

А. В. Аксенов<sup>1\*</sup>, Н. А. Аксенов<sup>1</sup>, А. С. Ляховненко<sup>1</sup>,  
А. Н. Смирнов<sup>1</sup>, И. И. Левина<sup>2</sup>, И. В. Аксенова<sup>1</sup>

### НИТРОВАНИЕ 6(7)-АЦИЛПЕРИМИДИНОВ И МЕТОДЫ *перу*-АННЕЛИРОВАНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Разработан метод нитрования 6(7)-ацилперимидинов нитритом натрия в муравьиной кислоте. В результате реакции образуется смесь 4(9)-, 9(4)- и 7(6)-нитро-6(7)-ацилперимидинов, из которой последние могут быть легко выделены экстракцией хлороформом. Восстановление 7(6)-нитро-6(7)-ацилперимидинов приводит к 1*H*-1,5,7-триазаацетилпента[*cd*]феналенам. Последующая реакция Шмидта и восстановление приводят к 1,3,6,8-тетраазапиренам.

**Ключевые слова:** азид натрия, муравьиная кислота, нитрит натрия, перимидины, полифосфорная кислота, 1,3,6,8-тетраазапирены, 1*H*-1,5,7-триазаацетилпента[*cd*]феналены, цинк, нитрование, реакция Шмидта.

*перу*-Аннелированные полиядерные ароматические и гетероароматические соединения обладают рядом полезных свойств. Их производными являются многие органические люминофоры, красители [1–4], эффективные лекарственные препараты [5–10], действующие в первую очередь как люминесцентные интеркаляторы [11–14]. На основе таких соединений конструируются так называемые молекулярные машины [15, 16].

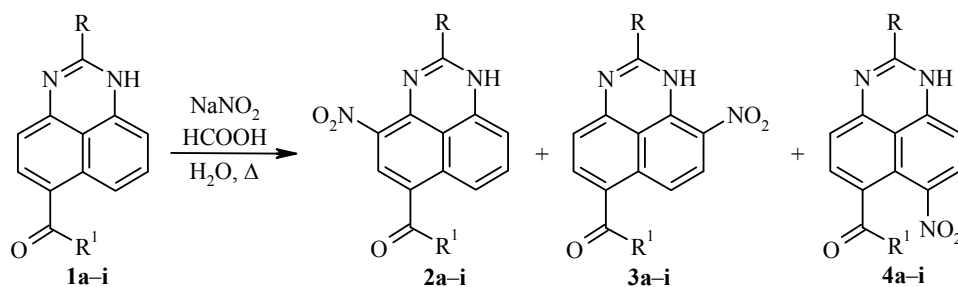
Несмотря на многообразие возможных структур азапиренов и других *перу*-аннелированных гетероциклов, в настоящее время синтезированы лишь некоторые из них, как правило, не содержащие функциональных групп [17, 18]. Это связано в первую очередь с отсутствием удобных методов *перу*-аннелирования гетероциклических ядер к феналенам и азафеналенам, что отчасти объясняется отсутствием эффективных методик введения атома азота в молекулу азофеналенов. Все это в полной мере относится и к производным перимидина. Несмотря на то, что в последнее время был разработан ряд методов введения аминогруппы в *перу*-положение перимидина [19–23], все они обладают следующими существенными недостатками: трудности, связанные с наработкой больших количеств веществ из-за работы с полифосфорной кислотой (ПФК, РРА), и возможное образование азидоводородной кислоты.

Нитрование аренов является наиболее широко применяемым методом введения атома азота в целевую молекулу [19]. Это объясняется простотой реализации реакции и лёгкостью последующего восстановления нитрогруппы в аминогруппу. Немаловажно, что восстановление может быть совмещено с другими реакциями, например с ацилированием образующихся аминов.

Ранее сообщалось о разработке метода нитрования перимидинов азотной кислотой в уксусной кислоте [24]. Главным недостатком этого метода является небольшой выход нитропроизводных и низкая селективность. Так, основным продуктом реакции являются 4(9)-нитроперимидины. Более эффективной системой для синтеза нитропроизводных оказалось использование нитрита натрия в уксусной кислоте [25].

