

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

S_NH -АРИЛИРОВАНИЕ 1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КИСЛОТЫ

Реакцией 1,3,7-триазапиренов с π -донорными аренами в концентрированной соляной кислоте получены соответствующие 6-арил-1,3,7-триазапирены. Обнаружен пример двойного арилирования 1,3,7-триазапирена.

Ключевые слова: 1,3,7-триазапирены, гетарилирование, нуклеофильное замещение водорода.

Ранее мы показали, что из-за особого способа сочленения карбо- и гетероколец в молекуле 1,3,7-триазапирен проявляет особые свойства. К числу таковых следует отнести необычную лёгкость реакций окислительного нуклеофильного замещения водорода [1], таких как гидроксילирование [2], алкоксилирование [3], аминирование [2] и алкиламинирование [4], а также склонность к тандемным S_NH-S_NH -превращениям [3, 5–7]. Ещё одной особенностью 1,3,7-триазапиренов является тот факт, что все эти превращения выполняются в водной среде.

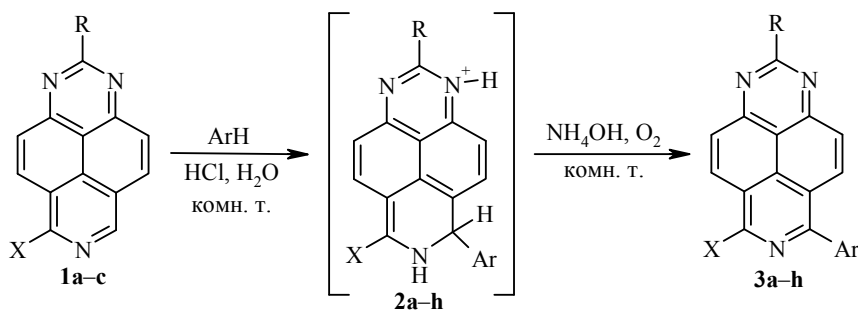
Цель настоящей работы – изучить поведение данной гетеросистемы по отношению к π -донорным ароматическим субстратам. Подобные процессы называют электрофильным гетарилированием аренов, или нуклеофильным арилированием гетаренов; они хорошо известны для многих азинов [8–11]. Обычно азагетероциклы активируют N -протонированием, N -алкилированием или N -ацилированием, а сами реакции проводят в апротонных растворителях или без растворителей, но в отсутствие воды.

Мы же обнаружили, что и реакцию гетарилирования 1,3,7-триазапиренами можно проводить в водном растворе кислоты. Так, уже при комнатной температуре реакции 1,3,7-триазапирена (**1a**), 2-метил-1,3,7-триазапирена (**1b**) и 6-амино-1,3,7-триазапирена (**1c**) в концентрированной соляной кислоте легко протекают с такими π -донорными субстратами, как фенол, анизол, фенол, анилин и пиррол, образуя ярко-красные σ^H -аддукты **2a–h**. Вследствие неустойчивости выделить эти соединения нам не удалось: при подщелачивании реакционной смеси они легко окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих 6-арил-1,3,7-триазапиренов **3a–h** (таблица). С учётом ацидофобности пиррола реакцию с ним проводили в 0.1 М растворе HCl. Она протекает весьма легко и быстро с образованием 6-(пиррол-2-ил)-1,3,7-триазапирена (**3h**).

По сравнению с моноциклическими триазидами 1,3,7-триазапирены обладают гораздо более обширной периферической π -системой, что делает возможным их двойное протонирование. Естественно, образующийся дикатион обладает повышенной электрофильностью, чем и объясняется, на наш взгляд, лёгкость протекания данной реакции.

