

Ши Ван Данг, А. В. Гулевская, А. Ф. Пожарский, Р. В. Котелевская

ПУРИНЫ, ПИРИМИДИНЫ  
И КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

22\*. СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 7-АЛКИНИЛ-  
И 6,7-ДИАЛКИНИЛЛУМАЗИНОВ

Взаимодействием 1,3-диметил-6,7-дихлорлумазина с терминальными алкинами в условиях реакции Соногаширы получены 7-алкинил-6-хлор- и 6,7-диалкинил-1,3-диметиллумазины. Показано, что алкиниллумазины легко присоединяют первичные и вторичные алкиламины по 7-алкинильной группе, образуя устойчивые енамины, гидролиз которых дает 7-(β-гидроксивинил)лумазины. Осуществлены гетероциклизации 7-(β-аминовинил)- и 7-(β-гидроксивинил)лумазинов в пирроло-, пиридо-, фууро- и пираноптеридины.

**Ключевые слова:** 1-алкины, 7-алкинил-1,3-диметил-6-хлорлумазины, 6,7-диалкинил-1,3-диметиллумазины, 1,3-диметил-6,7-дихлорлумазин, енамины, пирано[2,3-*g*]птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионы, пирано[3,4-*g*]птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионы, пиридо[3,4-*g*]птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионы, пирроло[2,3-*g*]птеридин-6,8(5*H*,7*H*)-дионы, фууро[2,3-*g*]птеридин-6,8(5*H*,7*H*)-дионы, кросс-сочетание по Соногашире, металлокомплексный катализ.

Последние годы ознаменовались подлинным ренессансом химии ацетиленов. Разработаны эффективные методы их синтеза, основанные на катализируемых переходными металлами реакциях кросс-сочетания органогалогенидов и трифлатов с 1-алкинами [2], алкинилбороновыми кислотами [3] и алкинилстаннанами [4]. Ставшие доступными ацетилены с успехом применяются в синтезе разнообразных карбо- и гетероциклических соединений [5–8]. В связи с открытием эндиновых антибиотиков огромное внимание привлекает так называемая бергмановская циклизация (*Z*)-3-ен-1,5-дионов, а также синтез веществ, содержащих этот фрагмент [9, 10].

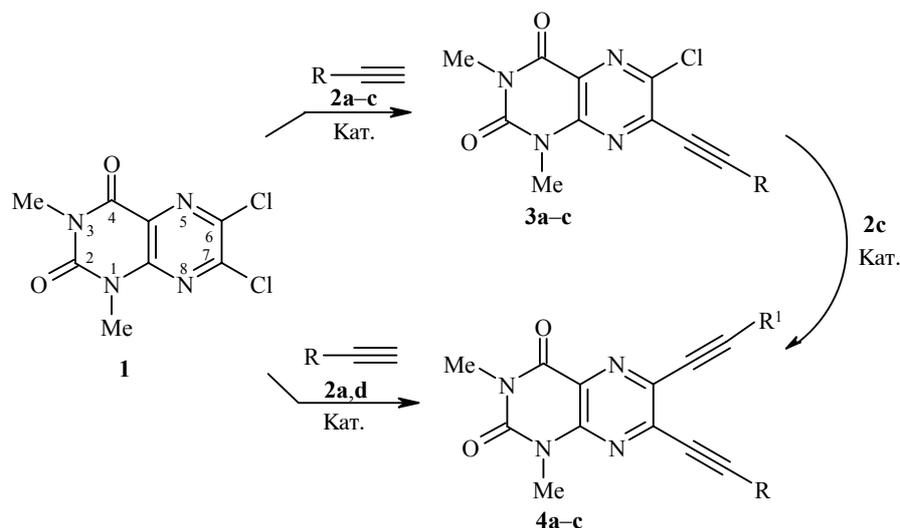
Недавно мы сообщали о синтезе 6-алкинил-1,3-диметиллумазинов и их гетероциклизации в пирроло[3,2-*g*]- и тиено[3,2-*g*]птеридин-5,7(6*H*,8*H*)-дионы [11]. В развитие этих исследований мы поставили своей целью осуществить синтез и изучить реакции циклизации, в том числе бергмановскую, для 7-алкинил- и 6,7-диалкинил-1,3-диметиллумазинов. В настоящей статье представлены результаты нашей работы по синтезу и гетероциклизации алкиниллумазинов. Данные о циклизации Бергмана будут изложены в отдельном сообщении.

В качестве исходного соединения был выбран 1,3-диметил-6,7-дихлорлумазин (**1**) [12], в котором различная подвижность атомов хлора позволяет проводить как моно-, так и дизамещение [13]. Мы нашли, что взаимодействие

\* Сообщение 21 см. [1].

соединения **1** с эквимольным количеством 1-алкина **2a–c** в условиях

реакции Соногаширы [2] при 20–30 °С приводит к образованию 7-алкинилпроизводных **3a–c** с выходом 20–64%. Реакция дихлорлумазина **1** с двукратным избытком ацетиленов **2a,d** при более высокой температуре (90–100 °С) дает 6,7-диалкиниллумазины **4a,b** (23–33%). Сочетанием 7-фенилэтинил-6-хлорлумазина **3a** с 1-пиперидиноциклогексилацетиленом **2c** при 90–100 °С с выходом 36% получено соединение **4c**.



Кат. = Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ДМФА, Ar;

**2, 3 a** R = Ph, **b** R = 1-гидроксициклогексил-1, **c** R = 1-пиперидиноциклогексил-1;

**2 d** R = SiMe<sub>3</sub>; **4 a** R = R' = Ph; **b** R = R' = SiMe<sub>3</sub>; **c** R = Ph, R' = 1-пиперидиноциклогексил-1

Строение соединений **3** и **4** подтверждено спектральными данными и элементным анализом (табл. 1–3). В ИК спектрах моноацетиленов **3** присутствует полоса  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  средней интенсивности при 2207–2223 см<sup>-1</sup>. В ИК спектрах диалкиниллумазинов **4** наблюдаются два сигнала тройных связей умеренной интенсивности, в случае триметилсилильного производного **4b** подобные сигналы отсутствуют.

Предлагаемый нами метод получения 6,7-диалкинил-1,3-диметиллумазинов **4**, несмотря на более низкие выходы, имеет свои преимущества перед недавно описанным способом, основанным на циклизации 5,6-диамино-1,3-диметилурацила с диэтинил-1,2-дикетонами [14], поскольку позволяет последовательно вводить в молекулу **1** различные алкинильные группы.

На основании данных [15] мы предположили, что замещение атома хлора аминогруппой в моноацетилене **3** и последующая гетероциклизация амина **5** приведут к пирроло[3,2-g]птеридин-6,8(5H,7H)-дионам **6**, изомерным ранее полученным пирролам **7** [11]. Ожидалось также, что взаимодействие 6,7-диалкиниллумазинов **4** с аминами позволит получить [c]-конденсированные пирролы **8** (ср. [16]).

## Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ )
		C=O	C $\equiv$ C	
1	2	3	4	5
<b>3a</b>	3.52 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.71 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 7.46 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.69 (2H, м, H <sub>Ph</sub> )	1663, 1727	2207	
<b>3b*</b>	1.5–1.8 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> циклогексил); 2.10 (5H, м, 2CH <sub>2</sub> циклогексил + OH); 3.51 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.67 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1)	1660, 1723	2223	
<b>3c</b>	1.55 (12H, м, 3CH <sub>2</sub> циклогексил + $\beta$ - и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 2.15 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> циклогексил); 2.71 (4H, м, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 3.51 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.68 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1)	1600, 1714	2207	
<b>4a</b>	3.53 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.73 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 7.46 (6H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.69 (4H, м, H <sub>Ph</sub> )	1663, 1714	2200, 2213	264 (4.42), 316 (4.45), 405 (4.28)
<b>4b</b>	0.27 (9H, c, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 0.32 (9H, c, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 3.50 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.67 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1)	1675, 1724	–	288 (4.31), 305 (4.32), 380 (4.12)
<b>4c</b>	1.34 (2H, м, циклогексил); 1.57 (12H, м, 3CH <sub>2</sub> циклогексил + $\beta$ - и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 2.13 (2H, м, циклогексил); 2.66 (4H, м, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 3.53 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.71 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1)	1663, 1720	2207, 2233	299 (4.30), 385 (4.31)
<b>9a**</b>	0.93 (3H, т, $J = 7.1$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.60 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.26 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.49 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.67 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 5.73 (1H, c, =CH); 7.47 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 10.13 (1H, м, NH)	1667, 1713	–	340 (3.89), 445 (4.36), 460 (4.44)
<b>9b**</b>	1.26 (3H, т, $J = 7.3$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.33 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.51 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.69 (3H, c, 1-CH <sub>3</sub> ); 5.94 (1H, c, =CH); 7.31 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.49 (7H, м, H <sub>Ph</sub> ); 10.01 (1H, м, NH)	1675, 1710	–	293 (4.48), 383 (4.30), 455 (4.51), 468 (4.52)
<b>9c**</b>	0.92 (3H, т, $J = 7.3$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.65 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.27 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.51 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.69 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 5.95 (1H, c, =CH); 7.31 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.47 (м, 7H, H <sub>Ph</sub> ); 10.02 (1H, м, NH)	1660, 1707	2205 (сл.)	294 (4.44), 383 (4.25), 452 (4.15), 460 (4.45)
<b>9d**</b>	0.87 (3H, т, $J = 7.1$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.34 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.54 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.30 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.52 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.69 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 5.95 (1H, c, =CH); 7.32 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.45 (м, 7H, H <sub>Ph</sub> ); 10.01 (1H, м, NH)	1663, 1700	–	293 (4.45), 384 (4.28), 455 (4.35), 470 (4.38)
<b>9e**</b>	1.26 (3H, т, $J = 7.3$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.40–1.85 (14H, м, циклогексил + $\beta$ - и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 2.05 (2H, м, циклогексил); 2.57 (4H, м, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 3.50 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.68 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 5.98 (1H, c, =CH); 7.43 (5H, c, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 9.94 (1H, м, NH)	1665, 1713	2213 (сл.)	260 (4.39), 365 (4.13), 446 (4.47), 465 (4.50)
<b>9f**</b>	0.85 (3H, т, $J = 7.1$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.20–1.75 (18H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + циклогексил + $\beta$ - и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 2.03 (2H, м, циклогексил); 2.56 (4H, м, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 3.30 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.50 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 3.67 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 6.00 (1H, c, =CH); 7.43 (5H, c, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 9.92 (1H, м, NH)	1660, 1700	2195 (сл.)	374 (4.18), 463 (4.42)
<b>10a</b>	1.68 (6H, м, $\beta$ - и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 2.56 (3H, c, CH <sub>3</sub> -1); 3.31 (4H, м, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> пиперидино); 3.36 (3H, c, CH <sub>3</sub> -3); 5.99 (1H, c, =CH); 7.25 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.40 (3H, м, H <sub>Ph</sub> )	1660, 1710	–	337 (3.85), 458 (4.43)