Если ряд нитроперимидинов до начала наших работ был известен, то нитропроизводные альдегидов и кетонов перимидинового ряда 2–4 описаны

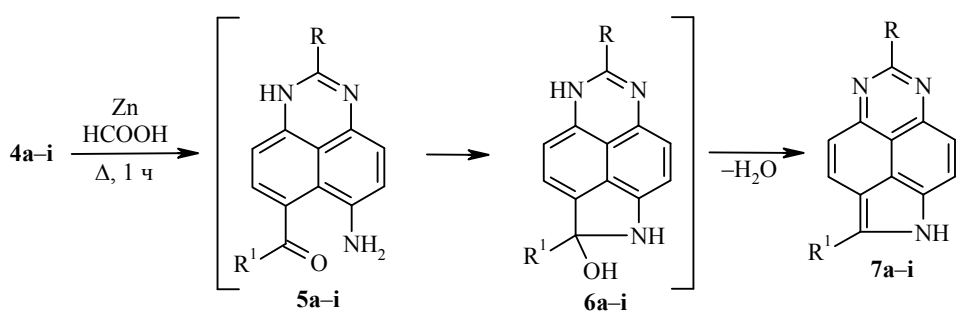
не были. Мы решили применить методику нитрования перимидинов к нитрованию карбонильных соединений **1a-i**. Оказалось, что нитрование этих веществ нитритом натрия в муравьиной кислоте приводит к образованию смеси нитропроизводных **2a-i**, **3a-i** и **4a-i**, соотношение которых во всех случаях близко к 1:3:6 (определено методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ). Основными продуктами являются 6(7)-нитропроизводные **4a-i**, выходы которых составляют 46–62%.



**a** R = R<sup>1</sup> = H; **b** R = Me, R<sup>1</sup> = H; **c** R = Ph, R<sup>1</sup> = H; **d** R = H, R<sup>1</sup> = Me; **e** R = R<sup>1</sup> = Me;  
**f** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me; **g** R = H, R<sup>1</sup> = Ph; **h** R = Me, R<sup>1</sup> = Ph; **i** R = R<sup>1</sup> = Ph

Соединения **4a-i** можно легко очистить от *o*-изомеров **2a-i** и **3a-i** экстракцией хлороформом. При этом последние переходят в хлороформный раствор, а 6(7)-нитропроизводные **4a-i** остаются в водной муравьиной кислоте. Соединения **3d,f-h** удалось отделить от соединений **2d,f-h**, обработав ацетоном остаток после отгонки хлороформа. При этом в осадке остаются почти чистые нитропроизводные **3d,f-h**. В ряде случаев из оставшейся смеси нитропроизводных с помощью флеш-хроматографии выделены чистые соединения **2**, но в большинстве случаев это осуществить не удаётся из-за близкой хроматографической подвижности соединений **3a-i** и **2a-i**, а также низкого выхода последних. Таким способом получены нитропроизводные **2e,g,i**. Соединения **2a-d,f,h** и **3a-c** в чистом виде выделить не удалось.

Далее мы изучили восстановление нитропроизводных **4a-i**. Оказалось, что взаимодействие этих соединений с цинковой пылью в уксусной или муравьиной кислоте с количественным выходом приводит к 1*H*-1,5,7-триазациклопента[*cd*]феналенам **7a-i**.



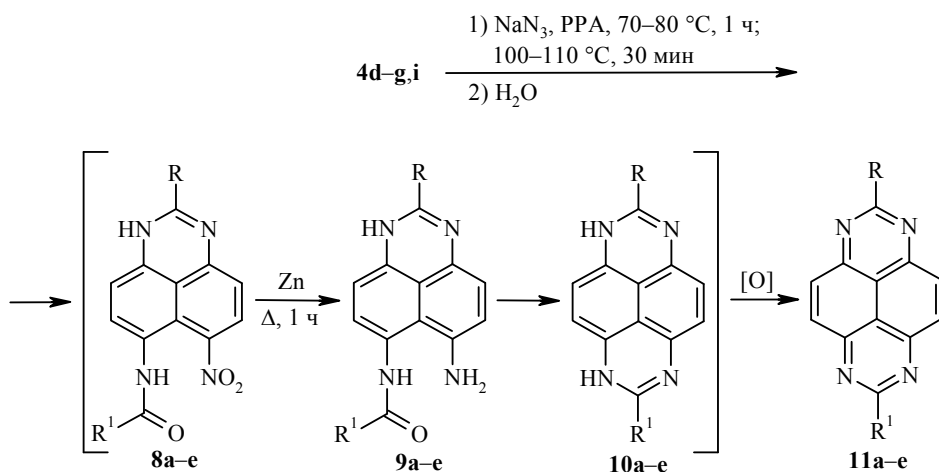
**a** R = R<sup>1</sup> = H; **b** R = Me, R<sup>1</sup> = H; **c** R = Ph, R<sup>1</sup> = H; **d** R = H, R<sup>1</sup> = Me; **e** R = R<sup>1</sup> = Me;  
**f** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me; **g** R = H, R<sup>1</sup> = Ph; **h** R = Me, R<sup>1</sup> = Ph; **i** R = R<sup>1</sup> = Ph

