

С. В. Писаренко, О. П. Демидов, А. В. Аксенов, И. В. Боровлев\*

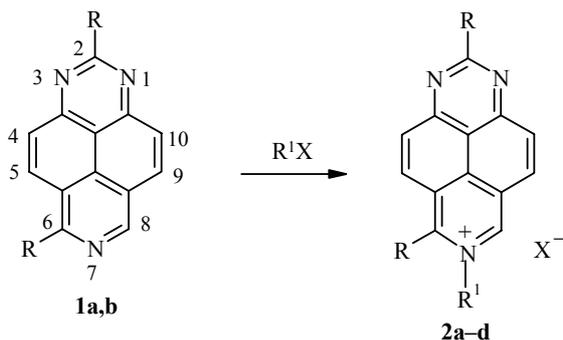
**СИНТЕЗ И ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ СОЛЕЙ  
1-АЛКИЛ- И 7-АЛКИЛ-1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНИЯ**

Исследована региоселективность кватернизации 1,3,7-триазапиренов алкилгалогенидами. При окислительном гидроксилировании солей 1-алкил- и 7-алкил-1,3,7-триазапирения образуются 1-алкил-1,2-дигидро-1,3,7-триазапирен-2-оны или 7-алкил-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен-6-оны соответственно. В отсутствие окислителя гидроксилирование солей 1-алкил-1,3,7-триазапирения приводит к гидро-литическому расщеплению гетерокольца.

**Ключевые слова:** 1,3,7-триазапирены, соли 1,3,7-триазапирения, гидроксилирование, кватернизация.

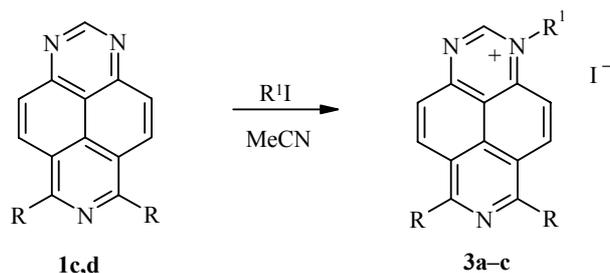
До последнего времени практически ничего не было известно о получении и свойствах 1,3,7-триазапиренов. Недавно мы разработали ряд методов синтеза этих соединений из перимидинов, в том числе и родоначальника ряда [1–4]. Целью настоящей работы было исследование региоселективности процесса кватернизации 1,3,7-триазапиренов и изучение реакции гидроксилирования полученных солей 1,3,7-триазапирения.

*A priori* предполагалось, что нуклеофильность (и основность) атома N-7 1,3,7-триазапирена (**1a**) будет выше, чем атомов N-1 и N-3 вследствие их акцепторных свойств. Действительно, кватернизация незамещенного соединения **1a** и 2,6-дифенил-1,3,7-триазапирена (**1b**) избытком алкилгалогенидов в ацетонитриле протекает легко и приводит к солям 7-алкил-1,3,7-триазапирения **2a–d**.



**1 a** R = H, **b** R = Ph; **2 a** R = H, R<sup>1</sup> = Me, X = I; **b** R = H, R<sup>1</sup> = Et, X = I;  
**c** R = H, R<sup>1</sup> = PhCOCH<sub>2</sub>, X = Br; **d** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me, X = I

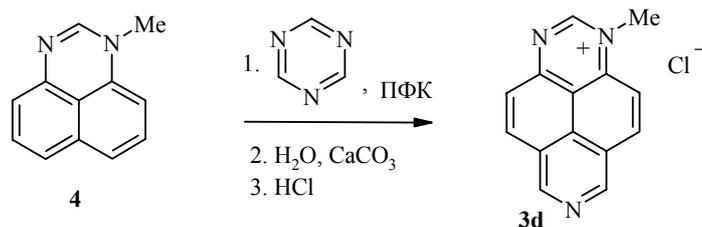
Однако в случае 6,8-диметил- (**1c**) и 6,8-дифенил-1,3,7-триазапирена (**1d**) региоселективность реакции меняется и образуются только соли 1-алкил-1,3,7-триазапирения **3a–c**.