1	2	3	4	5
<b>10b</b>	2.59 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 3.28 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 3.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.76 (4H, м, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 6.00 (1H, с, =CH); 7.26 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.41 (3H, м, H <sub>Ph</sub> )	1666, 1700	–	443 (4.46)
<b>10c</b>	2.62 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 3.28 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 3.40 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.77 (4H, м, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 6.30 (1H, с, =CH); 7.25 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.40 (6H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.59 (2H, м, H <sub>Ph</sub> )	1665, 1715	–	294 (4.51), 369 (4.29), 445 (4.47)
<b>10d</b>	1.80–2.05 (3H, м, CH <sub>2</sub> циклогексил + OH); 2.87 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> циклогексил); 3.35 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 3.47 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.66 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 3.67 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> циклогексил); 3.75 (4H, м, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 5.95 (1H, с, H-9)	1663, 1695	–	351 (3.83), 464 (3.71)
<b>11a***</b>	Для <b>11a</b> : 3.52 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.61 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 4.77 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.40–7.70 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 8.05 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); для <b>11'a</b> : 3.50 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.72 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 6.76 (1H, с, =CH); 7.40–7.70 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 8.00 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 14.04 (1H, с, OH)	1660, 1723	–	250 (4.30), 337 (3.93), 427 (4.25), 450 (4.21)
<b>11b***</b>	Для <b>11b</b> : 3.53 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.63 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 4.85 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.40–7.90 (10H, м, H <sub>Ph</sub> ); для <b>11'b</b> : 3.51 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.72 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 6.93 (1H, с, =CH); 7.40–7.90 (10H, м, H <sub>Ph</sub> ); 8.00 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 13.94 (1H, с, OH)	1680, 1725	2210	257 (4.34), 287 (4.38), 356 (4.31), 435 (4.33), 448(4.31)
<b>12a</b>	0.71 (3H, т, $J = 7.5$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.69 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> -7); 3.80 (3H, с, CH <sub>3</sub> -5); 4.44 (2H, т, $J = 7.5$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.68 (1H, с, H-3); 7.55 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1660, 1717	–	371 (4.41)
<b>12b</b>	0.73 (3H, т, $J = 7.3$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.11 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.62 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.57 (3H, с, CH <sub>3</sub> -7); 3.80 (3H, с, CH <sub>3</sub> -5); 4.48 (2H, т, $J = 7.5$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6.68 (1H, с, H-3); 7.53 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1673, 1700	–	373 (4.41)
<b>13</b>	3.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> -7); 3.78 (3H, с, CH <sub>3</sub> -5); 7.24 (1H, с, H-3); 7.54 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.98 (2H, м, H <sub>Ph</sub> )	1660, 1713	–	344 (4.20), 378 (4.58), 398 (4.65)
<b>14</b>	1.50–2.10 (10H, м, циклогексил); 3.22 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 3.48 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.64 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 3.80 (4H, м, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> морфолино); 5.87 (1H, с, H-9)	1640, 1682	–	334 (3.78), 426 (4.43)
<b>15a</b>	0.53 (3H, т, $J = 7.5$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.36 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.29 (2H, т, $J = 7.1$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.52 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.67 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 6.05 (1H, с, =CH); 7.14 (1H, с, H-9); 7.37 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.45–7.65 (8H, м, H <sub>Ph</sub> )	1676, 1720	–	273 (4.59), 371 (4.06), 520 (3.11)
<b>15b</b>	0.55 (3H, т, $J = 7.3$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 0.92 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.30 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.32 (2H, т, $J = 7.1$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.52 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.67 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 6.04 (1H, с, =CH); 7.15 (1H, с, H-9); 7.37 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.45–7.65 (8H, м, H <sub>Ph</sub> )	1660, 1714	–	273 (4.59), 372 (4.05), 520 (3.08)
<b>16</b>	3.50 (3H, с, CH <sub>3</sub> -3); 3.66 (3H, с, CH <sub>3</sub> -1); 6.51 (1H, с, =CH); 7.12 (1H, с, H-9); 7.38 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.52 (3H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.78 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.88 (2H, м, H <sub>Ph</sub> )	1660, 1717	–	275 (4.52), 399 (4.08), 498 (4.08)

\*  $\nu_{\text{O-H}} 3415 \text{ см}^{-1}$ .\*\*  $\nu_{\text{N-H ac.}} 3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ .\*\*\*  $\nu_{\text{O-H ac.}} 3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ .

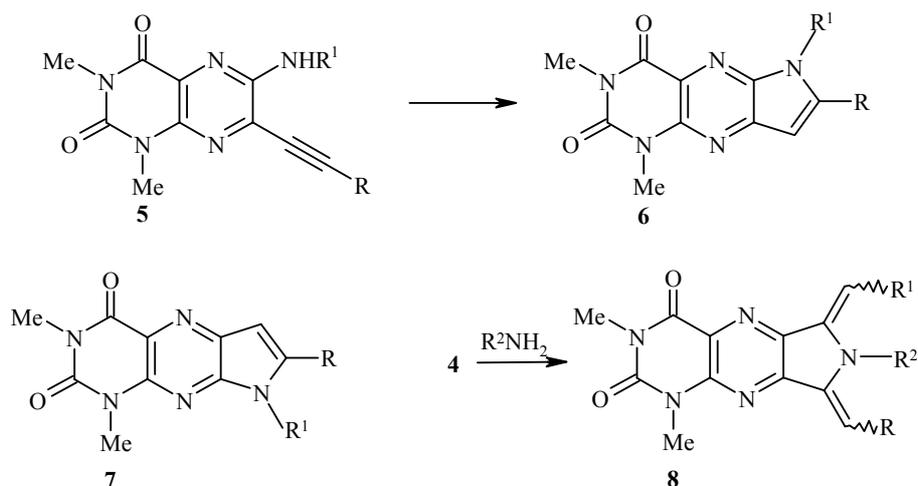
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 4a, 9d

Со- еди- нение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)										
	C-2	C-4	C-4a	C-6	C-7	C-8a	C $\equiv$ C(6)	C $\equiv$ C(7)	C=C	C <sub>ph</sub>	Другие сигналы
<b>4a</b>	150.25 (м)	158.87 (кв, $^3J = 2.4$ )	143.91	125.12	136.96	145.48 (кв, $^3J = 2.6$ )	85.39, 96.02 (т, $^3J = 5.8$ )	86.33, 99.94 (т, $^3J = 4.9$ )	–	120.88 (т, $^2J = 8.3$ ); 121.57 (т, $^2J = 7.9$ ); 128.50 (д. м, $^1J = 155.3$ ); 128.64 (д. м, $^1J = 163.7$ ); 129.62 (д. т, $^1J = 151.8$ , $^2J = 7.8$ ); 130.47 (д. т, $^1J = 162.1$ , $^2J = 7.8$ ); 132.47 (д. т, $^1J = 164.0$ , $^2J = 6.6$ ); 132.04 (д. т, $^1J = 165.7$ , $^2J = 6.7$ )	29.02 (кв, $^1J = 142.7$ , CH <sub>3</sub> - 3); 29.50 (кв, $^1J = 143.0$ , CH <sub>3</sub> -1)
<b>9d</b>	163.86 (м)	159.31 (кв, $^3J = 2.4$ )	156.89 (д, $^3J = 3.0$ )	117.80	145.50 (м)	150.89 (м)	85.98, 94.46 (т, $^3J = 5.3$ )	–	93.22 (д, $^1J = 163.7$ ), 132.39 (д, $^2J = 3.6$ )	122.09 (т, $^2J = 7.7$ ); 127.75 (д. м, $^1J = 161.0$ ); 128.28 (д. м, $^1J = 162.1$ ); 128.56 (д. м, $^1J = 160.9$ ); 128.96 (д. т, $^1J = 161.6$ , $^2J = 7.3$ ); 129.60 (д. м, $^1J = 164.0$ ); 131.80 (д. м, $^1J = 163.4$ ); 136.14 (м)	13.52 (кв, $^1J = 125.2$ , CH <sub>3</sub> ); 19.78 (т, $^1J = 122.3$ , CH <sub>2</sub> ); 28.65 (кв, $^1J = 142.1$ , CH <sub>3</sub> -3); 29.23 (кв, $^1J = 141.5$ , CH <sub>3</sub> -1); 33.09 (т, $^1J = 118.0$ , CH <sub>2</sub> ); 45.27 (т, $^1J = 138.1$ , CH <sub>2</sub> )