Вероятно, образующиеся в ходе восстановления амины **5a-i** в результате нуклеофильной атаки аминогруппы на карбонильную группу образуют промежуточные соединения **6a-i**, которые, теряя молекулу воды, превращаются в индолы **7a-i**.

Эту реакцию можно осуществить как одnoreакторное превращение. Для этого карбонильные соединения **1a–i** сначала нитруют нитритом натрия в муравьиной кислоте, затем к реакционной смеси добавляют цинковую пыль и перемешивают в течение 1 ч.

Индолы **7a–i** достаточно легко отделить от побочных продуктов, но не менее удобным оказалось разделить реакционную смесь после нитрования, выделив экстракцией соединения **2a–i** и **3a–i** из водного раствора муравьиной кислоты. Оставшиеся в растворе нитросоединения **4a–i**, не выделяя, можно превратить в соответствующие индолы **7a–i**. Выходы в расчёте на исходные кетоны **1a–i** существенно не меняются.

Используя реакцию Шмидта и последующее восстановление нитрогруппы, из нитрокетонов **4d–g,i** могут быть синтезированы 1,3,6,8-тетраазапирены **11a–e**. В качестве реагента применялась разработанная ранее в нашей лаборатории система – азид натрия в ПФК. После обработки реакционной смеси водой образующиеся в результате реакции Шмидта 6(7)-(ацил-амино)-7(6)-нитроперимидины **8a–f** можно восстановить цинковой пылью в фосфорной кислоте с образованием интермедиатов **9a–e**, которые спонтанно циклизируются в дигидропроизводные тетраазапиренов **10a–e**. В результате окисления последних, вероятно, кислородом воздуха образуются тетраазапирены **11a–e**.



**8–11 a** R = H, R<sup>1</sup> = Me; **b** R = H, R<sup>1</sup> = Ph; **c** R = R<sup>1</sup> = Me; **d** R = R<sup>1</sup> = Ph; **e** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me

Таким образом, исходя из 6(7)-ацилперимидинов разработан метод синтеза их нитропроизводных, 1*H*-1,5,7-триазаацетопента[*cd*]феналенов и 1,3,6,8-тетраазапиренов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Hitachi 215 в таблетках с KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на приборе JNM-ESX400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на анализаторе С,Н,Н-1 фирмы KOVO. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М фирмы Химлаборприбор. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, элюент EtOAc. Колончатая хроматография проведена на силикагеле L 40/100, элюент EtOAc. В экспериментах применяли ПФК с 86% содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученную по методике [26].

**Нитрование ацилперимидинов 1a–i** (общая методика). К раствору 1.0 ммоль соответствующего формил- или ацетил(бензоил)перимидина **1a–i** в 10 мл НСООН в один приём при перемешивании добавляют 0.104 г (1.5 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 0.2 мл Н<sub>2</sub>O и оставляют на 5 мин при комнатной температуре, после чего нагревают до кипения и сразу охлаждают. Затем раствор разбавляют 10 мл Н<sub>2</sub>O (при этом выпадает осадок) и экстрагируют СНCl<sub>3</sub> (5 × 30 мл). Слой водной муравьиной кислоты с осадком разбавляют ещё 10 мл Н<sub>2</sub>O, нейтрализуют раствором соды и экстрагируют EtOAc (5 × 50 мл). Экстракт упаривают, получают чистые 6(7)-нитроперимидины **4a–i** в виде тёмно-красных кристаллов. Хлороформные экстракты объединяют и упаривают, получают смесь карбонильных соединений **2a–i** и **3a–i** с небольшой примесью 6(7)-изомеров **4a–i**. Последние можно отделить флеш-хроматографией. Практически чистые соединения **3d,f–h** можно отделить, разбавив остаток ацетоном. При этом соединения **3d,f–h** остаются в осадке и могут быть отфильтрованы и перекристаллизованы. Соединения **3d–i** и **2e,g,i** представляют собой кирпично-красные кристаллы. Частично соединения **2e,g,i** и **3e,g,i** можно разделить флеш-хроматографией. Соединения **2a–d,f,h** и **3a–c** в чистом виде выделить не удалось.