**1c** R = Me, **d** R = Ph; **3 a** R = R<sup>1</sup> = Me; **b** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me; **c** R = Ph, R<sup>1</sup> = Et

Очевидно, изменение направления реакции обусловлено стерическими препятствиями со стороны заместителей в положениях 6 и 8.

Мы исследовали и другой возможный метод синтеза солей **3**: взаимодействие 1-R-перимидинов с *сим*-триазидами в ПФК\*. Как и в случае незамещенного перимидина [1], реакция 1-метилперимидина (**4**) с 1,3,5-триазином завершилась образованием соли, которую мы выделили в виде хлорида **3d**. Однако, вследствие проблем с выделением, выход хлорида 1-метил-1,3,7-триазапирения (**3d**) составил лишь 45%.



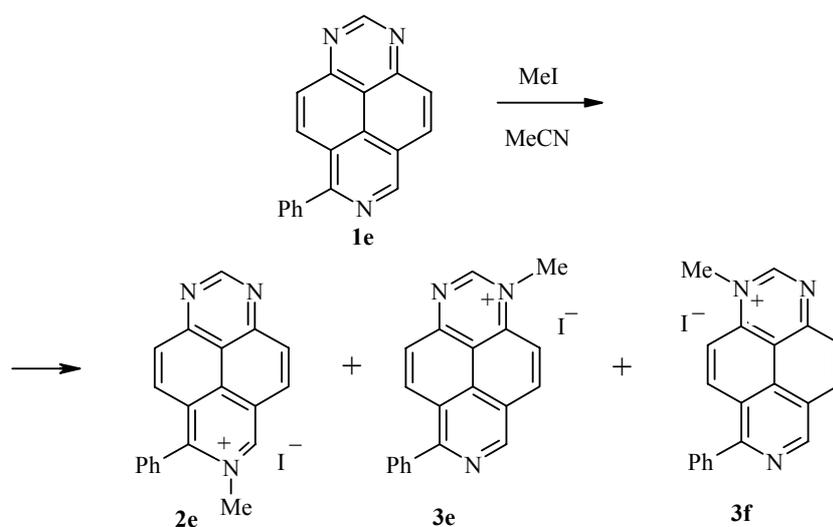
Кватернизация 6-фенил-1,3,7-триазапирена (**1e**) иодистым метилом завершилась образованием смеси всех трех возможных солей в соотношении **2e–3e–3f**, 4 : 3 : 3 (данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H).

2,6,8-Триметил- и 2,6,8-трифенил-1,3,7-триазапирены не удалось ввести в реакцию кватернизации даже при длительном кипячении в ацетонитриле с большим избытком метилиодида или диметилсульфата.

Таким образом, заместители в положениях 6 и 8 блокируют S<sub>N</sub>2-кватернизацию по атому N-7, а заместители в положении 2 – по атомам N-1 и N-3. Особо отметим, что, в отличие от 4,9- [6] и 2,7-диазапиренов [7, 8], продуктов двойной кватернизации 1,3,7-триазапиренов **1a–e** обнаружить не удалось.

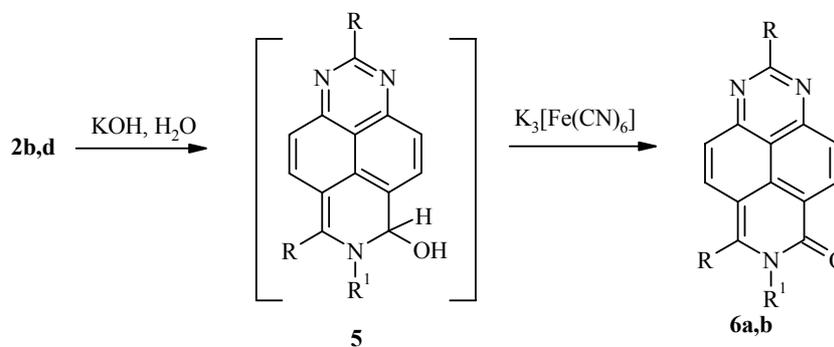
Спектры ЯМР <sup>1</sup>H солей **2** и **3** имеют ряд особенностей. Прежде всего, по сравнению с исходными триазапиренами сигналы всех протонов смещены в слабое поле; в наибольшей степени это относится, естественно, к протонам в положении 2 и 6(8). Сигналы фенильных групп в положениях 2, 6 и 8 триазапиренов проявляются в виде двух мультиплетов, поскольку *орто*-протоны, попадая в область дезэкранирования

\* Использована ПФК с 86% содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученная по методике [5].