## Характеристики синтезированных соединений

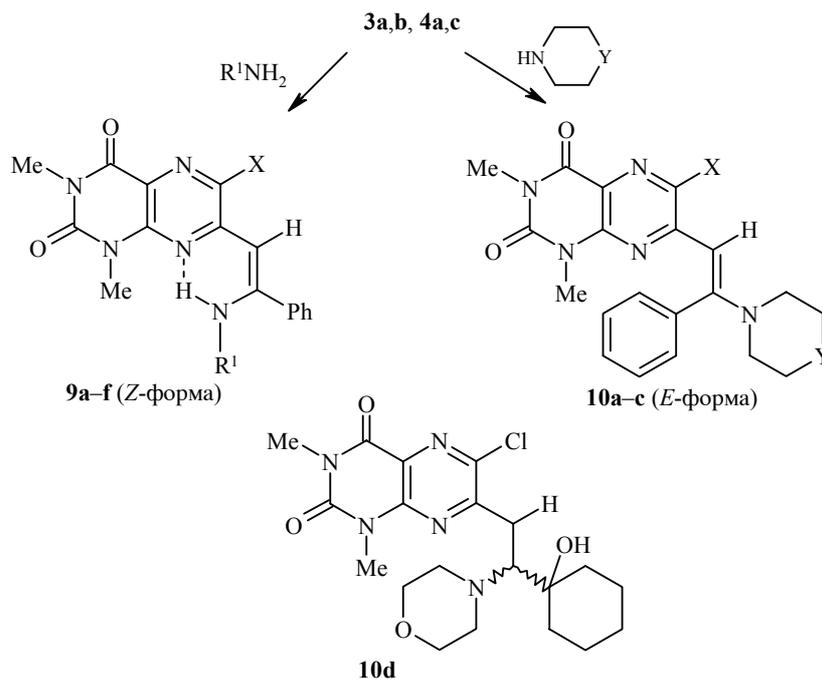
Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		C	H	N	Cl		
<b>3a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>58.65</u>	<u>3.43</u>	<u>17.01</u>	<u>11.05</u>	241–243	64
		58.81	3.37	17.15	10.87		
<b>3b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>54.92</u>	<u>5.03</u>	<u>16.19</u>	<u>10.12</u>	202–205	46
		55.09	4.88	16.07	10.19		
<b>3c</b>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>60.64</u>	<u>6.33</u>	<u>16.67</u>	<u>8.38</u>	148–150	20
		60.65	6.26	16.85	8.54		
<b>4a</b>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>73.56</u>	<u>3.94</u>	<u>14.10</u>	–	225–227	33
		73.47	4.08	14.29	–		
<b>4b</b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	<u>56.45</u>	<u>6.14</u>	<u>14.61</u>	–*	175–177	23
		56.25	6.25	14.58	–*		
<b>4c</b>	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.34</u>	<u>6.31</u>	<u>14.49</u>	–	214–216	54
		72.35	6.44	14.55	–		
<b>9a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>58.98</u>	<u>5.40</u>	<u>18.03</u>	<u>9.39</u>	181–183	93
		59.14	5.19	18.16	9.21		
<b>9b</b>	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.47</u>	<u>5.13</u>	<u>16.00</u>	–	230–233	54
		71.40	5.26	16.02	–		
<b>9c</b>	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.91</u>	<u>5.42</u>	<u>15.49</u>	–	197–199	93
		71.84	5.54	15.52	–		
<b>9d</b>	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.18</u>	<u>5.88</u>	<u>15.23</u>	–	195–197	84
		72.26	5.81	15.05	–		
<b>9e</b>	C <sub>31</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<u>70.63</u>	<u>7.36</u>	<u>15.81</u>	–	185–188	54
		70.72	7.22	15.97	–		
<b>9f</b>	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<u>71.31</u>	<u>7.75</u>	<u>15.04</u>	–	165–167	80
		71.48	7.58	15.16	–		
<b>10a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>61.41</u>	<u>5.29</u>	<u>17.13</u>	<u>8.70</u>	216–218	95
		61.24	5.35	17.01	8.63		
<b>10b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>58.22</u>	<u>5.01</u>	<u>17.06</u>	<u>8.71</u>	276–278	99
		58.04	4.84	16.93	8.59		
<b>10c</b>	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>70.05</u>	<u>5.29</u>	<u>14.53</u>	–	215–217	99
		70.14	5.22	14.61	–		
<b>10d</b>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	<u>55.23</u>	<u>6.06</u>	<u>16.26</u>	<u>7.94</u>	191–193	97
		55.11	5.97	16.07	8.15		
<b>11a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>55.84</u>	<u>3.65</u>	<u>16.36</u>	<u>10.31</u>	118–220	98
		55.73	3.77	16.25	10.30		
<b>11b</b>	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>70.31</u>	<u>4.34</u>	<u>13.74</u>	–	225–227	90
		70.24	4.39	13.66	–		
<b>12a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>65.40</u>	<u>5.62</u>	<u>19.93</u>	–	192–194	60
		65.33	5.44	20.06	–		
<b>12b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>66.03</u>	<u>5.91</u>	<u>19.45</u>	–	186–188	73
		66.12	5.78	19.28	–		
<b>13</b>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>62.47</u>	<u>4.06</u>	<u>18.00</u>	–	273–275	65
		62.34	3.90	18.16	–		
<b>14</b>	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	<u>60.09</u>	<u>6.43</u>	<u>17.70</u>	–	278–280	55
		60.15	6.27	17.54	–		
<b>15a</b>	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.01</u>	<u>5.70</u>	<u>15.39</u>	–	278–280	88
		71.84	5.54	15.52	–		
<b>15b</b>	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.33</u>	<u>5.96</u>	<u>14.87</u>	–	198–200	85
		72.26	5.81	15.05	–		
<b>16</b>	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>70.42</u>	<u>4.25</u>	<u>13.74</u>	–	292–294	67
		70.24	4.39	13.66	–		

\* Найдено Si 14.38%; вычислено Si 14.58%.