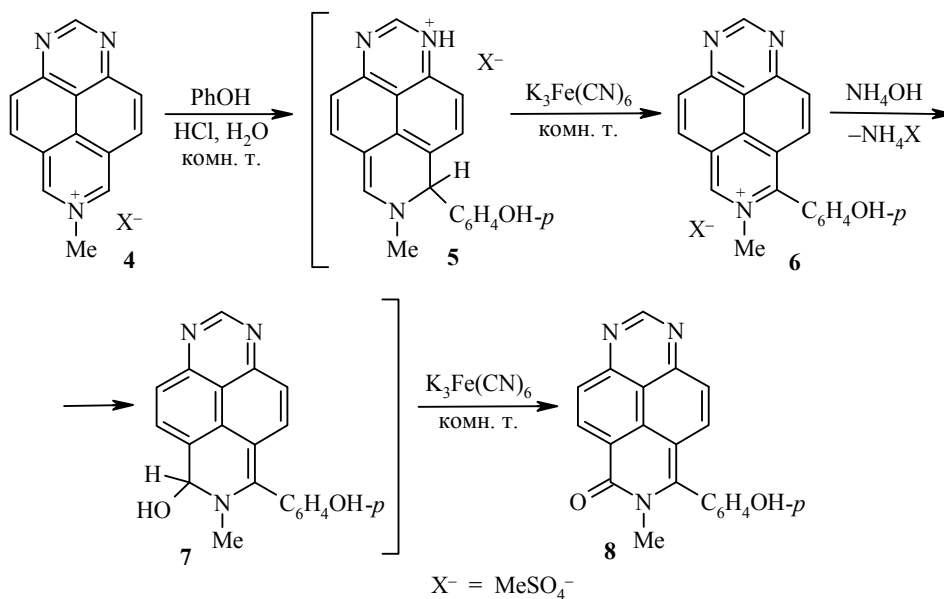
Конкурирующий процесс – ковалентная гидратация, – также протекающий в этих условиях, становится необратимым и результативным лишь в присутствии одноэлектронного окислителя $K_3Fe(CN)_6$ [2].

Арилирование 1,3,7-триазапиренов 1а-с



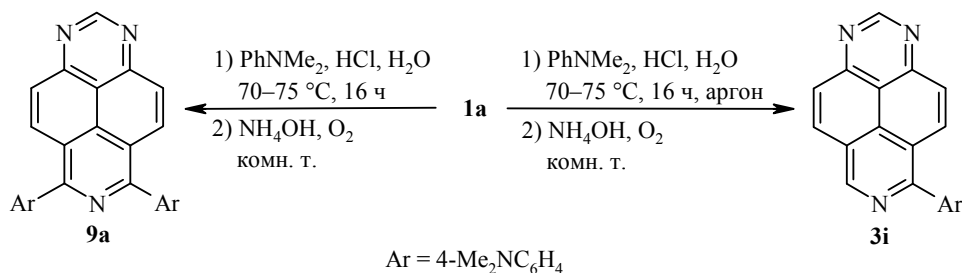
Исходное соединение	Продукт	Заместители			Время реакции, ч	Выход, %
		R	X	Ar		
1a	3a	H	H	4-HOC ₆ H ₄	2	84
1a	3b	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	1	96
1b	3c	Me	H	4-MeOC ₆ H ₄	2	68
1a	3d	H	H	4-EtOC ₆ H ₄	4	79
1b	3e	Me	H	4-EtOC ₆ H ₄	9	62
1a	3f	H	H	4-H ₂ NC ₆ H ₄	4	93
1c	3g	H	NH ₂	4-HOC ₆ H ₄	1	72
1a	3h	H	H	Пиррол-2-ил	0.2	88

Мы нашли далее, что соль метилсульфат 7-метил-1,3,7-триазапирения (4) также вступает в реакцию с фенолом в концентрированной HCl. Однако образующийся при этом σ^H -аддукт 5 после подщелачивания окисляется кислородом воздуха весьма медленно. Его дегидроароматизацию на заключительном этапе мы проводили действием системы NH₄OH-K₃Fe(CN)₆. Несколько неожиданно продуктом реакции в этом случае оказался 8-(4-гидроксифенил)-7-метил-6-оксо-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен (8). Это означает, что, помимо ароматизации σ^H -интермедиата с образованием катиона 6, в этих условиях происходит окислительное гидроксילирование последнего через промежуточное псевдооснование 7 (ср. с [12]).



Отметим, что в нейтральной среде соль **4** не реагирует с фенолом, что косвенно подтверждает необходимость двойного протонирования при взаимодействии триазапиренов **1a–c** с ароматическими соединениями.

В отличие от других π -донорных аренов взаимодействие 1,3,7-триазапирена (**1a**) с *N,N*-диметиланилином в концентрированной HCl при комнатной температуре практически не происходит, а длительное перемешивание при 70–75 °C приводит сразу к продукту двойного нуклеофильного арилирования гетероцикла – 6,8-бис(4-диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирену (**9a**).