пиридиновых атомов азота, смещены в слабое поле, но в существенно разной степени. Так, для 2,6,8-трифенил-1,3,7-триазапирена сигнал при 7.95 соответствует *o*-H 6(8)-Ph, а с  $\delta$  8.84 м. д. – *o*-H 2-Ph [1]. В отличие от солей **3b,c,e,f**, где вращение 6(8)-фенильного заместителя не затруднено, бензольное кольцо 6-фенилзамещенных солей **2d** и **2e** в своей основной конформации расположено перпендикулярно плоскости триазапиренового цикла, поэтому его протоны проявляются в виде узкого мультиплета без выделения *ortho*-протонов в слабое поле. Сигналы же метильной группы и протона Н-5 попадают в область экранирования бензольного кольца и смещены в сильное поле на 0.4 и 0.53 м. д., соответственно, по сравнению с иодидом 7-метил-1,3,7-триазапирения (**2a**). Эти особенности позволяют однозначно отнести сигналы протонов смеси солей **2e**, **3e** и **3f**.

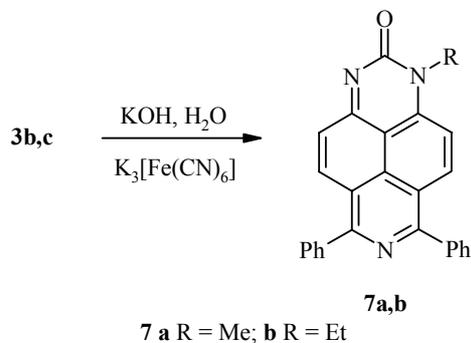
Повышенная  $\pi$ -дефицитность солей **2** и **3** предполагала легкость их взаимодействия с нуклеофильными агентами. Действительно, при обработке солей **2b,d** водной щелочью в присутствии  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  были получены продукты окислительного гидроксирования – 7-этил-6,7-дигидро-1,3,7-триазапиренон-6 (**6a**) и 7-метил-2,8-дифенил-6,7-дигидро-1,3,7-триазапиренон-6 (**6b**) с выходом 59 и 53% соответственно.



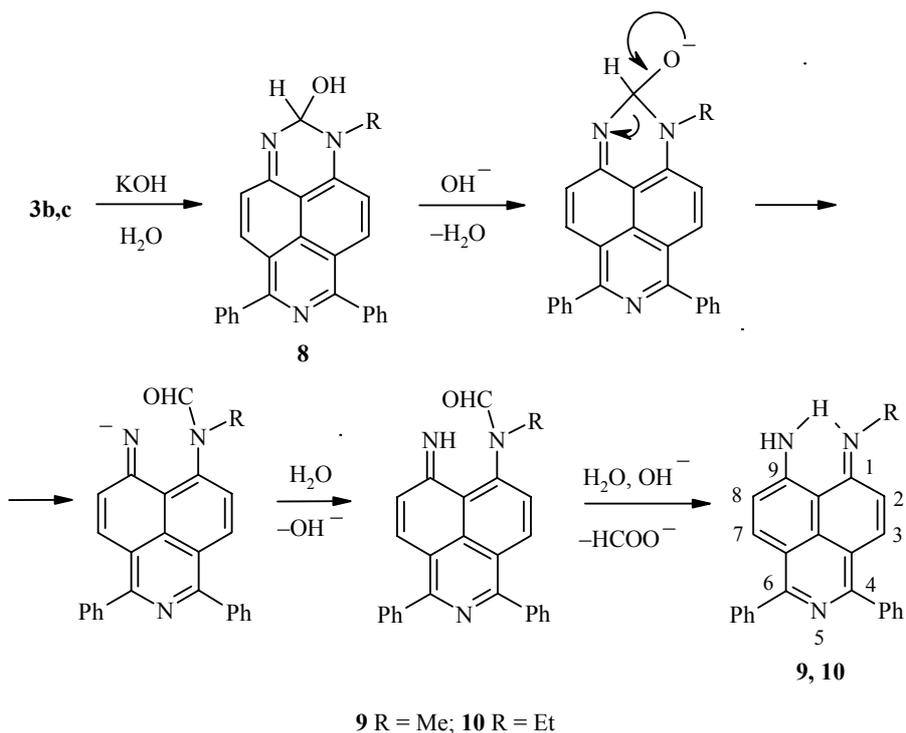
**6 a** R = H, R<sup>1</sup> = Et; **b** R = Ph, R<sup>1</sup> = Me

Реакция протекает через стадию образования псевдооснования **5** с последующим его окислением.

