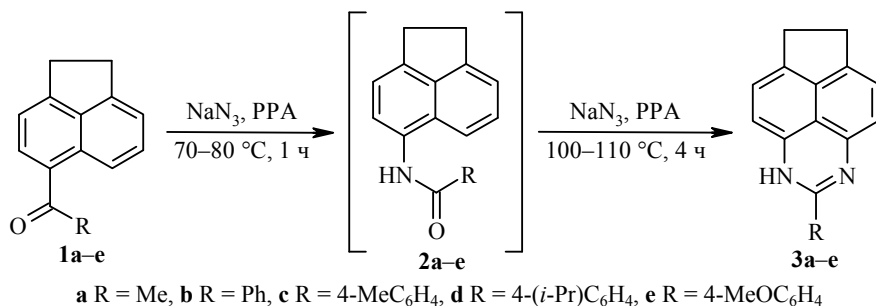


НОВЫЙ СИНТЕЗ АЦЕПЕРИМИДИНОВ

Ключевые слова: азид натрия, аценафтен, ацеперимидин, полифосфорная кислота, аминирование, *peri*-аннелирование, реакция Шмидта.

Полиядерные ароматические и гетероароматические соединения с *peri*-аннелированными пяти- и шестичленными циклами, в том числе производные перимидина, обладают полезными свойствами, и создание новых эффективных методов их получения является актуальной задачей. Если методов синтеза перимидинов, содержащих пиррольное кольцо, достаточно много [1–3], то методов получения ацеперимидинов существует лишь несколько [3–5]. В основе таких методов лежит динитрование аценафтена, последующее восстановление нитропроизводного и последующая циклизация с различными реагентами. Недостатком методов является большое количество стадий. В настоящей работе предлагается метод синтеза ацеперимидинов из доступных 4-ацетил- и 4-бензоилаценафтенов **1a–e**, используя разработанную в нашей лаборатории систему реагентов [6–8].

Оказалось, что реакция кетонов **1a–e** с четырёхкратным избытком азид натрия в полифосфорной кислоте (ПФК, PPA) при 70–80 °С в течение 1 ч и затем при 100–110 °С в течение 4 ч приводит к ацеперимидинам **3a–e** с выходами 27–46%.



Реакцию можно остановить на стадии образования амидов **2а–е**. Следовательно, первой стадией является реакция Шмидта. Последующее электрофильное аминирование и циклизация по механизму, приведенному в работе [9].

Таким образом, синтетическая последовательность реакция Шмидта – прямое электрофильное аминирование азидом натрия в ПФК оказалась эффективной для *пери*-аннелирования пиримидинового цикла к аце-нафтену.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в CDCl_3 (спектры ЯМР ^1H) и DMSO-d_6 (спектры ЯМР ^{13}C), внутренний стандарт ТМС при температуре 50 °С. Элементный анализ проведён на СНН-анализаторе СНН-1 фирмы KOVO. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М фирмы Химлаборприбор. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент EtOAc . В работе использовали ПФК с 87% содержанием P_2O_5 , полученную по методике [10].

Синтез ацеперимидинов 3а–е (общая методика). Растворяют 1 ммоль 4-ацил-ацефта **1а–е** и 0.26 г (4 ммоль) NaN_3 в 2.50 г ПФК. Реакционную смесь интенсивно перемешивают в течение 1 ч при 70–80 °С. За это время образуется амид **2а–е**. Далее температуру повышают до 100–110 °С и продолжают перемешивание в течение 4 ч. Реакционную смесь выливают в 30 мл H_2O , нейтрализуют раствором аммиака, выпавший осадок фильтруют, сушат, затем разделяют хроматографически. Полученные соединения **3а–е** перекристаллизовывают из EtOH .

2-Метилацеперимидин (3а). Выход 0.096 г (46%), жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 230–231 °С (т. пл. 230 °С [4]), R_f 0.21. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.07 (3H, с, CH_3); 3.18 (4H, с, 6,7- CH_2); 6.42 (2H, д, $J = 7.3$, H-4,9); 6.84 (2H, д, $J = 7.3$, H-5,8); 10.82–11.17 (1H, уш. с, NH).