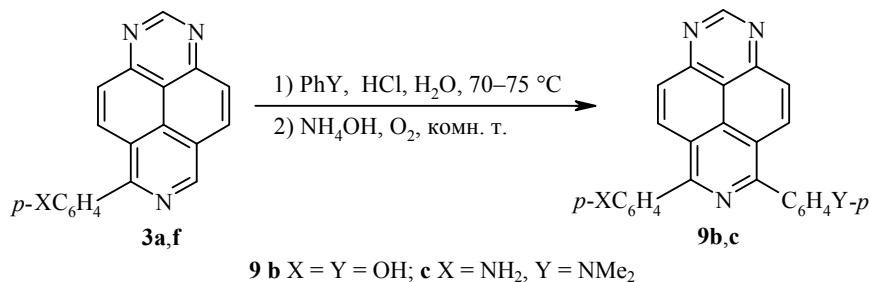


Возможность образования соединения **9a** в результате двойного нуклеофильного присоединения *N,N*-диметиланилина (A_N-A_N) с последующей окислительной ароматизацией тетрагидропроизводного представляется маловероятной. Во всяком случае, добавление *N,N*-диметиланилина в реакционную смесь, уже содержащую σ^H -аддукт **2a**, с последующим перемешиванием при 70–75 °C в течение 5 ч не привело к образованию несимметричного диарилпроизводного: выделен лишь 6-(4-гидроксифенил)-1,3,7-триазапирен (**3a**).

Мы предположили, что процесс протекает как две последовательные стадии нуклеофильного присоединения – дегидроароматизации при участии кислорода воздуха в качестве окислителя в ходе ароматизации первичного σ^H -аддукта типа **2**. Действительно, исключив кислород, т. е. проведя реакцию 1,3,7-триазапирена (**1a**) с *N,N*-диметиланилином в тех же условиях, но в анаэробной среде, мы получили 6-(4-диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирен (**3i**) в качестве единственного продукта реакции.

Однако попытки получить продукты двойного арилирования в однореакторном режиме при взаимодействии 1,3,7-триазапирена (**1a**) с фенолом или анилином при повышении температуры до 70–75 °C и увеличении продолжительности реакции успехом не увенчались: образуются только продукты монозамещения **3a,f**.

Продукты двойного арилирования 1,3,7-триазапирена удалось получить при повторном взаимодействии соединений **3a,f** соответственно с фенолом и *N,N*-диметиланилином при 70–75 °C. При этом образуются симметричный 6,8-бис(4-гидроксифенил)-1,3,7-триазапирен (**9b**) и несимметрично замещенный 6-(4-аминофенил)-8-(4-диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирен (**9c**).



Ранее прямое нуклеофильное диалкиламиноарилрование наблюдалось при действии на акридин диалкиланилинов и ацилхлоридов при 50–100 °С в апротонных растворителях [13].

Таким образом, впервые выполнено катализируемое кислотой нуклеофильное арирование 1,3,7-триазапиренов в водной среде. Обнаружен пример двойного S_NH -арилрования в ряду гетероциклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H записаны на приборе Bruker DPX-250 (250 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя (7.26 м. д. для $CDCl_3$, 2.49 м. д. для $DMCO-d_6$). Масс-спектры зарегистрированы на приборе MX-1321A (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе CHN-1. Температуры плавления определены на приборе ПТП-1. Контроль за протеканием реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

1,3,7-Триазапирен (**1a**) [14], 2-метил-1,3,7-триазапирен (**1b**) [14], и 6-амино-1,3,7-триазапирен (**1c**) [2] синтезированы по указанным методикам.

Арирование 1,3,7-триазапиренов 1a–с (общая методика). Смесь 0.5 ммоль 1,3,7-триазапирена **1a–с** и 2 ммоль соответствующего ароматического (гетероароматического) соединения в 15 мл конц. HCl (для синтеза соединения **3h** используют 15 мл 0.1 М HCl) перемешивают при комнатной температуре в течение времени, указанного в таблице. Затем реакционную смесь подщелачивают водным раствором аммиака до pH 9–10, добавляют 20 мл EtOH и интенсивно перемешивают при комнатной температуре до исчезновения малиновой окраски раствора. После упаривания растворителя в вакууме остаток обрабатывают 20 мл H_2O , осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выходы соединений **3a–h** представлены в таблице.

