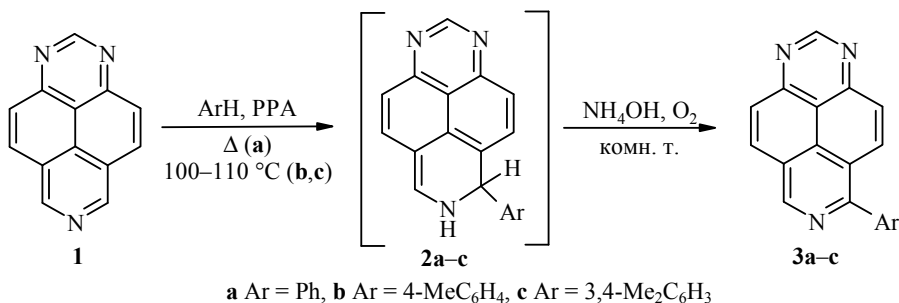


1,3,7-ТРИАЗАПИРЕН: ПЕРВЫЙ СЛУЧАЙ ГЕТАРИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Ключевые слова: полифосфорная кислота, 1,3,7-триазапирен, гетарилирование, нуклеофильное замещение водорода.

Реакции гетероароматических катионов с нейтральными ароматическими соединениями являются важным методом введения гетероциклических заместителей в молекулы органических соединений. В зависимости от выбора субстрата подобные процессы называют электрофильным гетарилированием аренов или нуклеофильным арилированием гетаренов; они хорошо известны для многих азинов [1–5]. Обычно азагетероциклы активируют *N*-ацилированием, *N*-протонированием или *N*-алкилированием, а в качестве ароматической составляющей используют π -избыточные арены или гетарены (фенолы, ариламины, их *O*- и *N*-алкилпроизводные, пиррол, индол и т. п.). Этот процесс находит применение и для построения новых гетеросистем [6, 7].

Продолжая изучение реакций нуклеофильного замещения водорода в ряду 1,3,7-триазапиренов [8–11], мы обнаружили необычную для азинов реакцию их арилирования бензолом и его гомологами. Реакция протекает в среде полифосфорной кислоты (ПФК, PPA) с 86% содержанием P_2O_5 [12]. Взаимодействие 1,3,7-триазапирена (**1**) с большим избытком бензола протекает при температуре кипения последнего, в случае толуола или *o*-ксилола – при 100–110 °С. Процесс сопровождается появлением глубокого красного окрашивания, характерного для дигидротриазапиреновой структуры. Однако выделить промежуточные продукты нуклеофильного присоединения аренов – σ -аддукты **2a–c** – нам не удалось, поскольку при подщелачивании они подвергаются окислительной дегидроароматизации под действием кислорода воздуха с образованием 6-фенил- (**3a**), 6-*n*-толил- (**3b**) и 6-(3,4-диметилфенил)-1,3,7-триазапирена (**3c**) соответственно.



Взаимодействие 1,3,7-триазапирена с толуолом и *o*-ксилолом протекает и при температуре 70–75 °С, однако продолжительность реакции увеличивается, а выходы продуктов **3b,c** уменьшаются. Повышение температуры реакции выше 110 °С в случае ксилола увеличивает количество смолистых веществ и также уменьшает выход продукта **3c**.

На наш взгляд, 1,3,7-триазапирен отличается от моноциклических триазинов гораздо более обширной периферической π -системой, что делает возможным его двойное или даже тройное *N*-протонирование (или *N*-фосфорилирование). Естественно, образующийся ди- или трикатион обладает повышенной электрофильностью, чем и объясняется, на наш взгляд, сама возможность и сравнительная лёгкость протекания данной реакции. Ранее нами была показана возможность арилирования 1,3,7-триазапирена π -избыточными аренами в концентрированной соляной кислоте [13]. Найденный метод имеет ограничения – реакция протекает лишь с активированными аренами.

Как и ожидалось, хлорбензол и нитробензол не вступают в среде ПФК в данное превращение, что подтверждает электрофильный характер реакции гетарилирования аренов 1,3,7-триазапиреном в безводной кислоте. Нам неизвестны другие примеры гетарилирования бензола и его гомологов. Таким образом, электрофильность 1,3,7-триазапирена в ПФК сравнима с электрофильностью формилирующих и ацилирующих агентов; исследование этой реакции будет продолжено.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker DPX-250 (250 МГц), используя остаточные протонные сигналы растворителя (в CDCl_3 δ 7.26 м. д., в DMCO-d_6 δ 2.50 м. д.) в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры зарегистрированы на приборе МХ-1321А (ЭУ, 70 эВ). Температуры плавления определены на приборе ПТП-1, элементный анализ выполнен на приборе СНН-1. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли на пластинах Silufol UV-254, элюент – этилацетат.

ПФК [12] и 1,3,7-триазапирен (**1**) [14] получены по указанным методикам.