2-Фенилацеперимидин (3б). Выход 0.103 г (38%), жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 121–122 °С (т. пл. 120–122 °С [5]), R_f 0.89. Спектр ЯМР ^1H аналогичен приведённому в работе [5].

2-(4-Метилфенил)ацеперимидин (3с). Выход 0.102 г (36%), жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 108–109 °С, R_f 0.92. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.36 (3H, с, CH_3); 3.16 (4H, с, 6,7- CH_2), 6.41 (2H, д, $J = 7.3$, H-4,9); 6.82 (2H, д, $J = 7.3$, H-5,8); 7.39 (2H, д, $J = 7.7$, H-3,5 Ar); 7.81 (2H, д, $J = 7.7$, H-2,6 Ar); 10.81–11.18 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.2; 30.2 (2C); 108.3; 119.4 (2C); 121.2 (2C); 126.6; 128.2 (2C); 128.8 (2C); 130.7; 134.1; 135.7 (2C); 140.7 (2C); 153.5. Найдено, %: С 84.63; Н 5.59; N 9.78. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ Вычислено, %: С 84.48; Н 5.67; N 9.85.

2-(4-изо-Пропилфенил)ацеперимидин (3д). Выход 0.122 г (39%), жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 93–94 °С, R_f 0.96. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.36 (6H, д, $J = 6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.00–3.02 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.17 (4H, с, 6,7- CH_2); 6.41 (2H, д, $J = 7.3$, H-4,9); 6.81 (2H, д, $J = 7.3$, H-5,8); 7.33 (2H, д, $J = 7.7$, H-3,5 Ar); 7.82 (2H, д, $J = 7.7$, H-2,6 Ar); 10.81–11.18 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.5 (2C); 30.3 (2C); 33.5; 108.3; 119.4 (2C); 121.3 (2C); 126.6; 128.3 (2C); 128.8 (2C); 130.8; 134.2; 135.7 (2C); 140.7 (2C); 153.3. Найдено, %: С 84.71; Н 6.37; N 8.92. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ Вычислено, %: С 84.58; Н 6.45; N 8.97.

2-(4-Метоксифенил)ацеперимидин (3е). Выход 0.081 г (27%), жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 124–126 °С, R_f 0.83. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.18 (4H, с, 6,7- CH_2); 4.11 (3H, с, OCH_3); 6.46 (2H, д, $J = 7.3$, H-4,9); 6.93 (2H, д, $J = 7.3$, H-5,8); 7.78 (2H, д, $J = 8.8$, H-3,5 Ar); 7.87 (2H, д, $J = 8.8$, H-2,6 Ar); 10.83–11.17 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.3 (2C); 62.8; 108.2; 122.3 (2C); 126.6; 128.8 (2C); 128.9; 129.8 (2C); 131.8 (2C); 134.2; 136.5 (2C); 141.7 (2C); 154.1. Найдено, %: С 80.15; Н 5.32; N 9.26. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 79.98; Н 5.37; N 9.33.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-31646мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Aksenov, A. S. Lyakhovnenko, A. V. Andrienko, I. I. Levina, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 2406 (2010).
2. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, А. В. Андриенко, *ХГС*, 1563 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1266 (2010).]
3. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. А. Аксенов, И. В. Аксенова, *Обзор. журн. по химии*, **2**, 242 (2012).
4. В. И. Соколов, Б. И. Ардашев, И. С. Кашпаров, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 849 (1973). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **9**, 782 (1973).]
5. M. A. Sierra, M. J. Mancheno, J. C. del Amo, I. Fernandes, M. Gomes-Gallego, *Chem.–Eur. J.*, **9**, 4943 (2003).
6. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, *ХГС*, 1091 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 871 (2009).]
7. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. И. Левина, *ХГС*, 591 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 468 (2010).]
8. А. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, Ю. И. Смушкевич, *Обзор. журн. по химии*, **1**, 350 (2011).
9. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. В. Аксенова, *ХГС*, 1418 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1146 (2010).]
10. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).

А. С. Ляховненко¹, Т. С. Редько¹, И. В. Аксенова¹, А. В. Аксенов^{1*}

¹ Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Поступило 10.02.2013
После доработки 22.03.2013

ХГС. – 2013. – №. 4. – С. 698