Аналогично реагируют в этих условиях и соли **3b,c**, образуя 1-метил- (**7a**) и 1-этил-6,8-дифенил-1,2-дигидро-1,3,7-триазапирен-2-оны (**7b**) с выходом 60 и 58% соответственно.

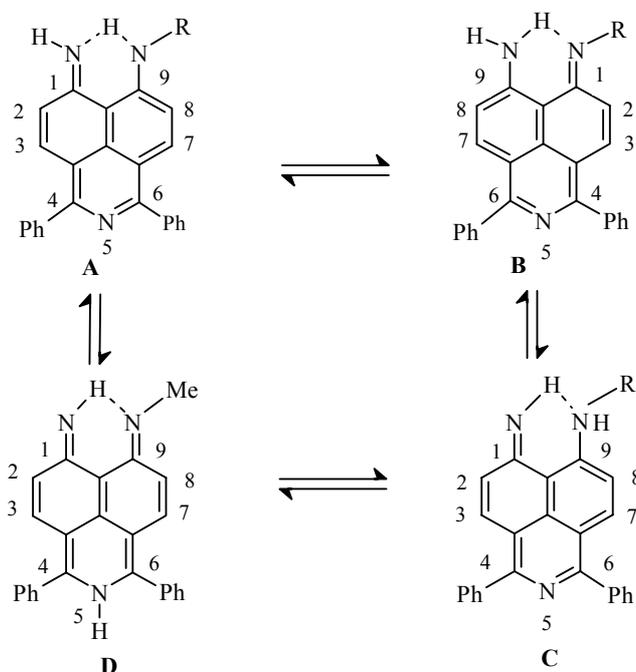


Однако в отсутствие окислителя взаимодействие солей **3b,c** со щелочью протекает иначе. Образующееся на первом этапе псевдооснование **8** подвергается гидролитическому расщеплению гетерокольца, в результате чего были выделены соответствующие N-метил- (**9**) и N-этил-4,6-дифенил-5-аза-9-аминофеналенонимины-1 (**10**).



Соединения **9** и **10** могут в принципе существовать в растворе  $\text{CDCl}_3$  в виде равновесной смеси четырех невырожденных таутомеров **A–D**. На наш взгляд, основными таутомерами являются **A** и **B**, поскольку переход

между ними сводится к миграции водородного мостика и перестроению  $\pi$ -электронной системы, тогда как для образования **C** необходим разрыв водородной связи и синхронная инверсия атома азота. Возможность существования еще одного таутомера – **D** – представляется маловероятной из-за нарушения ароматичности системы.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  аминокиминов **9** и **10** в  $\text{CDCl}_3$  имеются два сигнала протонов NH: связанных внутримолекулярной водородной связью ( $\sim 12.8$ ) и несвязанных ( $\sim 7.9$  м. д.), которые исчезают при добавлении  $\text{D}_2\text{O}$ . Характерной особенностью спектров **9** и **10** является их несимметричность не только в отношении химических сдвигов, но и КССВ ароматических протонов в положениях 2,3 и 7,8 (9.50 и 9.80 Гц). Это свидетельствует, на наш взгляд, об их существовании преимущественно в одной таутомерной форме. Поскольку однозначный выбор такой формы затруднен, описание спектров соединений **9** и **10** проводилось произвольно для таутомеров **B** (см. экспериментальную часть).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе Bruker-200 (200 МГц) в  $\text{DMCO-d}_6$  (соединения **2a-c**, **3a-f** и **6a,b**) и  $\text{CDCl}_3$  (соединения **7a,b**, **9** и **10**), внутренний эталон ТМС. Масс-спектры регистрировали на приборе MX-1321A с прямым вводом образца при температуре ионизационной камеры 50–100 °С и ионизирующем напряжении 70 эВ.

**Кватернизация 1,3,7-триазапиренов** (общая методика). Раствор 3 ммоль соответствующего 1,3,7-триазапирена и 9 ммоль алкилгалогенида в 20 мл ацетонитрила кипятят 4 ч, раствор упаривают до 3 мл, добавляют 10 мл бензола, выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом, петролейным эфиром и сушат. Дополнительной очистке соли не подвергали.

**Иодид 7-метил-1,3,7-триазапирения (2a).** Выход 1.1 г (96%). Оранжевые кристаллы, т. пл. 285–287 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.87 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 8.65 (2H, д,  $J = 9.5$ , H-4,10); 9.06 (2H, д,  $J = 9.5$ , H-5,9); 10.15 (1H, с, H-2); 10.27 (2H, с, H-6,8). Найдено, %: C 48.12; H 3.06; N 12.23.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{IN}_3$ . Вычислено, %: C 48.44; H 2.90; N 12.10.

**Иодид 7-этил-1,3,7-триазапирения (2b).** Выход 0.92 г (85%). Вишнево-красные кристаллы, т. пл. 260–262 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.88 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_3$ ); 5.22 (2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 8.57 (2H, д,  $J = 9.3$ , H-4,10); 9.08 (2H, д,  $J = 9.3$ , H-5,9); 10.04 (1H, с, H-2); 10.52 (2H, с, H-6,8). Найдено, %: C 50.11; H 3.40; N 11.32.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{IN}_3$ . Вычислено, %: C 49.88; H 3.35; N 11.63.

**Бромид 7-фенацил-1,3,7-триазапирения (2c).** Выход 1.47 г (82 %). Темно-коричневые кристаллы, т. пл. 282–284 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.13 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.72 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.60 (2H, д,  $J = 9.3$ , H-4,10); 9.13 (2H, д,  $J = 9.3$ , H-5,9); 10.06 (1H, с, H-2); 10.43 (2H, с, H-6,8). Найдено, %: C 62.07; H 3.55; N 10.23.  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 62.39; H 3.49; N 10.39.

**Иодид 7-метил-2,6-дифенил-1,3,7-триазапирения (2d).** Выход 1.16 г (78%). Бледно-желтые кристаллы, т. пл. 256–258 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.44 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.68 (3H, м, 2- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 7.84 (5H, м, 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.18 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-4); 8.54 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-5); 8.69 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-10); 8.81 (2H, м, 2- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 9.05 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-9); 10.35 (1H, с, 8-H). Найдено, %: C 62.29; H 3.72; N 8.60.  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{IN}_3$ . Вычислено, %: C 62.54; H 3.63; N 8.41.

**Иодид 7-метил-6-фенил-1,3,7-триазапирения (2e)** получают в смеси с изомерами **2e** и **3f**; суммарный выход 81%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.48 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.84 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.21 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-4); 8.53 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-5); 8.70 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-10); 9.11 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-9); 10.15 (1H, с, H-2); 10.50 (1H, с, H-8).

**Иодид 1,6,8-триметил-1,3,7-триазапирения (3a).** Выход 1.4 г (80%). Красные кристаллы, т. пл. выше 350 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.38 (3H, с, 6- $\text{CH}_3$ ); 3.40 (3H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 4.70 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 8.43 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-4); 8.68 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-10); 9.46 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-5); 9.58 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-9); 10.10 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 51.34; H 3.66; N 11.44.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{IN}_3$ . Вычислено, %: C 51.22; H 3.76; N 11.20.

**Иодид 1-метил-6,8-дифенил-1,3,7-триазапирения (3b).** Выход 1.06 г (71%). Красные кристаллы, т. пл. 286–288 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.69 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 7.75 (6H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 8.05 (4H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 8.61 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-4); 8.76 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-10); 9.26 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-5); 9.34 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-9); 10.13 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 62.88; H 3.49; N 8.31.  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{IN}_3$ . Вычислено, %: C 62.54; H 3.63; N 8.41.

**Иодид 6,8-дифенил-1-этил-1,3,7-триазапирения (3c).** Выход 1.07 г (69%). Красные кристаллы, т. пл. 293–295 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.77 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 5.28 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.76 (6H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 8.04 (4H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 8.56 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-4); 8.94 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-10); 9.24 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-5); 9.33 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-9); 10.27 (1H, с, H-2). Найдено, %: C 62.99; H 4.07; N 7.98.  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{IN}_3$ . Вычислено, %: C 63.17; H 3.93; N 8.18.

**Иодид 1-метил-6-фенил-1,3,7-триазапирения (3e)** получают в смеси с изомерами **2e** и **3f**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.73 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.76 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 8.01 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 8.77 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-4); 8.87 (1H, д,  $J = 9.1$ , H-10); 9.31 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-5); 9.59 (1H, д,  $J = 9.1$ , H-9); 10.19 (1H, с, H-2); 10.32 (1H, с, H-8).

**Иодид 1-метил-8-фенил-1,3,7-триазапирения (3f)** получают в смеси с изомерами **2e** и **3e**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.70 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.76 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*m* и -*p*); 8.01 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*o*); 8.61 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-4); 8.66 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-10); 9.24 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-5); 9.46 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-9); 10.19 (1H, с, Н-2); 10.32 (1H, с, Н-6).

**Хлорид 1-метил-1,3,7-триазапирения (3d)**. Смесь 1 ммоль 1-метилперимидина, 1.5 ммоль 1,3,5-триазина и 3 г ПФК (86%) перемешивают 4 ч при 100–105 °С, охлаждают до 50 °С и выливают в 20 мл воды, нейтрализуют карбонатом кальция, фильтруют. Маточный раствор досуха упаривают в вакууме, остаток растворяют в метиловом спирте, не растворившиеся примеси отфильтровывают, спирт досуха отгоняют. Остаток обрабатывают раствором соляной кислоты, раствор досуха упаривают в вакууме, промывают этилацетатом. Выход 0.11 г (45%). Коричневые кристаллы с т. пл. 344–346 °С (разл. со вспышкой). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.76 (3H, с,  $\text{N-CH}_3$ ); 8.59 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-4); 8.86 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-10); 9.41 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-5); 9.55 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-9); 10.20 (2H, с, Н-6,8); 10.21 (1H, с, Н-2). Найдено, %: С 65.66; Н 3.78; N 16.50.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_3$ . Вычислено, %: С 65.76; Н 3.94; N 16.43.

**Окислительное гидроксילирование солей 7-алкил- и 1-алкил-1,3,7-триазапирения** (общая методика). К раствору (1 ммоль) соответствующей соли 1,3,7-триазапирения в 20 мл воды прибавляют в течение 10 мин при перемешивании и нагревании до 80 °С по каплям водный раствор, содержащий 0.216 г (4 ммоль) КОН и 0.67 г (2 ммоль)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Смесь перемешивают при той же температуре 1 ч, добавляют 30 мл воды и через 30 мин отфильтровывают образовавшийся осадок.

**7-Этил-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен-6-он (6a)**. Выход 0.146 г (59%). Темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 338–340 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.58 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.42 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.61 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-9); 7.97 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-10); 8.14 (1H, д,  $J = 8.9$ , Н-4); 8.31 (1H, с, Н-8); 8.92 (1H, д,  $J = 8.9$ , Н-5); 9.49 (1H, с, Н-2). Найдено, %: С 72.09; Н 4.67; N 16.52.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 72.28; Н 4.45; N 16.86.

**7-Метил-2,8-дифенил-6,7-дигидро-1,3,7-триазапирен-6-он (6b)**. Выход 0.205 г (53%). Желто-зеленые кристаллы, т. пл. 275–277 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.63 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.42 (2H, уш. с, Н-9,10); 7.47 (3H, м, 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*m* и -*p*); 7.54 (3H, м, 2- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*m* и -*p*); 7.67 (2H, м, 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*o*); 8.14 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-4); 8.72 (2H, м, 2- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*o*); 8.90 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-5). Найдено, %: С 80.48; Н 4.56; N 10.49.  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 80.60; Н 4.42; N 10.85.

