6Н-1,2а,5а-триаза-8а-азониаценафтилена (3a). К смеси 0.83 г (3.0 ммоль) амина **1a**, 5 мл безводного ДМФА и 0.26 г (3.3 ммоль) пиридина при перемешивании прибавляют по каплям раствор 0.41 г (3.3 ммоль) хлорангирида **2** в 2 мл ацетонитрила, перемешивают 20 мин при комнатной температуре, затем 6 ч при 80–90 °С. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и высушивают. Выход 0.68 г (62%), т. пл. 212–213 °С (из MeOH). Спектр ЯМР ¹H, δ м. д.: 2.65–2.85 (2H, м, Н-7); 3.09 (2H, м, Н-4); 4.52 (1H, м, Н-3); 4.65 (1H, м, Н-3); 5.39 (1H, м, Н-6); 5.63 (1H, м, Н-8); 7.13–7.36 (10H, м, 2C₆H₅); 8.99 (1H, с, Н-2). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 331 [M – Cl]⁺ (4), 330 [M – HCl]⁺ (17), 275 (31), 197 (24), 193 (16), 171 (100), 115 (24), 104 (77). Найдено, %: С 65.15; Н 5.40; N 14.94. C₂₀H₁₉ClN₄O. Вычислено, %: С 65.48; Н 5.22; N 15.27.

Хлорид 5-оксо-6-фенил-8-(4-хлорфенил)-4,5,7,8-тетрагидро-3Н,6Н-1,2а,5а-триаза-8а-азониаценафтилена (3b) получают аналогично соединению **3a** из амина **1b** и хлорангирида **2**. Выход 0.78 г (65%), т. пл. 229–231 °С (из MeOH). Спектр ЯМР ¹H, δ м. д.: 2.73–2.78 (1H, м, Н-7); 2.84–2.88 (1H, м, Н-7); 3.16 (2H, м, Н-4); 4.57 (1H, м, Н-3); 4.70 (1H, м, Н-3); 5.45 (1H, м, Н-6); 5.74 (1H, м, Н-8); 7.13–7.37 (9H, м, Ar); 9.13 (1H, с, Н-2). Спектр ЯМР ¹³C, δ м. д.: 29.47 C(4), 37.41 C(7), 39.68 C(3), 54.24 C(6), 57.47 C(8), 125.61, 126.91, 127.83, 127.89, 128.86, 132.67, 134.46, 137.84, 140.29 C(2), 146.22 C(8b), 164.30 C(5). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 365 [M – Cl]⁺ (7), 364 [M – HCl]⁺ (19), 309 (27), 197 (17), 171 (67), 138 (34), 104 (33). Найдено, %: С 60.01; Н 4.39; N 14.25. C₂₀H₁₈Cl₂N₄O. Вычислено, %: С 59.86; Н 4.52; N 13.96.

Хлорид 6-метил-2-оксо-8-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-1,4а,5,9-тетрааза-8а-азониафлуорена (4a) получают аналогично соединению **3a** из амина **1c** и хлорангирида **2**. Выход 0.62 г (65%), т. пл. 289–290 °С (из MeOH). Спектр ЯМР ¹H, δ м. д. (*J*, Гц): 1.33 (3H, д, *J* = 6.3, CH₃); 1.88 (1H, м, Н-7); 2.42 (1H, м, Н-7); 2.83 (2H, м, Н-3); 3.84 (1H, м, Н-6); 4.24 (1H, м, Н-4); 4.43 (1H, м, Н-4); 5.25 (1H, д, д, *J* = 4.8, *J* = 11.0, Н-8); 7.33–7.40 (5H, м, C₆H₅); 10.40 (1H, с, NH); 11.71 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ м. д.: 19.40 (CH₃); 28.80 C(3); 38.12 C(4); 38.68 C(7); 46.10 C(6); 58.82 C(8); 127.26, 128.31, 128.47, 137.59, 144.27 (C-9a); 146.05 (C-4b); 166.53 (C-2). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 284 [M – Cl]⁺ (7), 283 [M – HCl]⁺ (58), 269 (13), 268 (100), 179 (23). Найдено, %: С 56.48; Н 5.78; N 21.62. C₁₅H₁₈ClN₅O. Вычислено, %: С 56.34; Н 5.67; N 21.90.

Хлорид 8-(4-метоксифенил)-2-оксо-6-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-1,4а,5,9-тетрааза-8а-азониафлуорена (4b) получают аналогично соединению **3a** из амина **1d** и хлорангирида **2**. Выход 0.73 г (59%), т. пл. 292–294 °С (из MeOH). Спектр ЯМР ¹H, δ м. д. (*J*, Гц): 2.30 (1H, м, Н-7); 2.55 (1H, м, Н-7); 2.83 (2H, м, Н-3); 3.74 (3H, с, CH₃O); 4.16 (1H, м, Н-4); 4.32 (1H, м, Н-4); 4.95 (1H, м, Н-

6); 5.36 (1H, д, д, $J = 3.7$, $J = 10.3$, H-8); 6.92 (2H, д, $J = 8.5$, Ar); 7.19 (2H, д, $J = 8.5$, Ar); 7.40–7.54 (5H, м, C₆H₅); 9.95 (1H, уш. с, NH); 11.80 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.90, 37.96, 54.03, 55.27, 58.86, 113.97, 127.14, 128.51, 128.74, 128.77, 129.28, 139.10, 144.45, 146.48, 159.46, 166.62. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376 [M – Cl]⁺ (3), 375 [M – HCl]⁺ (8), 315 (26), 272 (18), 240 (100), 134 (90), 119 (14). Найдено, %: С 61.51; Н 5.22; N 16.73. C₂₁H₂₂ClN₅O₂. Вычислено, %: С 61.24; Н 5.38; N 17.00.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (Государственный контракт № П1297).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. М. Десенко, О. В. Шишкин, В. Д. Орлов, В. В. Липсон, С. В. Линдеман, Ю. Т. Стручков, ХГС, 981 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 851 (1994)].
2. В. М. Чернышев, А. Н. Соколов, Д. А. Хорошкин, В. А. Таранушич, *ЖОрХ*, **44**, 724 (2008).
3. V. M. Chernyshev, D. A. Khoroshkin, A. N. Sokolov, E. S. Gladkov, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, S. M. Desenko, V. A. Taranushich, *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 1419 (2008).

**А. Н. Соколов, М. С. Мищенко, Е. С. Гладков^а,
В. М. Чернышева^{а*}**

*Южно-Российский государственный
технический университет,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск 346428, Россия
e-mail: chern13@yandex.ru*

Поступило 28.01.2011

^аГНУ НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
ул. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина