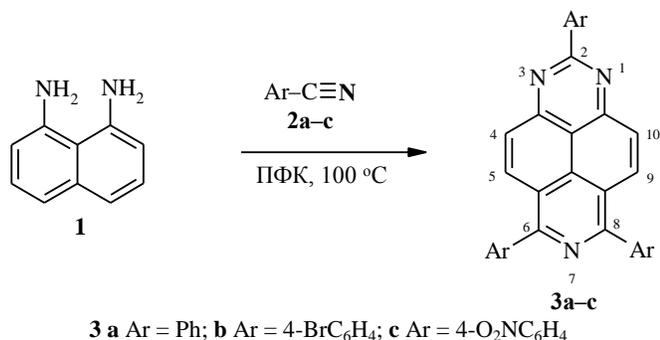


НЕОЖИДАННЫЙ РЕЗУЛЬТАТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,8-ДИАМИНОНАФТАЛИНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ НИТРИЛАМИ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: 1,8-диаминонафталин, перимидин, полифосфорная кислота, 1,3,5-триазапирены, аннелирование, ацилирование.

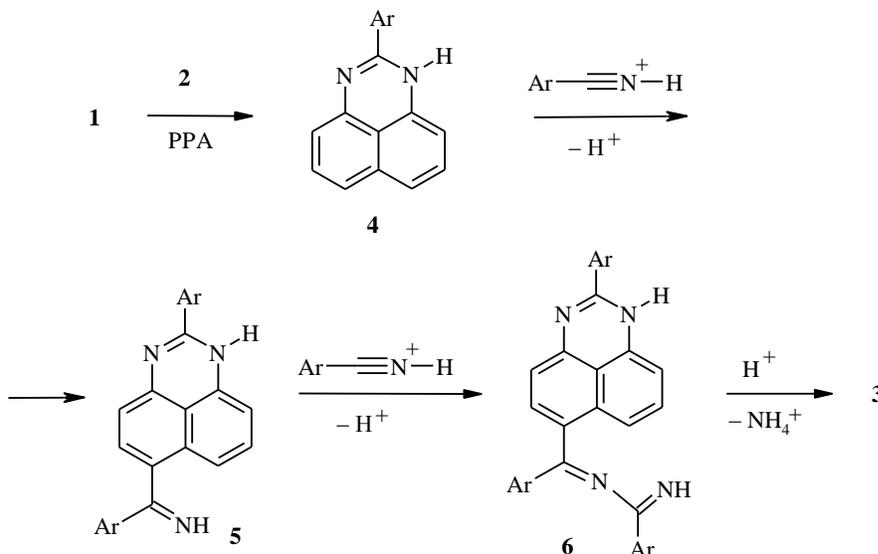
Взаимодействие дигидрохлорида 1,8-диаминонафталина с ацетонитрилом и бутиронитрилом при повышенной температуре приводит к 2-метил- и 2-пропилперимидину соответственно [1]. Мы исследовали взаимодействие 1,8-диаминонафталина (**1**) с нитрилами ароматических кислот **2** в ПФК*, полагая, что оно завершится образованием либо 2-Ar-перимидинов, либо (по аналогии с карбоновыми кислотами [2])



* Использована ПФК с 86% содержанием P₂O₅; получена по методике [3].

продуктами их ацилирования. Реакция действительно протекает при нагревании реагентов выше 100 °С, однако ее продуктами неожиданно оказались неизвестные ранее 2,6,8-триарил-1,3,7-триазапирены **3a-c**.

Предполагаемый механизм этого превращения включает образование 2-Ar-перимидина **4**, электрофильную атаку **4** катионом нитрилия по положению 6(7), а затем по атому азота кетимина **5** с образованием интермедиата **6** и его последующую циклизацию по *peri*-положению. Последующая ароматизация происходит путем элиминирования аммиака.



Таким образом, взаимодействие ароматических нитрилов в ПФК с *peri*-диамином **1** приводит не только к замыканию перимидинового цикла, но и к *peri*-аннелированию *[c,d]*пиридинового кольца, позволяя получать *in one pot* 2,6,8-триарилпроизводные неизвестного ранее 1,3,7-три-азапирена. В дальнейшем мы намерены исследовать насколько общей является эта реакция по отношению к перимидинам и другим конденсированным ароматическим и гетероароматическим соединениям.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker-200 (200 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

Общая методика. Смесь 0.158 г (1 ммоль) 1,8-диаминонафталина (**1**), 3.5 ммоль соответствующего нитрила и 3–4 г ПФК интенсивно перемешивают 3 ч при 180 °С. Реакционную массу охлаждают до 80 °С, выливают при перемешивании в 30 мл холодной воды, подщелачивают раствором аммиака до pH ~8, осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Сухое вещество экстрагируют 1.5 ч в аппарате Сокслета этилацетатом. Раствор упаривают, выпавший осадок отфильтровывают.

2,6,8-Трифенил-1,3,7-триазапирен (3а, $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3$). Выход 0.155 г (35%). Желтые кристаллы, т. пл. 286–288 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.61 (9H, м, *H-m u -p* 2-, 6- и 8- C_6H_5); 7.95 (4H, д, $J = 7.5$, 6- и 8- C_6H_5 , *H-o*); 8.26 (2H, д, $J = 9.5$, *H-5,9*); 8.76 (2H, д, $J = 9.5$, *H-4,10*); 8.84 (2H, д, $J = 7.5$, *o-H*, 2- C_6H_5). Найдено, %: С 86.09; Н 4.21; N 9.49. $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3$. Вычислено, %: С 85.89; Н 4.42; N 9.69.

2,6,8-Три(4-бромфенил)-1,3,7-триазапирен (3б, $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{N}_3$). Выход 0.168 г (24%). Желтые кристаллы, т. пл. 193–195 °С (из спирта). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.61 (4H, д, $J = 8.8$, 6- и 8- C_6H_5); 7.74 (2H, д, $J = 8.1$, *H-m* 2- C_6H_5); 7.94 (4H, д, $J = 8.8$, *H-o* 6- и 8- C_6H_5); 8.29 (2H, д, $J = 9.5$, *H-5,9*); 8.72 (2H, д, $J = 9.5$, *H-4,10*); 8.75 (2H, д, $J = 8.1$, *H-o* 2- C_6H_5). Найдено, %: С 55.72; Н 2.38; N 6.21. $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{N}_3$. Вычислено, %: С 55.56; Н 2.41; N 6.27.

2,6,8-Три(4-нитрофенил)-1,3,7-триазапирен (3с, $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_6$). Выход 0.142 г (27%). Желтые кристаллы, т. пл. 182–184 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.98 (4H, д, $J = 8.7$, *H-o* 6-, 8- C_6H_5); 8.29 (2H, д, $J = 9.5$, *H-5,9*); 8.42 (4H, д, $J = 8.7$, 3,5-*H-m* 6-, 8- C_6H_5); 8.46 (2H, д, $J = 8.5$, *H-m* 2- C_6H_5); 8.76 (2H, д, $J = 9.5$, *H-4,10*); 8.79 (2H, д, $J = 8.5$, *C-2*, *H-o* 2- C_6H_5). Найдено, %: С 65.68; Н 2.81; N 14.67. $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено, %: С 65.50; Н 2.84; N 14.78.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. L. Holljes, E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, **9**, 31 (1944).
2. А. Ф. Пожарский, И. В. Боровлев, И. С. Кашпаров, *XTC*, 543 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 480 (1975)].
3. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).

И. В. Аксенова, И. В. Боровлев, А. С. Ляховненко,
С. В. Писаренко, А. В. Аксенов

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

Поступило 04.05.2007