**1-Метил-6,8-дифенил-1,2-дигидро-1,3,7-триазапирен-2-он (7a)**. Выход 0.233 г (60%). Желто-зеленые кристаллы, т. пл. выше 350 °С (из ДМСО). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.04 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.62 (6H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*m* и -*p*); 7.66 (1H, д,  $J = 9.6$ , Н-9); 7.76 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-5); 7.88 (4H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*o*); 8.43 (1H, д,  $J = 9.6$ , Н-10); 8.74 (1H, д,  $J = 9.3$ , Н-4). Найдено, %: С 80.76; Н 4.33; N 10.90.  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 80.60; Н 4.42; N 10.85.

**6,8-Дифенил-1-этил-1,2-дигидро-1,3,7-триазапирен-2-он (7b)**. Выход 0.233 г (58%). Желтые кристаллы, т. пл. 316–318 °С (из ДМСО). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.55 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.62 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.60 (6H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*m* и -*p*); 7.69 (1H, д,  $J = 9.5$ , Н-9); 7.76 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-5); 7.87 (4H, м, 6- и 8- $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н-*o*); 8.43 (1H, д,  $J = 9.5$ , Н-10); 8.73 (1H, д,  $J = 9.2$ , Н-4). Найдено, %: С 8.98; Н 4.96; N 10.22.  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: С 80.78; Н 4.77; N 10.47.

**Безокислительное гидроксילирование солей 3b,c** (общая методика). Смесь 4 ммоль гидроксида калия и 1 ммоль соответствующей соли 1,3,7-триазапирения растворяют в 30 мл этанола (96 %) и нагревают 40 мин при 80 °С. Разбавляют водой втрое, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат.

**N-Метил-4,6-дифенил-5-аза-9-аминофеналенонимин-1 (9, таутомер В)**. Вы-

ход 0.342 г (95%). Желтые кристаллы, т. пл. 173–175 °С (из этилацетата с петролейным эфиром). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.34 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.85 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-8); 7.20 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-3); 7.49 (6H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 7.67 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-7); 7.73 (4H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 7.90 (1H, уш. с, NH); 8.07 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-2); 12.80 (1H, уш. с, NH...N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.34 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.85 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-8); 7.20 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-3); 7.49 (6H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 7.67 (1H, д,  $J = 9.5$ , H-7); 7.73 (4H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 8.07 (1H, д,  $J = 9.8$ , H-2). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 361 [ $\text{M}^+$ ] (100), 362 [ $\text{M}^+ + 1$ ] (28), 343 (93), 329 (35), 207 (22), 44 (45). Найдено, %: С 82.82; Н 5.26; N 11.43.  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3$ . Вычислено, %: С 83.08; Н 5.30; N 11.63.

**N-Этил-4,6-дифенил-5-аза-9-аминофеналенонимин-1 (10, таутомер В).** Выход 0.348 г (93%). Желтые кристаллы, т. пл. 149–151 °С (из этилацетата с петролейным эфиром). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.46 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 3.63 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.72 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-8); 7.18 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-3); 7.50 (6H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 7.62 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-7); 7.73 (4H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 7.92 (1H, уш. с, NH); 8.02 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-2); 12.75 (1H, уш. с, NH...N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.46 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 3.63 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.72 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-8); 7.18 (1H, д,  $J = 9.6$ , H-3); 7.50 (6H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*m* и -*p*); 7.62 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-7); 7.73 (4H, м, 4- и 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-*o*); 8.02 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-2). Найдено, %: С 83.02; Н 5.76; N 11.31.  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3$ . Вычислено, %: С 83.17; Н 5.64; N 11.19.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).
2. И. В. Аксенова, И. В. Боровлев, А. С. Ляховненко, С. В. Писаренко, А. В. Аксенов, *XTC*, 788 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 665 (2007)].
3. А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, И. В. Аксенова. *XTC*, *XTC*, 1080 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 868 (2008)].
4. И. В. Боровлев, А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, С. В. Писаренко, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2275 (2007).
5. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
6. A. E. S. Fairfull, D. A. Peak, W. F. Short, T. I. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 4700 (1952).
7. E. F. Lier, S. Hunig, H. Quast, *Angew. Chem.*, **80**, 799 (1968).
8. A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1 (1987).

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

Поступило 17.01.2008