6-(4-Гидроксифенил)-1,3,7-триазапирен (3a). Жёлтые кристаллы, т. пл. >300 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 7.09 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5'); 7.78 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6'); 8.25 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.28 (1H, д, $J = 9.2$, H-4); 8.64 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.81 (1H, д, $J = 9.2$, H-5); 9.69 (1H, с, H-8); 9.86 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.06 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5'); 7.78 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6'); 8.25 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.26 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.80 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.87 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.82 (1H, с, H-8); 10.01 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 76.69; H 3.86; N 14.08. $C_{19}H_{11}N_3O$. Вычислено, %: C 76.76; H 3.73; N 14.13.

6-(4-Метоксифенил)-1,3,7-триазапирен (3b). Золотистые кристаллы, т. пл. 227–228 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.93 (3H, с, OCH_3); 7.25 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5'); 7.89 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6'); 8.28 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.30 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.79 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.89 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.85 (1H, с, H-8); 9.86 (1H, с, H-2). Масс-спектр*, m/z ($I_{отн}$, %): 311 $[M]^+$ (93), 310 $[M-H]^+$ (100), 295 $[M+H-Me]^+$ (11), 280 $[M-MeO]^+$ (23), 267 (40). Найдено, %: C 77.07; H 4.30; N 13.42. $C_{20}H_{13}N_3O$. Вычислено, %: C 77.16; H 4.21; N 13.50.

2-Метил-6-(4-метоксифенил)-1,3,7-триазапирен (3c). Светло-коричневые кристаллы, т. пл. 236–237 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.03 (3H, с, $2-CH_3$); 3.91 (3H, с, OCH_3); 7.24 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5'); 7.87 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6'); 8.16 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.18 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.70 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.79 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.76 (1H, с, H-8). Найдено, %: C 77.47; H 4.51; N 13.03. $C_{21}H_{15}N_3O$. Вычислено, %: C 77.52; H 4.65; N 12.91.

6-(4-Этоксифенил)-1,3,7-триазапирен (3d). Светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 206–207 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 4.17 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 7.14 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5'); 7.84 (2H, д, $J = 8.8$,

* Здесь и далее пики интенсивностью менее 10% не указаны.

H-2',6'); 8.25 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.27 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.63 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.83 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.69 (1H, с, H-8); 9.86 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, т, $J = 6.8$, OCH_2CH_3); 4.19 (2H, к, $J = 6.8$, OCH_2CH_3); 7.23 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5'); 7.87 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6'); 8.27 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.29 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.88 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.79 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.85 (1H, с, H-8); 9.89 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 $[\text{M}]^+$ (100), 324 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (75), 297 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (18), 296 $[\text{M}-\text{Et}]^+$ (80), 280 $[\text{M}-\text{EtO}]^+$ (24), 268 (26), 267 (33). Найдено, %: C 77.60; H 4.42; N 13.07. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 77.52; H 4.65; N 12.91.

2-Метил-6-(4-этоксифенил)-1,3,7-триазапирен (3e). Жёлтые кристаллы, т. пл. 217–218 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 3.16 (3H, с, 2- CH_3); 4.16 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 7.13 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5'); 7.82 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6'); 8.15 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 8.18 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.57 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 8.77 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.63 (1H, с, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 $[\text{M}]^+$ (100), 310 $[\text{M}-\text{Et}]^+$ (68), 294 $[\text{M}-\text{EtO}]^+$ (20), 282 (21). Найдено, %: C 77.95; H 4.99; N 12.33. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 77.86; H 5.05; N 12.38.

6-(4-Аминофенил)-1,3,7-триазапирен (3f). Красно-коричневые кристаллы, т. пл. 245–246 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.02 (2H, уш. с, NH_2); 6.93 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5'); 7.75 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6'); 8.23 (1H, д, $J = 9.1$, H-10); 8.25 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.61 (1H, д, $J = 9.1$, H-9); 8.86 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.67 (1H, с, H-8); 9.84 (1H, с, H-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 $[\text{M}]^+$ (77), 295 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100), 280 $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$ (15). Найдено, %: C 77.15; H 4.14; N 18.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 77.01; H 4.08; N 18.91.