**7(6)-Ацетил-2-метил-9(4)-нитроперимидин (2e)**. Выход 0.008 г (3%). Т. пл. 165–170 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1636 (C=O), 3845 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.53 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.64 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.36 (1H, д, *J* = 8.0, H-4(9)); 7.85 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 8.0, H-5(8)); 8.54 (1H, с, H-8(5)); 8.64 (1H, д, *J* = 8.4, H-6(7)); 12.61 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 62.54; Н 4.07; N 15.54. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62.45; Н 4.12; N 15.61.

**7(6)-Бензоил-9(4)-нитроперимидин (2g)**. Выход 0.023 г (7%). Т. пл. 196–198 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1643 (C=O), 3849 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.46 (1H, д, *J* = 8.0, H-4(9)); 7.61–7.63 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.80–7.84 (3H, м, H-5(8), H-2,6 Ph); 8.07 (1H, с, H-2); 8.54 (1H, с, H-8(5)); 8.76 (1H, д, *J* = 8.4, H-6(7)); 12.60 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 68.28; Н 3.43; N 13.21. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 68.14; Н 3.49; N 13.24.

**7(6)-Бензоил-9(4)-нитро-2-фенилперимидин (2i)**. Выход 0.006 г (1.5%). Т. пл. 221–223 °С (EtOAc – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1643 (C=O), 3850 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.43 (1H, д, *J* = 8.0, H-4(9)); 7.60–7.64 (6H, м, H-3,4,5 Ph, H-3,4,5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.82 (2H, д, *J* = 7.5, H-2,6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.84 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 8.0, H-5(8)); 8.12 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 Ph); 8.54 (1H, с, H-8(5)); 8.76 (1H, д, *J* = 8.4, H-6(7)); 12.60 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 73.47; Н 3.74; N 10.62. C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 73.27; Н 3.84; N 10.68.

**6(7)-Ацетил-9(4)-нитроперимидин (3d)**. Выход 0.053 г (21%). Т. пл. 234–236 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1645 (C=O), 3848 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.63 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.21 (1H, д, *J* = 8.5, H-4(9)); 8.06 (1H, д, *J* = 9.9, H-7(6)); 8.12 (1H, с, H-2); 8.25 (1H, д, *J* = 9.9, H-8(5)); 8.34 (1H, д, *J* = 8.5, H-5(8)); 12.49 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 61.36; Н 3.49; N 16.41. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 61.18; Н 3.55; N 16.46.

**6(7)-Ацетил-2-метил-9(4)-нитроперимидин (3e)**. Выход 0.012 г (4.5%). Т. пл. 202–203 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1644 (C=O), 3843 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.46 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.63 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.21 (1H, д, *J* = 8.5, H-4(9)); 8.06 (1H, д, *J* = 9.9, H-7(6)); 8.22 (1H, д, *J* = 9.9, H-8(5)); 8.31 (1H, д, *J* = 8.5, H-5(8)); 12.46 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 62.58; Н 4.05; N 15.53. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62.45; Н 4.12; N 15.61.

