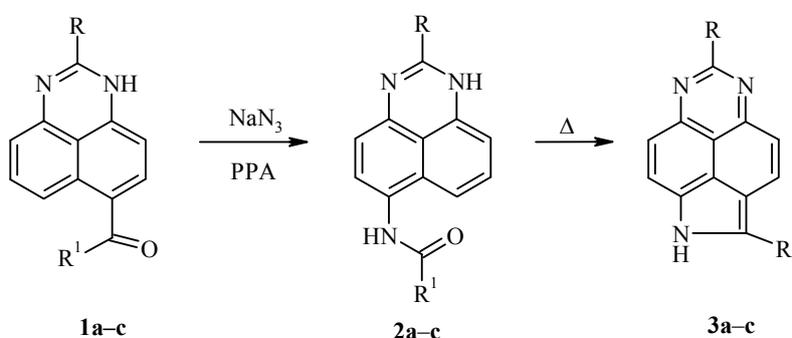


СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ – 1Н-1,5,7-ТРИАЗАЦИКЛОПЕНТА[с,д]ФЕНАЛЕНОВ

Ключевые слова: азид натрия, перимидины, ПФК, 1Н-1,5,7-триазациклопента[с,д]феналены, *peri*-аннелирование, реакция Шмидта.

Ранее, мы разработали ряд методов *peri*-аннелирования шестичленных циклов к перимидинам [1–4]. Учитывая высокую биологическую активность значительного количества производных индола, в настоящей работе мы предлагаем метод *peri*-аннелирования пиррольного цикла к перимидинам. Оказалось, что реакция 1 ммоль кетонов **1а–с** и 0.07 г (1.08 ммоль) NaN_3 в 2–3 г ПФК* при 70–80 °С в течение 1 ч и затем при 150–160 °С в течение 4 ч (контроль ТСХ) приводит к 1Н-1,5,7-триазациклопента[с,д]-феналенам **3а–с** с выходами 36–48%.

Реакция включает промежуточное образование амидов **2а–с**, которые могут быть выделены, например **2а**.



1–3 а R = H, R¹ = Me, б R = R¹ = Me, в R = Me, R¹ = Ph

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся на пластинках Silufol UV-254, система растворителей этилацетат–спирт, 1 : 1.

Реакционную смесь обрабатывают 50 мл воды, подщелачивают раствором аммиака до pH 8–9. Выпавший осадок отфильтровывают. Маточный раствор экстрагируют горячим бензолом (3 × 50 мл). Растворитель упаривают, остаток объединяют с осадком. Полученные соединения очищают перекристаллизацией.

6(7)-Ацетаминоперимидин (2а). Выход 86%. Т. пл. 225–226 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.08 (3H, с, COCH₃); 6.43 (2H, м, H-4(9),9(4)); 7.03 (1H, д, *J* = 8.5, H-7(6)); 7.15 (1H, д, *J* = 8.5, *J* = 7.3, H-8(5)); 7.24 (1H, д, *J* = 8.1, H-7(6)); 7.32 (1H, с, H-2); 9.21 (1H, уш. с, NHCO); 10.61 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 69.45; Н 4.86; N 18.61. С₁₃Н₁₁Н₃О Вычислено, %: С 69.32; Н 4.92; N 18.65.

2-Метил-1Н-1,5,7-триазациклопента[с,д]фенален (3а). Выход 0.091 г (44%). Т. пл. 259–260 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.98 (3H, с, CH₃); 7.58 (1H, д, *J* = 9.0, H-9); 7.78 (1H, д, *J* = 9.0, H-3); 8.31 (1H, д, *J* = 9.0, H-4); 8.47 (1H, д, *J* = 9.0, H-8); 9.36 (1H, с, H-6); 13.1 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 75.54; Н 4.31; N 20.15. С₁₃Н₉Н₃. Вычислено, %: С 75.35; Н 4.38; N 20.28.

* Использовалась ПФК с 86% содержанием P₂O₅, полученная по методике [5].

2,6-Диметил-1Н-1,5,7-триазаацклопента[с,д]фенален (3b). Выход 0.106 г (48%). Т. пл. 271–272 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (J, Гц): 2.87 (3Н, с, 2-СН₃); 2.95 (3Н, с, 6-СН₃); 7.50 (1Н, д, J = 9.0, Н-9); 7.67 (1Н, д, J = 9.0, Н-3); 8.24 (1Н, д, J = 9.0, Н-4); 8.41 (1Н, д, J = 9.0, Н-8); 12.8 (1Н, уш. с, NH). Найдено, %: С 76.18; Н 4.95; N 18.87. С₁₄Н₁₁N₃. Вычислено, %: С 76.00; Н 5.01; N 18.99.

6-Метил-2-фенил-1Н-1,5,7-триазаацклопента[с,д]фенален (3с). Выход 0.102 г (36%). Т. пл. 291–292 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (J, Гц): 2.92 (3Н, с, СН₃); 7.49 (1Н, т, J = 7.7, Н-4 Ph); 7.49 (2Н, т, J = 7.7, Н-3,5 Ph); 7.68 (1Н, д, J = 9.0, Н-9); 7.81 (1Н, д, J = 9.0, Н-3); 8.19 (2Н, д, J = 7.7, Н-2,6 Ph); 8.34 (1Н, д, J = 9.0, Н-4); 8.73 (1Н, д, J = 9.0, Н-8); 12.9 (1Н, уш. с, NH). Найдено, %: С 80.69; Н 4.55; N 14.76. С₁₉Н₁₃N₃. Вычислено, %: С 80.55; Н 4.62; N 14.83.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, *ХГС*, 167 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 130 (2009)].
2. A. V. Aksenov, A. S. Lyakhovnenko, I. V. Aksenova, O. N. Nadein, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 1808 (2008).
3. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).
4. А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, И. В. Аксенова, Д. А. Ковалев, *ХГС*, 1590 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1353 (2007)].
5. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).

А. В. Аксенов,* А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов

Ставропольский государственный университет,
Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsru

Поступило 09.11.2009