8-(4-Гидроксифенил)-1,3,7-триазапирен-6-амин (3g). Оранжевые кристаллы, т. пл. >300 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.03 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5'); 7.64 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 7.69 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6'); 7.91 (2H, уш. с, NH_2); 7.95 (1H, д, $J = 9.3$, H-10); 8.43 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 8.92 (1H, д, $J = 9.3$, H-9); 9.44 (1H, с, H-2); 9.84 (1H, уш. с, OH). Найдено, %: C 72.89; H 4.01; N 17.82. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 73.07; H 3.87; N 17.94.

6-(Пиррол-2-ил)-1,3,7-триазапирен (3h). Красные кристаллы, т. пл. 225–226 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.52 (1H, д, д, $J_{5,4'} = 3.0$, $J_{5,3'} = 2.8$, H-5'); 7.14–7.20 (2H, м, H-3',4'); 8.14 (1H, д, $J = 9.0$, H-10); 8.26 (1H, д, $J = 9.3$, H-4); 8.48 (1H, д, $J = 9.0$, H-9); 9.23 (1H, д, $J = 9.3$, H-5); 9.45 (1H, с, H-8); 9.79 (1H, с, H-2); 10.10 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 270 $[\text{M}]^+$ (100), 269 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (90), 268 $[\text{M}-2\text{H}]^+$ (10). Найдено, %: C 75.40; H 3.68; N 20.84. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 75.54; H 3.73; N 20.73.

8-(4-Гидроксифенил)-7-метил-6-оксо-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен (8). Смесь 0.166 г (0.5 ммоль) метилсульфата 7-метил-1,3,7-триазапирена (4) и 0.564 г (6.0 ммоль) фенола в 15 мл конц. HCl перемешивают при комнатной температуре в течение 6 ч. Затем реакционную смесь подщелачивают водным раствором аммиака до pH 9–10, добавляют 20 мл EtOH, 1.000 г (3.0 ммоль) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и интенсивно перемешивают при комнатной температуре до исчезновения малиновой окраски раствора. После упаривания растворителя в вакууме сухой остаток обрабатывают 20 мл H_2O , осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0.109 г (67%), коричневые кристаллы, т. пл. 235–236 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.53 (3H, с, NCH_3); 7.06 (2H, д, $J = 8.5$, H-3',5'); 7.44 (2H, д, $J = 8.5$, H-2',6'); 7.31 (1H, д, $J = 9.5$, H-9); 7.47 (1H, д, $J = 9.5$, H-10); 7.90 (1H, д, $J = 9.0$, H-5); 8.67 (1H, д, $J = 9.0$, H-4); 9.34 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 73.31; H 4.06; N 12.77. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73.39; H 4.00; N 12.84.

6,8-Бис(4-диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирен (9a). Смесь 0.103 г (0.5 ммоль) 1,3,7-триазапирена (1a) и 0.242 г (2.0 ммоль) N,N -диметиланилина в 15 мл конц. HCl перемешивают при 70–75 °С в течение 16 ч. Затем реакционную смесь подщелачивают водным раствором аммиака до pH 9–10, добавляют 20 мл EtOH и интенсивно

перемешивают при комнатной температуре до исчезновения малиновой окраски раствора. После упаривания растворителя в вакууме остаток обрабатывают 20 мл H₂O, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0.157 г (71%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 270–271 °С (PhMe–EtOAc). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.09 (12H, с, 2N(CH₃)₂); 6.91 (4H, д, J = 8.5, H-3',5',3",5"); 7.92 (4H, д, J = 8.5, H-2',6',2",6"); 8.10 (2H, д, J = 9.3, H-4,10); 8.83 (2H, д, J = 9.3, H-5,9); 9.72 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 78.43; Н 5.74; N 15.88. С₂₉H₂₅N₅. Вычислено, %: С 78.53; Н 5.68; N 15.79.