**6(7)-Ацетил-9(4)-нитро-2-фенилперимидин (3f)**. Выход 0.041 г (12%). Т. пл. 212–214 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1636 (C=O), 3842 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.58 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.21 (1H, д, *J* = 8.5, H-4(9)); 7.59–7.63 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.09–8.12 (3H, м, H-7(6), H-2,6 Ph); 8.22 (1H, д, *J* = 9.9, H-8(5)); 8.31 (1H, д, *J* = 8.5, H-5(8)); 12.46 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69.06; Н 3.87; N 12.55. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**6(7)-Бензоил-9(4)-нитроперимидин (3g)**. Выход 0.067 г (21%). Т. пл. 257–258 °С (EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1638 (C=O), 3847 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц):

7.25 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 7.58 (2H, д, д,  $J = 7.5$ ,  $J = 7.1$ , H-3,5 Ph); 7.69 (1H, т,  $J = 7.1$ , H-4 Ph); 7.81 (2H, д,  $J = 7.5$ , H-2,6 Ph); 8.06 (1H, с, H-2); 8.09 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-7(6)); 8.17 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-8(5)); 8.31 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 12.42 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 68.26; Н 3.42; N 13.22.  $C_{18}H_{11}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.14; Н 3.49; N 13.24.

**6(7)-Бензоил-2-метил-9(4)-нитроперимидин (3h).** Выход 0.028 г (8.5%). Т. пл. 276–278 °С (EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1642 (C=O), 3767 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.54 (3H, с,  $CH_3$ ); 7.32 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 7.57 (2H, д, д,  $J = 7.4$ ,  $J = 7.3$ , H-3,5 Ph); 7.70 (1H, т,  $J = 7.4$ , H-4 Ph); 7.79–7.84 (3H, м, H-7(6), H-2,6 Ph); 8.02–8.03 (2H, м, H-5,8); 12.04 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69.03; Н 3.88; N 12.59.  $C_{19}H_{13}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**6(7)-Бензоил-9(4)-нитро-2-фенилперимидин (3i).** Выход 0.018 г (5%). Т. пл. 184–186 °С (EtOAc – петролейный эфир). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1638 (C=O), 3847 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.23 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 7.61–7.63 (6H, м, H-3,4,5 Ph, H-3,4,5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.82 (2H, д,  $J = 7.5$ , H-2,6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.11–8.12 (3H, м, H-7(6), H-2,6 Ph); 8.19 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-8(5)); 8.34 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 12.42 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 73.43; Н 3.76; N 10.64.  $C_{24}H_{15}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 73.27; Н 3.84; N 10.68.

**6(7)-Нитро-7(6)-формилперимидин (4a).** Выход 0.118 г (49%). Т. пл. 257–259 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1652 (C=O), 3167 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.95 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 7.01 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 8.08 (1H, с, H-2); 8.14 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-8(5)); 8.17 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 9.76 (1H, с, CHO); 12.28 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 59.93; Н 2.88; N 17.49.  $C_{12}H_7N_3O_3$ . Вычислено, %: С 59.76; Н 2.93; N 17.42.

**2-Метил-6(7)-нитро-7(6)-формилперимидин (4b).** Выход 0.130 г (51%). Т. пл. 241–243 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1651 (C=O), 3211 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.29 (3H, с,  $CH_3$ ); 6.74 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 6.88 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 8.01 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-8(5)); 8.08 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 9.74 (1H, с, CHO); 12.14 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 61.31; Н 3.49; N 16.41.  $C_{13}H_9N_3O_3$ . Вычислено, %: С 61.18; Н 3.55; N 16.46.

**6(7)-Нитро-2-фенил-7(6)-формилперимидин (4c).** Выход 0.146 г (46%). Т. пл. 255–257 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1658 (C=O), 3170 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.83 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 7.03 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 7.60–7.62 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.08 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-8(5)); 8.13–7.15 (3H, м, H-5(8), H-2,6 Ph); 9.77 (1H, с, CHO); 12.27 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 68.31; Н 3.45; N 13.28.  $C_{18}H_{11}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.14; Н 3.49; N 13.24.

**7(6)-Ацетил-6(7)-нитроперимидин (4d).** Выход 0.150 г (59%). Т. пл. 296–298 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1638 (C=O), 3429 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.51 (3H, с,  $COCH_3$ ); 6.77 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 6.92 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 7.94 (1H, с, H-2); 8.02 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-8(5)); 8.08 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 12.22 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.7; 108.0; 111.1; 122.5; 123.4; 126.7 (2C); 129.9; 132.9 (2C); 138.1; 147.1; 198.7. Найдено, %: С 61.33; Н 3.51; N 16.47.  $C_{13}H_9N_3O_3$ . Вычислено, %: С 61.18; Н 3.55; N 16.46.

**7(6)-Ацетил-2-метил-6(7)-нитроперимидин (4e).** Выход 0.167 г (62%). Т. пл. 279–281 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1636 (C=O), 3428 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.28 (3H, с,  $2-CH_3$ ); 2.51 (3H, с,  $COCH_3$ ); 6.74 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 6.88 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 8.01 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-8(5)); 8.08 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 12.11 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.3; 27.7; 108.0; 111.2; 122.5; 123.3; 126.8 (2C); 130.0; 132.9 (2C); 138.1; 147.1; 198.8. Найдено, %: С 62.63; Н 4.04; N 15.55.  $C_{14}H_{11}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 62.45; Н 4.12; N 15.61.

**7(6)-Ацетил-6(7)-нитро-2-фенилперимидин (4f).** Выход 0.182 г (55%). Т. пл. 261–262 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1633 (C=O), 3431 (NH). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.52 (3H, с,  $COCH_3$ ); 6.97 (1H, д,  $J = 8.4$ , H-4(9)); 7.11 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 7.61 (2H, д, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 7.1$ , H-3,5 Ph); 7.66 (1H, т,  $J = 7.1$ , H-4 Ph); 8.07

(1H, д,  $J = 8.1$ , H-8(5)); 8.12–8.13 (3H, м, H-5(8), H-2,6 Ph); 12.09 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69.04; Н 3.89; N 12.57.  $C_{19}H_{13}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**7(6)-Бензоил-6(7)-нитроперимидин (4g)**. Выход 0.196 г (62%). Т. пл. 206–207 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1638 (C=O), 3427 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.79 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-4(9)); 6.92 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-9(4)); 7.56–7.58 (3H, м, H-8(5), H-3,5 Ph); 7.67 (1H, т,  $J = 7.0$ , H-4 Ph); 7.84 (2H, д,  $J = 7.2$ , H-2,6 Ph); 7.99 (1H, с, H-2); 8.10 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-5(8)); 12.10 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 68.22; Н 3.43; N 13.21.  $C_{18}H_{11}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.14; Н 3.49; N 13.24.

**7(6)-Бензоил-2-метил-6(7)-нитроперимидин (4h)**. Выход 0.162 г (49%). Т. пл. 171–173 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1634 (C=O), 3428 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.77 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 6.88 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-9(4)); 7.55 (2H, д, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 7.1$ , H-3,5 Ph); 7.56 (1H, д,  $J = 8.0$ , H-8(5)); 7.67 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-4 Ph); 7.83 (2H, д,  $J = 7.0$ , H-2,6 Ph); 8.10 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 12.12 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69.01; Н 3.90; N 12.56.  $C_{19}H_{13}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**7(6)-Бензоил-6(7)-нитро-2-фенилперимидин (4i)**. Выход 0.189 г (48%). Т. пл. 174–176 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1632 (C=O), 3429 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.98 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-4(9)); 7.11 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-9(4)); 7.54–7.71 (7H, м, H-8(5), H-3,4,5 Ph, H-3,4,5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.85 (2H, д, д,  $J = 7.1$ ,  $J = 1.3$ , H-2,6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.14 (1H, д,  $J = 8.5$ , H-5(8)); 8.17 (2H, д, д,  $J = 7.0$ ,  $J = 1.5$ , H-2,6 Ph); 12.18 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 73.44; Н 3.77; N 10.61.  $C_{24}H_{15}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 73.27; Н 3.84; N 10.68.

**Получение 1H-1,5,7-триазаацклопента[сd]феналенов 7a–i** (общая методика). А. К раствору 1 ммоль соответствующего ацилперимидина **1a–i** в 10 мл HCOOH в один приём при перемешивании добавляют 0.104 г (1.5 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 0.2 мл H<sub>2</sub>O и оставляют на 5 мин при комнатной температуре. Затем раствор разбавляют 10 мл H<sub>2</sub>O (при этом выпадает осадок) и экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (5 × 30 мл). К слою водной муравьиной кислоты добавляют 0.320 г (5.0 ммоль) цинковой пыли и перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем кипятят ещё 1 ч, разбавляют 10 мл H<sub>2</sub>O, нейтрализуют раствором аммиака и экстрагируют толуолом (10 × 50 мл). Толуольные экстракты объединяют, растворитель упаривают. Остаток очищают перекристаллизацией.