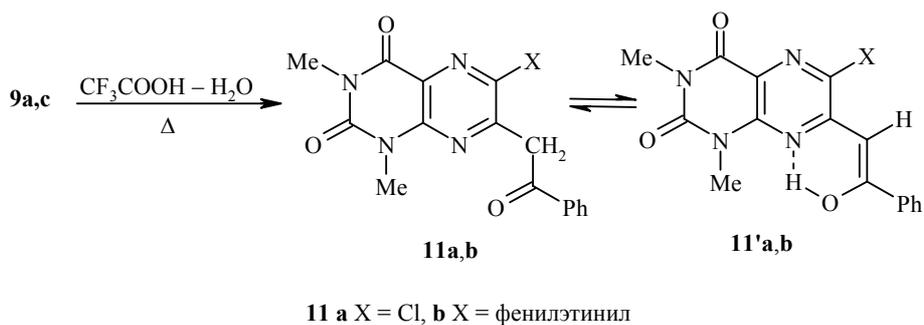
Однако оказалось, что как при 20 °С, так и при кипячении 7-фенилэтинил-6-хлорлумазина **3a** в пропилаmine вместо ожидаемого аминопроизводного **5** ( $R = Ph$ ,  $R^1 = Pr$ ) с выходом 93% образуется енамин **9a** (табл. 1, 3). Спектр ЯМР  $^1H$  соединения **9a** содержит однопротонный синглет винильного протона при 5.73 м. д. и слаборазрешенный триплет протона NH при 10.13 м. д. Положение последнего сигнала свидетельствует о наличии в молекуле **9a** внутримолекулярной водородной связи между атомом N(8) лумазинового ядра и протоном NH алкиламиногруппы. Образованию енамина **9a**, очевидно, способствует то обстоятельство, что алкинильная группа в соединении **3a** сопряжена с карбонилем  $C(4)=O$  и, таким образом, активирована к нуклеофильной атаке, в то время как, атом хлора пассивирован за счет донорного влияния гетероатома N(1).

6,7-Диалкиниллумазины **4a,c** взаимодействуют с аминами аналогично, образуя уже при  $-10 \div 25$  °С енамины **9b-f** (табл. 1–4). Хотя в ИК спектрах последних полосы  $\nu_{C\equiv C}$  чрезвычайно слабы или вовсе отсутствуют, сравнение спектров ЯМР  $^{13}C$  диацетилена **4a** и продукта присоединения **9d** не оставляет сомнений в правильности структуры **9** (табл. 2). Так, в спектре 6,7-ди(фенилэтинил)лумазина **4a** присутствуют четыре сигнала *sp*-гибридных атомов углерода двух связей  $C\equiv C$ : два синглета при 85.4 и 86.3 м. д. и два триплета при 96.0 ( $^3J_{C,H} = 5.8$  Гц) и 99.9 м. д. ( $^3J_{C,H} = 4.9$  Гц), отнесенные к атомам углерода, непосредственно связанным с фенильным кольцом и взаимодействующим с его *ortho*-протонами. В спектре енамина **9d** наблюдаются синглет при  $J = 86.0$  Гц и триплет при 94.5 м. д. ( $^3J_{C,H} = 5.3$  Гц) от ацетиленовых атомов углерода 6-алкинильной группы, а также дублет метинового атома углерода при 93.2 ( $^1J_{C,H} = 163.7$  Гц) и дублет при 132.4 м. д. ( $^2J_{C,H} = 3.6$  Гц) от другого атома C винильной группы. Весьма характерен для понимания структуры **9d** сигнал мостикового атома C(4a), проявляющийся как дублет с константой  $^3J_{C,H} = 3$  Гц, свидетельствующей о взаимодействии ядра C(4a) и протона NH алкиламиногруппы через водородную связь.



**9 a** X = Cl, R<sup>1</sup> = Pr; **b** X = фенилэтинил, R<sup>1</sup> = Et; **c** X = фенилэтинил, R<sup>1</sup> = Pr;  
**d** X = фенилэтинил, R<sup>1</sup> = Bu; **e** X = 1-пиперидиноциклогексил-1-этинил, R<sup>1</sup> = Et;  
**f** X = 1-пиперидиноциклогексил-1-этинил, R<sup>1</sup> = Bu; **10 a** X = Cl, Y = CH<sub>2</sub>; **b** X = Cl, Y = O;  
**c** X = фенилэтинил, Y = O

Енамины **9** – весьма стабильные вещества, не гидролизующиеся даже при кипячении в 20% растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Однако при нагревании в 50% трифторуксусной кислоте соединения **9a,c** образуют кетоны **11**, находящиеся в равновесии с енолами **11'**. По данным ЯМР <sup>1</sup>H, соотношение **11a** : **11'a** 1.6 : 1, а для **11b** : **11'b** 1 : 4.8.

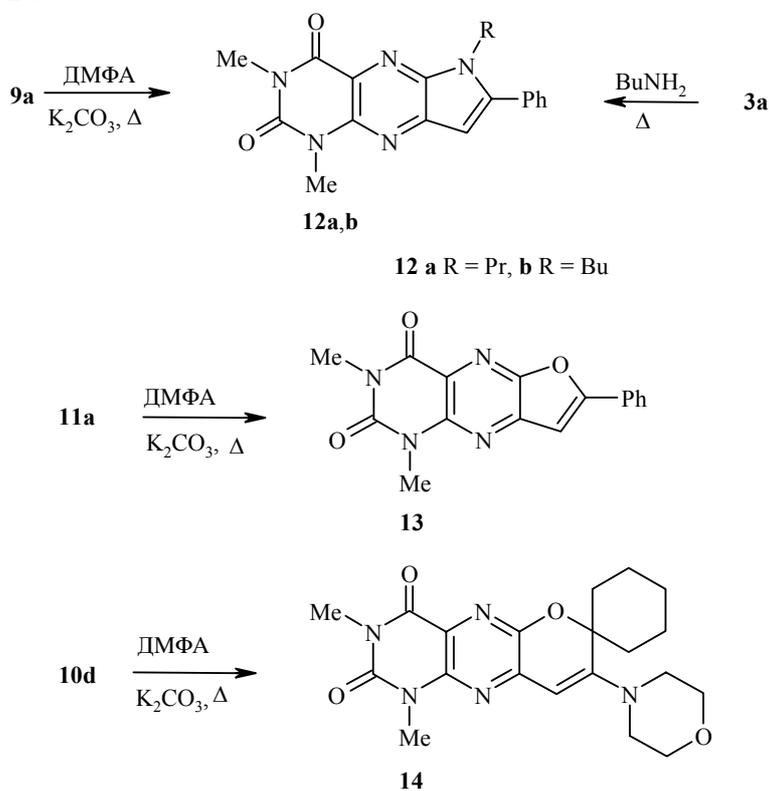


7-Алкинил- (**3**) и 6,7-диалкиниллумазины **4** образуют стабильные енамины **10a-d** и при действии вторичных аминов (пиперидина и морфолина). Однако, в отличие от енаминов **9a-f**, соединения **10a-c** имеют *E*-конфигурацию, о чем можно судить по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 1). Так, сигнал протонов N(1)-метильной группы соединений **10** (δ 2.6 м. д.) лежит на ~1 м. д. в более слабом поле, чем лумазинов **3, 4, 9**, что может быть связано только с экранирующим эффектом бензольного кольца. Из сопо-

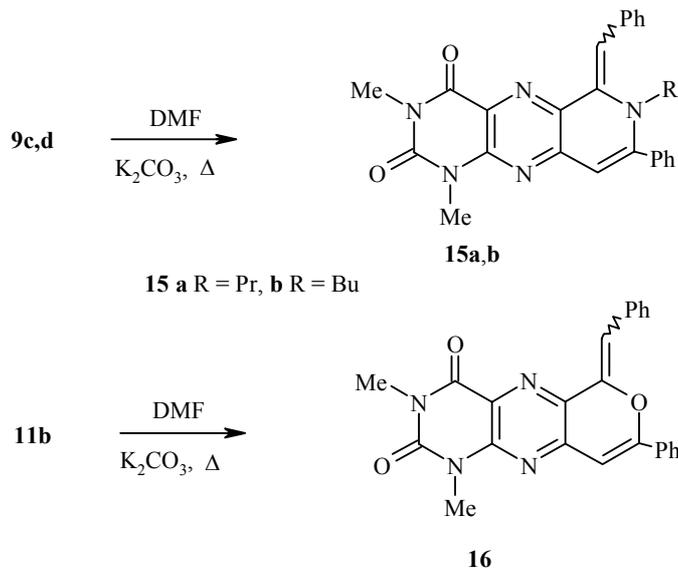
ставления енаминов **9** и **10** следует, что их стабильность обеспечивается не столько внутримолекулярной водородной связью, сколько сопряжением аминогруппы с гетерокольцом.

Реакционная способность 7-алкинил-6-хлор- и 6,7-диалкинил-1,3-диметиллумазинов по отношению к аминам в целом напоминает поведение их хиноксалиновых аналогов [17, 18]. Различие заключается в том, что атом хлора в 2-алкинил-3-хлорхиноксалинах более подвижен, а в диалкинилхиноксалинах обе связи  $C\equiv C$  способны к присоединению аминов, давая легко гидролизующиеся енамины.

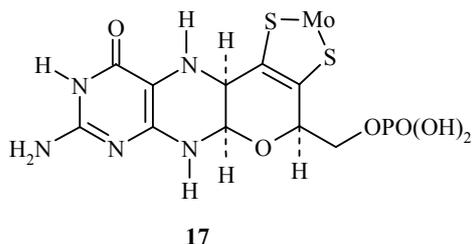
Мы установили, что, в отличие от реакции с пропиламином, которая не приводит к трициклическому продукту **12a**, длительное кипячение 7-фенилэтинил-6-хлорлумазина **3a** в бутиламіне, дает пирролоптеридин **12b** (выход 73%), по-видимому, образующийся через енамин типа **9**. Об этом говорит тот факт, что енамин **9a** при обработке поташом в ДМФА образует пирролоптеридин **12a** (60%). В тех же условиях кетон **11a** и соединение **10d** циклизируются, соответственно, в фуроптеридин **13** (65%) и пираноптеридин **14** (55%). Характеристики соединений **12–14** приведены в табл. 1 и 3.



При нагревании енаминов **9c,d** с  $K_2CO_3$  в ДМФА с высоким выходом образуются пиридоптеридины **15a,b**. В тех же условиях соединение **11b** циклизуется в пиран **16** (67%). В отличие от оранжевых исходных веществ **9**, **11b** ( $\lambda_{max}$  450–470 нм), метиленовые ангидрооснования **15** и **16** окрашены в глубокий пурпурный цвет ( $\lambda_{max}$  498–520 нм).



В заключение отметим, что гетероциклизации  $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{15}$  и  $\mathbf{11b} \rightarrow \mathbf{16}$  являются новым методом синтеза [c]-конденсированных пиранов и пиридинов. Кроме того, полученные в данной работе пираны  $\mathbf{14}$  и  $\mathbf{16}$  имеют гетеросистему, изомерную той, которая лежит в основе кофермента молибдоптерина  $\mathbf{17}$ .



Т а б л и ц а 4

Масс-спектры соединений

Соединение	$m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)*
<b>9c</b>	452 $[M+1]^+$ (28), 451 $[M]^+$ (100), 450 $[M-1]^+$ (26), 437 $[M-CH_2]^+$ (10), 423 $[M-C_2H_4]$ или $M-CO^+$ (13), 410 (18), 423 $[M-C_3H_6]^+$ (16), 394 $[M-C_2H_5CH=NH]$ или $[M-CH_3NCO]^+$ (10), 119 (20), 105 (15), 104 (40), 91 (20), 81 (18), 77 (20), 59 (30)
<b>15a</b>	452 $[M+1]^+$ (23), 451 $[M]^+$ (84), 450 $[M-1]^+$ (58), 410 (26), 409 $[M-C_3H_6]^+$ (96), 408 $[M-C_3H_7]^+$ (100), 394 $[M-C_2H_5CH=NH]$ или $M-CH_3NCO^+$ (10), 360 (17), 334 (13), 333 (55), 323 (14), 294 (11), 292 (11), 255 (12), 226 (12), 205 (24), 118 (23), 119 (24), 91 (78), 85 (32), 83 (49), 77 (26), 57 (18), 56 (14), 51 (13), 44 (35), 43 (55), 42 (22), 41 (48), 40 (20), 39 (18)
<b>11b</b>	410 $[M]^+$ (17), 105 (100), 77 (33), 44 (13)
<b>16</b>	411 $[M+1]^+$ (19), 410 $[M]^+$ (73), 409 $[M-1]^+$ (45), 395 $[M-CH_3]^+$ (16), 324 (13), 205 (31), 163 (10), 148 (11), 140 (10), 121 (11), 108 (12), 105 (49), 104 (16), 103 (15), 102 (10), 91 (55), 90 (19), 89 (18), 83 (18), 77 (100), 65 (12), 63 (13), 51 (27), 50 (12), 44 (20), 42 (16), 39 (17)

\* Пики с интенсивностью менее 10% опущены.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Specord IR-71 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  измерены на спектрометре Bruker-250 (250 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  при 20 °С. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Unity-300 (75 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт  $\text{Me}_4\text{Si}$ . УФ спектры зарегистрированы на приборе Specord M-40 в хлороформе. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) получены на спектрометре МХ-1321А. Хроматография проводилась на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  III-IV ст. акт. по Брокману, элюент хлороформ, проявление парами иода. Температуры плавления изменялись в стеклянных капиллярах на приборе ПТП и не корректировались.

Характеристики полученных соединений представлены в табл. 1–3.

**Получение соединений 3а–с** (общая методика). Смесь 261 мг (1 ммоль) 1,3-диметил-6,7-дихлорлумазина, 1.25 ммоль соответствующего алкина **2а–с**, 103 мг (0.75 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 18.3 мг (0.02 ммоль)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , 41.9 мг (0.16 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 9.5 мг (0.05 ммоль)  $\text{CuI}$  в 3 мл абс. ДМФА перемешивают 2 ч при 25 °С в атмосфере аргона. Выделение и очистку проводят различным образом.

**1,3-Диметил-7-фенилэтинил-6-хлорлумазин (3а)**. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С и обрабатывают 5 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и изопропиловым спиртом. Перекристаллизовывают из *i*-PrOH.

**7-(1-Гидроксициклогексилэтинил)-1,3-диметил-6-хлорлумазин (3б)**. Реакционную смесь упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.1. Перекристаллизовывают из *i*-PrOH.

**1,3-Диметил-7-(1-пиперидиноциклогексилэтинил)-6-хлорлумазин (3с)**. Реакционную смесь упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают бесцветную фракцию с  $R_f$  0.5. Перекристаллизовывают из метанола.

**1,3-Диметил-6,7-ди(фенилэтинил)лумазин (4а)**. Смесь 261 мг (1 ммоль) 1,3-диметил-6,7-дихлорлумазина, 0.28 мл (2.5 ммоль) фенилацетилена, 207 мг (1.5 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 18.3 мг (0.02 ммоль)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , 41.9 мг (0.16 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 9.5 г (0.05 ммоль)  $\text{CuI}$  в 3 мл абс. ДМФА перемешивают 1 ч при 90–100 °С в атмосфере аргона. Далее прибавляют 0.14 мл (1.25 ммоль) фенилацетилена и перемешивают еще 1 ч, затем упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.5. Перекристаллизовывают из *i*-PrOH.

**1,3-Диметил-6,7-ди(триметилсилилэтинил)лумазин (4б)**. Смесь 261 мг (1 ммоль) 1,3-диметил-6,7-дихлорлумазина, 0.35 мл (2.5 ммоль) триметилсилилацетилена, 18.3 мг (0.02 ммоль)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , 41.9 мг (0.16 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 9.5 г (0.05 ммоль)  $\text{CuI}$  в 10 мл  $\text{Et}_3\text{N}$  нагревают 2 ч в запаянной ампуле в атмосфере аргона при 100 °С. Затем упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают светложелтую фракцию с  $R_f$  0.75. Перекристаллизовывают из метанола.

**1,3-Диметил-6-(1-пиперидиноциклогексилэтинил)-7-фенилэтиниллумазин (4с)**. Смесь 326.5 мг (1 ммоль) соединения **3а**, 238.8 мг (1.25 ммоль) алкина **2с**, 103.5 мг (0.75 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 18.3 мг (0.02 ммоль)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , 41.9 мг (0.16 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 9.5 г (0.05 ммоль)  $\text{CuI}$  в 3 мл абс. ДМФА перемешивают 2 ч при 90–100 °С в атмосфере аргона. Затем упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.2. Перекристаллизовывают из *i*-PrOH.

**1,3-Диметил-7-(2-пропиламино-2-фенилвинил)-6-хлорлумазин (9а)**. Раствор 163 мг (0.5 ммоль) соединения **3а** в 10 мл амина перемешивают 2 ч при 25 °С. Отгоняют амин, сухой остаток экстрагируют 10 мл хлороформа. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.2–0.3. Перекристаллизовывают из этанола.

**1,3-Диметил-6-фенилэтинил-7-(2-этиламино-2-фенилвинил)лумазин (9б)**. Раствор 196 мг (0.5 ммоль) соединения **4а** в 50 мл этиламина перемешивают 2 ч при –10 °С. Упаривают досуха, сухой остаток экстрагируют 10 мл хлороформа. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.2–0.3. Перекристаллизовывают из этанола.

**1,3-Диметил-7-(2-пропиламино-2-фенилвинил)-6-фенилэтиниллумазин (9с).** Раствор 196 мг (0.5 ммоль) соединения **4а** в 10 мл пропиламина перемешивают 2 ч при 25 °С. Отгоняют амин, сухой остаток экстрагируют 10 мл хлороформа. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.2–0.3. Перекристаллизовывают из этанола.

**7-(2-Бутиламино-2-фенилвинил)-1,3-диметил-6-фенилэтиниллумазин (9d)** получают аналогично **9с** из соединения **4а** и бутиламина.