Синтез 6-арил-1,3,7-триазапиренов 3a–c (общая методика). Смесь 0.1025 г (0.5 ммоль) 1,3,7-триазапирена (**1**), 3 г ПФК (86% P_2O_5) и 2 мл толуола или *o*-ксилола перемешивают при 100–110 °С в течение 12 или 7 ч соответственно. В реакции с 2 мл бензола смесь выдерживают при температуре кипения последнего без перемешивания в течение 20 ч. Далее реакционную смесь выливают при интенсивном перемешивании в 30 мл холодной воды, подщелачивают аммиаком до $\text{pH} \sim 11$ –12 и продолжают перемешивание до исчезновения красной окраски раствора (0.5–1 ч). Продукт экстрагируют толуолом (3×10 мл), растворитель отгоняют при пониженном давлении.

6-Фенил-1,3,7-триазапирен (3a). Выход 0.119 г (85%). Светло-коричневые кристаллы, т. пл. 185–186 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.64–7.72 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.91 (2H, уш. д, *J* = 8.0, H-2,6 Ph); 8.29 (1H, д, *J* = 9.5, H-10); 8.33 (1H, д, *J* = 9.1, H-4); 8.75 (1H, д, *J* = 9.5, H-9); 8.91 (1H, д, *J* = 9.1, H-5); 9.86 (1H, с, H-8); 9.89 (1H, с, H-2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 281 [M] $^+$ (80), 280 [M-H] $^+$ (100), 252 (6), 140 (10). Найдено, %: С 81.06; Н 3.98; N 14.89. $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Вычислено, %: С 81.12; Н 3.94; N 14.94.

6-(*n*-Толил)-1,3,7-триазапирен (3b). Выход 0.112 г (76%). Светло-коричневые кристаллы, т. пл. 204–205 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.23 (3H, с, CH_3); 7.17 (2H, д, *J* = 7.8, H-3',5' Ar); 7.49 (2H, д, *J* = 7.8, H-2',6' Ar); 7.95 (1H, д, *J* = 9.5, H-10); 7.99 (1H, д, *J* = 9.3, H-4); 8.34 (1H, д, *J* = 9.3, H-5); 8.51 (1H, д, *J* = 9.5, H-9); 9.42 (1H, с, H-8); 9.58 (1H, с, H-2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 295 [M] $^+$

(73), 294 [M-H]⁺ (100), 280 [M-Me]⁺ (40), 147 (10). Найдено, %: С 81.49; Н 4.31; N 14.27. C₂₀H₁₃N₃. Вычислено, %: С 81.34; Н 4.44; N 14.23.

6-(3,4-Диметилфенил)-1,3,7-триазапирен (3с). Выход 0.081 г (53%). Светло-коричневые кристаллы, т. пл. 214–215 °С (EtOAc). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.39 (3H, с, 4'-CH₃); 2.40 (3H, с, 3'-CH₃); 7.44 (1H, д, J = 7.8, H-5' Ar); 7.62 (1H, д, J = 7.8, H-6' Ar); 7.70 (1H, с, H-2' Ar); 8.29 (1H, д, J = 9.5, H-10); 8.31 (1H, д, J = 9.0, H-4); 8.78 (1H, д, J = 9.5, H-9); 8.91 (1H, д, J = 9.0, H-5); 9.85 (1H, с, H-8); 9.87 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 309 [M]⁺ (84), 308 [M-H]⁺ (100), 294 [M-Me]⁺ (63), 147 (13). Найдено, %: С 81.64; Н 4.73; N 13.40. C₂₁H₁₅N₃. Вычислено, %: С 81.53; Н 4.89; N 13.58.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания высшим учебным заведениям на 2013 год (регистрационный № 3.8584.2013)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985, с. 257.
2. O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. van der Plas, *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*, Academic Press, San Diego, 1994, p. 127.
3. O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. van der Plas, *Tetrahedron*, **44**, 1 (1988).
4. S. Skonieczny, *Heterocycles*, **6**, 987 (1977).
5. J. Chiron, J.-P. Galy, *Synthesis*, 313 (2004).
6. О. Н. Чупахин, Д. Г. Береснев, *Успехи химии*, **71**, 803 (2002).
7. A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Elsevier, New York, 2007, vol. 93, p. 57.
8. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 636 (2010).]
9. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, Н. А. Сайгакова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1755 (2011).
10. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, Н. В. Демидова, С. В. Писаренко, *ХГС*, 142 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 114 (2011).]
11. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Saigakova, S. V. Pisarenko, O. A. Nemykina, *J. Heterocycl. Chem.*, **48**, 1206 (2011).
12. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 794 (2002).
13. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, Н. А. Сайгакова, *ХГС*, 662 (2013).
14. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).

И. В. Боровлев^{1*}, О. П. Демидов¹, И. И. Боровлев¹, Н. А. Сайгакова¹

¹ *Институт живых систем
Северо-Кавказского федерального университета,
ул. Дзержинского, 120, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-gcs@stavsru.*

Поступило 18.03.2013

ХГС. – 2013. – №. 6. – С. 1018