Б. К раствору 1 ммоль соответствующего ацилперимидина **1a–i** в 10 мл HCOOH в один приём при перемешивании добавляют 0.104 г (1.5 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 0.2 мл H<sub>2</sub>O и оставляют на 5 мин при комнатной температуре. Затем добавляют 0.320 г (5.0 ммоль) цинковой пыли и перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем кипятят ещё 1 ч, разбавляют 10 мл H<sub>2</sub>O, нейтрализуют раствором аммиака и экстрагируют толуолом (10 × 50 мл). Толуольные экстракты объединяют, растворитель упаривают. Остаток очищают перекристаллизацией.

**1H-1,5,7-Триазаацклопента[сd]фенален (7a)**. Выход 0.091 г (47%, метод А), 0.089 г (46%, метод Б). Т. пл. 207–209 °С (PhH) (т. пл. 207–209 °С [22, 27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**6-Метил-1H-1,5,7-триазаацклопента[сd]фенален (7b)**. Выход 0.101 г (49%, метод А), 0.097 г (47%, метод Б). Т. пл. 237–238 °С (PhH) (т. пл. 227–238 °С [27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [27].

**6-Фенил-1H-1,5,7-триазаацклопента[сd]фенален (7c)**. Выход 0.121 г (45%, метод А), 0.121 г (45%, метод Б). Т. пл. 201–203 °С (PhH) (т. пл. 201–203 °С [22, 27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**2-Метил-1H-1,5,7-триазаацклопента[сd]фенален (7d)**. Выход 0.116 г (56%, метод А), 0.110 г (53%, метод Б). Т. пл. 259–260 °С (PhH) (т. пл. 259–260 °С [22]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**2,6-Диметил-1H-1,5,7-триазаацклопента[сd]фенален (7e)**. Выход 0.157 г (71%, метод А), 0.150 г (68%, метод Б). Т. пл. 271–272 °С (PhH) (т. пл. 271–272 °С [22]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**2-Метил-6-фенил-1*H*-1,5,7-триазациклопента[*cd*]фенален (7f).** Выход 0.150 г (53%, метод А), 0.150 г (53%, метод Б). Т. пл. 245–246 °С (PhH–гексан) (т. пл. 245–246 °С [22, 27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**2-Фенил-1*H*-1,5,7-триазациклопента[*cd*]фенален (7g).** Выход 0.164 г (61%, метод А), 0.160 г (60%, метод Б). Т. пл. 263–265 °С (PhH) (т. пл. 263–265 °С [22, 27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**6-Метил-2-фенил-1*H*-1,5,7-триазациклопента[*cd*]фенален (7h).** Выход 0.133 г (47%, метод А), 0.127 г (45%, метод Б). Т. пл. 291–292 °С (PhH) (т. пл. 291–292 °С [22, 27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**2,6-Дифенил-1*H*-1,5,7-триазациклопента[*cd*]фенален (7i).** Выход 0.159 г (46%, метод А), 0.145 г (42%, метод Б). Т. пл. 169–171 °С (PhH–гексан) (т. пл. 169–171 °С [22, 27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аналогичен приведённому в работе [22].

**Получение 1,3,6,8-тетраазапиренов 11а–е** (общая методика). Смесь 1.00 ммоль нитроацилперимидина **4d–g, i** и 0.07 г (1.07 ммоль) NaN<sub>3</sub> в 2–3 г 86% ПФК нагревают при 70–80 °С при интенсивном перемешивании в течение 1 ч, затем температуру повышают до 100–110 °С и нагревание при этой температуре продолжают в течение 0.5 ч. Затем реакционную смесь выливают в 50 мл H<sub>2</sub>O, добавляют 0.45 г (7.00 ммоль) цинковой пыли, кипятят в течение 1 ч, охлаждают и нейтрализуют раствором аммиака. Продукт экстрагируют BuOH (3 × 50 мл). Растворитель упаривают, полученные соединения очищают перекристаллизацией.

**2-Метил-1,3,6,8-тетраазапирен (11a).** Выход 0.191 г (87%). Т. пл. >300 °С (EtOH) (т. пл. >300 °С [28]). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР аналогичен приведённому в работе [28].

