

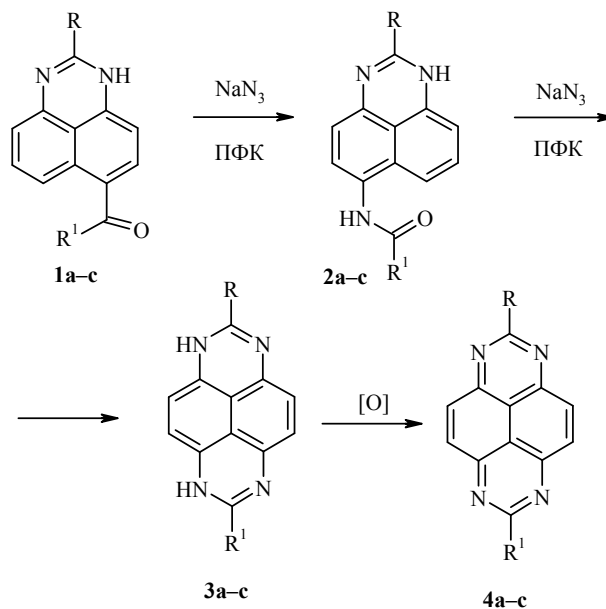
## ОРИГИНАЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ

**Ключевые слова:** азид натрия, перимидины, ПФК, 1,3,6,8-тетраазапирены, аминирование, *peri*-аннелирование, реакция Шмидта.

Ранее были разработаны методы синтеза 1,3,6,8-тетраазапирена, осно-ванный на реакции 1,4,5,8-тетрааминонафталина с муравьиной кислотой [1], и 2,7-диметил-1,3,6,8-тетраазапирена, основанный на реакции 2-метил-6,7-диаминоперимидина с уксусным ангидридом [2]. Методы включают использование малодоступных исходных соединений и не являются универсальными. В настоящей работе мы предлагаем метод синтеза таких соединений из доступных кетонов перимидинового ряда **1a–c**. Оказалось, что реакция 1 ммоль кетонов **1a–c** и 0.26 г (4 ммоль)  $\text{NaN}_3$  в 2–3 г ПФК\* при 70–80 °С в течение 1 ч и затем при 100–110 °С в течение 4 ч (контроль ТСХ) приводит к 1,3,6,8-тетраазапиренам **4a–c** с выходами 31–44%.

Реакция включает промежуточное образование амидов **2a–c**, аминирование которых азидом натрия в ПФК, как раньше было описано для *peri*-мидинов [4, 5], приводит к дигидропроизводным **3a–c**, в ходе выделения окисляющимся кислородом воздуха до тетраазапиренов **4a–c**.

\* Использовалась ПФК с 87% содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ , полученная по методике [3].



1–4 a R = R<sup>1</sup> = Me, b R = R<sup>1</sup> = Ph, c R = Ph, R<sup>1</sup> = Me

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуально-стью синтезированных соединений осуществлялся на пластинках Silufol UV-254, система растворителей этилацетат–спирт, 1 : 1.

Реакционную смесь обрабатывают 50 мл воды, подщелачивают раствором ам-миака до pH 8–9. Выпавший осадок отфильтровывают. Маточный раствор экстра-гируют бутанолом (3 × 50 мл). Растворитель упаривают, остаток объединяют с осадком. Полученные соединения очищают перекристаллизацией.

**2,7-Диметил-1,3,6,8-тетраазапирен (4a).** Выход 0.084 г (36%). Т. пл. >300 °С (из бутанола) (т. пл. >300 °С [2]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.12 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ); 8.62 (4H, с, H-4,5,9,10). Найдено, %: С 71. 94; Н 4.23; N 23.83.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ . Вычислено, %: С 71.78; Н 4.30; N 23.92.

**2,7-Дифенил-1,3,6,8-тетраазапирен (4b).** Выход 0.111 г (31%). Т. пл. >300 °С (из бутанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.55 (6H, м, H-3,4,5 Ph); 8.58 (4H, с, H-4,5,9,10); 8.62 (4H, м, H-2,6 Ph). Найдено, %: С 80.54;

H 3.88; N 15.58. C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 80.43; H 3.94; N 15.63.

**2-Метил-7-фенил-1,3,6,8-тетразапирен (4с).** Выход 0.13 г (44%). Т. пл. >300 °С (из бутанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.89 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.49 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.40 (2H, д, J = 9.4, H-5,9); 8.49 (2H, д, J = 9.4, H-4,10); 8.89 (2H, м, H-2,6 Ph). Найдено, %: C 77.12; H 4.02; N 18.86. C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 77.01; H 4.08; N 18.91.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. Dimrot, H. Roos, *Ann. Chem.*, **456**, 177 (1927).
2. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, И. В. Комиссаров, И. Т. Филиппов, И. В. Боровлев, *Хим.-фарм. журн.*, № 7, 34 (1976).
3. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
4. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, *ХГС*, 1091 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 871 (2009)].
5. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. И. Левина, *ХГС*, 591 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 468 (2010)].

**А. В. Аксенов,\* А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов,  
И. В. Аксенова**

*Ставропольский государственный университет,  
Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: k-biochem-org@stavsu.ru*

*Поступило 03.06.2010*

ХГС. – 2010. – № 9. – С. 1418