**1,3-Диметил-6-(1-пиперидиноциклогексил)этинил-7-(2-этиламино-2-фенилвинил)-лумазин (9е)** получают аналогично **9b** из соединения **4с** и этиламина.

**1,3-Диметил-7-(2-бутиламино-2-фенилвинил)-6-(1-пиперидиноциклогексил)этиниллумазин (9f)** получают аналогично **9с** из соединения **4с** и бутиламина.

**1,3-Диметил-7-(2-пиперидино-2-фенилвинил)-6-хлорлумазин (10а)** получают аналогично **9а** из соединения **3а** и пиперидина.

**1,3-Диметил-7-(2-морфолино-2-фенилвинил)-6-хлорлумазин (10b)** получают аналогично **9а** из соединения **3а** и морфолина.

**1,3-Диметил-7-(2-морфолино-2-фенилвинил)-6-фенилэтиниллумазин (10с)** получают аналогично **9с** из соединения **4а** и морфолина.

**7-[2-(1-Гидроксициклогексил)-2-морфолиновинил]-1,3-диметил-6-хлорлумазин (10d)** получают аналогично **9а** из соединения **3b** и морфолина.

**1,3-Диметил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-6-хлорлумазин (11а).** Раствор 192.8 мг (0.5 ммоль) соединения **9а** в 3 мл 50% трифторуксусной кислоты кипятят 5 мин и упаривают досуха. Остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают ярко-желтую фракцию с  $R_f$  0.35. Перекристаллизовывают из этанола.

**1,3-Диметил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-6-фенилэтиниллумазин (11b)** получают аналогично **11а** из соединения **9с**.

**5,7-Диметил-1-пропил-2-фенилпирроло[2,3-*g*]птеридин-6,8(5H,7H)-дион (12а).** Раствор 192.8 мг (0.5 ммоль) соединения **9а** и 41.4 мг (0.3 ммоль)  $K_2CO_3$  в 10 мл ДМФА нагревают 20 ч при 120 °С. Упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают светло-желтую фракцию с  $R_f$  0.35. Перекристаллизовывают из этанола.

**1-Бутил-5,7-диметил-2-фенилпирроло[2,3-*g*]птеридин-6,8(5H,7H)-дион (12b).** Раствор 163.3 мг (0.5 ммоль) соединения **3а** в 50 мл бутиламина кипятят в течение 5 дней. Отгоняют бутиламин, экстрагируют сухой остаток 10 мл хлороформа. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают светло-желтую фракцию с  $R_f$  0.35. Перекристаллизовывают из этанола.

**5,7-Диметил-2-фенилфуро[2,3-*g*]птеридин-6,8(5H,7H)-дион (13).** Раствор 174.5 мг (0.5 ммоль) соединения **11а** и 41.4 мг (0.3 ммоль)  $K_2CO_3$  в 10 мл ДМФА нагревают 2 ч при 90 °С. Упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.4. Перекристаллизовывают из 2-пропанола.

**1,3-Диметил-8-морфолино-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-7-спироциклогексан-7H-пирано[2,3-*g*]птеридин (14).** Раствор 218 мг (0.5 ммоль) соединения **10d** и 41.4 мг (0.3 ммоль)  $K_2CO_3$  в 5 мл ДМФА нагревают 1 ч при 100 °С. Упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают желтую фракцию с  $R_f$  0.15. Перекристаллизовывают из этанола.

**6-Бензилиден-1,3-диметил-7-пропил-8-фенил-6,7-дигидропиридо[3,4-*g*]птеридин-2,4(1H,3H)-дион (15а).** Раствор 226 мг (0.5 ммоль) соединения **9с** и 41.4 мг (0.3 ммоль)  $K_2CO_3$  в 5 мл ДМФА кипятят 1 ч. Упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируют хлороформом и собирают пурпурную фракцию с  $R_f$  0.6. Перекристаллизовывают из этанола.

**6-Бензилиден-7-бутил-1,3-диметил-8-фенил-6,7-дигидропиридо[3,4-*g*]птеридин-2,4(1H,3H)-дион (15b)** получают аналогично **15а** из соединения **9d**.

**6-Бензильден-1,3-диметил-8-фенил-6Н-пирано[3,4-*g*]птеридин-2,4(1H,3H)-дион (16).** Раствор 205 мг (0.5 ммоль) соединения **11b** и 41.4 мг (0.3 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 5 мл ДМФА кипятят 1 ч. Упаривают досуха, остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют до ~5 мл, хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюируют хлороформом и собирают темно-красную фракцию с R<sub>f</sub> 0.4. Перекристаллизовывают из этанола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-96800).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Горюненко, А. В. Гулевская, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 810 (2004).
2. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **16**, 4467 (1975).
3. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
4. E. Shirakawa, K. Yamasaki, T. Hiyama, *Synthesis*, 1554 (1998).
5. J. J. Li, G. W. Gribble, *Palladium in Heterocyclic Chemistry. A Guide for the Synthetic Chemist*, Tetrahedron Organic Chemistry Series, Amsterdam, 2002, **20**.
6. R. C. Larock, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1435 (1999).
7. K. V. Roesch, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **67**, 86 (2002).
8. N. G. Kundu, M. Pal, J. S. Mahanty, S. K. Dasgupta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 41 (1992).
9. K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**, 1387 (1991).
10. H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 502 (2003).
11. А. В. Гулевская, Ши Ван Данг, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1328 (2003).
12. F. F. Blicke, H. C. Godt, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2798 (1954).
13. A. Heckel, W. Pfeleiderer, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 708 (1986).
14. N. Choy, K. C. Russell, *Heterocycles*, **51**, 13 (1999).
15. A. Arcadi, S. Sacchi, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2581 (1989).
16. M. S. Shvartsberg, J. D. Ivanchikova, N. I. Lebedeva, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5757 (2000).
17. D. Ames, M. I. Brohi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1384 (1980).
18. D. Ames, J. C. Mitchell, C. C. Takundwa, *J. Chem. Soc. Res. (S)*, 144 (1985).

Ростовский государственный университет,  
Ростов-на-Дону 344090  
e-mail: agulevskaya@chimfak.rsu.ru

Поступило в редакцию 19.05.2004