**2-Фенил-1,3,6,8-тетраазапирен (11b).** Выход 0.237 г (84%). Т. пл. >300 °С (BuOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.50–7.52 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.41–8.42 (2H, м, *J* = 9.4, H-5,9); 8.51 (2H, д, *J* = 9.4, H-4,10); 8.88–8.89 (2H, м, H-2,6 Ph); 9.94 (1H, с, H-7). Найдено, %: С 76.73; Н 3.54; N 19.73. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76.58; Н 3.57; N 19.85.

**2,7-Диметил-1,3,6,8-тетраазапирен (11c).** Выход 0.213 г (91%). Т. пл. >300 °С (EtOH) (т. пл. >300 °С [28]). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР аналогичен приведённому в работе [28].

**2,7-Дифенил-1,3,6,8-тетраазапирен (11d).** Выход 0.315 г (88%). Т. пл. >300 °С (EtOH) (т. пл. >300 °С [29]). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР аналогичен приведённому в работе [29].

**2-Метил-7-фенил-1,3,6,8-тетраазапирен (11e).** Выход 0.258 г (87%). Т. пл. >300 °С (EtOH) (т. пл. >300 °С [29]). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР аналогичен приведённому в работе [29].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-31646.мол\_а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. C. Martens, U. Zschieschang, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *Chem.–Eur. J.*, **18**, 3498 (2012).
2. N. Leventis, I. A. Elder, D. R. Rolison, M. L. Anderson, C. I. Merzbacher, *Chem. Mater.*, **11**, 2837 (1999).
3. H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7787 (2000).
4. S. Alp, Ş. Erten, C. Karapire, B. Köz, A. O. Doroshenko, S. İçli, *J. Photochem. Photobiol., A*, **135**, 103 (2000).
5. С. К. Абилев, И. К. Любимова, Г. И. Мигачев, *Генетика*, **28**, 52 (1992).
6. A. D. Andricopolo, L. A. Muller, V. C. Filho, G.-N. R. J. Cani, R. A. Yunes, *Farmaco*, **55**, 319 (2000).
7. A. E. S. Fairfull, D. A. Peak, W. F. Short, T. I. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 4700 (1952).
8. S. Roknic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, *Chemotherapy*, **46**, 143 (2000).
9. I. Piantanida, B. S. Palm, M. Zinic, H.-J. Schneider, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1808 (2001).

10. I. Steiner-Biocic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, J. Pavelic, *Anticancer Res.*, **16**, 3705 (1996).
11. H.-C. Becker, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5798 (1997).
12. A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8153 (1991).
13. A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3656 (1992).
14. H. Ikeda, K. Fuji, K. Tanaka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **6**, 101 (1996).
15. V. Balzani, A. Credi, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3542 (2000).
16. S. Geib, S. C. Martens, U. Zschieschang, F. Lombeck, H. Wadepohl, H. L. Klauk, H. Gade, *J. Org. Chem.*, **77**, 6107 (2012).
17. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. А. Аксенов, И. В. Аксенова, *Обзор. журн. по химии*, **2**, 242 (2012).
18. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, *ХГС*, 167 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 130 (2009).]
19. А. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, Ю. И. Смушкевич, *Обзор. журн. по химии*, **1**, 350 (2011).
20. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, *ХГС*, 1091 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 871 (2009).]
21. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. И. Левина, *ХГС*, 591 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 468 (2010).]
22. A. V. Aksenov, A. S. Lyakhovnenko, A. V. Andrienko, I. I. Levina, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 2406 (2010).
23. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, *ХГС*, 146 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 127 (2010).]
24. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, *ХГС*, 550 (1975). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **11**, 486 (1975).]
25. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, И. Ф. Грекова, И. С. Кашпаров, *ХГС*, 557 (1975). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **11**, 492 (1975).]
26. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
27. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, А. В. Андриенко, *ХГС*, 1563 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1266 (2010).]
28. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, А. Н. Спицын, И. В. Аксенова, *ХГС*, 1429 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 1180 (2011).]
29. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. В. Аксенова, *ХГС*, 1418 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1146 (2010).]

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

Поступило 1.07.2012

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия  
e-mail: iilevina@rambler.ru