6,8-Бис(4-гидроксифенил)-1,3,7-триазапирен (9b). Смесь 0.149 г (0.5 ммоль) 6-(4-гидроксифенил)-1,3,7-триазапирена (**3a**) и 0.188 г (2.0 ммоль) фенола в 15 мл конц. HCl перемешивают при 70–75 °С в течение 4 ч. Дальнейшее выделение проводят аналогично соединению **9a**. Выход 0.150 г (77%), коричневые кристаллы, т. пл. > 300 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 7.10 (4H, д, J = 8.5, H-3',5',3",5"); 7.84 (4H, д, J = 8.5, H-2',6',2",6"); 8.23 (2H, д, J = 9.5, H-4,10); 8.81 (2H, д, J = 9.5, H-5,9); 9.79 (1H, с, H-2); 9.94 (2H, с, 2OH). Найдено, %: С 77.23; Н 4.08; N 10.76. С₂₅H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С 77.11; Н 3.88; N 10.79.

6-(4-Аминофенил)-8-(4-диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирен (9c). Смесь 0.148 г (0.5 ммоль) 6-(4-аминофенил)-1,3,7-триазапирена (**3f**) и 0.242 г (2 ммоль) N,N-диметиланилина в 15 мл конц. HCl перемешивают при 70–75 °С в течение 10 ч. Дальнейшее выделение проводят аналогично соединению **9a**. Выход 0.158 г (76%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 251–252 °С (PhMe). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.09 (6H, с, N(CH₃)₂); 3.96 (2H, уш. с, NH₂); 6.88 (2H, J = 8.3, H-3,5 C₆H₄NH₂); 7.81 (2H, J = 8.3, H-2,6 C₆H₄NH₂); 6.92 (2H, J = 8.3, H-3,5 C₆H₄N(CH₃)₂); 7.90 (2H, J = 8.3, H-2,6 C₆H₄N(CH₃)₂); 8.11 (1H, д, J = 9.5, H-5); 8.13 (1H, д, J = 9.5, H-9); 8.81 (1H, д, J = 9.5, H-4); 8.84 (1H, д, J = 9.5, H-10); 9.74 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 77.99; Н 5.18; N 16.78. С₂₇H₂₁N₅. Вычислено, %: С 78.05; Н 5.09; N 16.86.

6-(4-Диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирен (3i). Получают по методике синтеза соединения **9a**, но в атмосфере аргона. Выход 0.117 г (72%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 223–224 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.10 (6H, с, N(CH₃)₂); 6.94 (2H, д, J = 9.0, H-3',5'); 7.84 (2H, д, J = 9.0, H-2',6'); 8.20 (1H, д, J = 9.5, H-10); 8.22 (1H, д, J = 9.3, H-4); 8.59 (1H, д, J = 9.5, H-9); 9.89 (1H, д, J = 9.3, H-5); 9.65 (1H, с, H-8); 9.81 (1H, с, H-2). Найдено, %: С 77.69; Н 5.08; N 17.17. С₂₁H₁₆N₄. Вычислено, %: С 77.76; Н 4.97; N 17.27.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Makosza, K. Wojciechowski, *Chem. Rev.*, **104**, 2631 (2004).
2. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, Н. В. Демидова, С. В. Писаренко, *XTC*, 142 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 114 (2011).]
3. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова, *XTC*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 636 (2010).]
4. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Saigakova, S. V. Pisarenko, O. A. Nemykina, *J. Heterocycl. Chem.*, **48**, 1206 (2011).
5. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, С. В. Писаренко, *XTC*, 1639 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1527 (2013).]
6. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *Журн. общ. химии*, **80**, 165 (2010).
7. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, Н. В. Демидова, О. А. Немыкина, *Журн. орган. химии*, **45**, 1739 (2009).

8. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985, с. 257.
9. O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. van der Plas, *Tetrahedron*, **44**, 1 (1988).
10. J. Chiron, J.-P. Galy, *Synthesis*, 313 (2004).
11. S. Skonieczny, *Heterocycles*, **6**, 988 (1977).
12. С. В. Писаренко, О. П. Демидов, А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, *ХГС*, 735 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 580 (2009).]
13. А. К. Шейнкман, С. Г. Поташникова, С. Н. Баранов, *ХГС*, 563 (1969). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **5**, 420 (1969).]
14. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).

¹ Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-gcs@stavsu.ru

Поступило 7.11.2012