

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

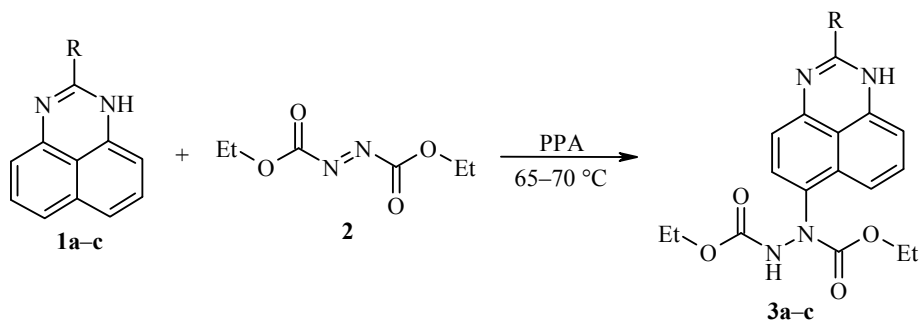
СИНТЕЗ ДИЭТИЛ-1-(1H-ПЕРИМИДИН-6(7)-ИЛ)-
ГИДРАЗИН-1,2-ДИКАРБОКСИЛАТОВ

Ключевые слова: перимидин, полифосфорная кислота, диэтилазодикарбоксилат, диэтил-1-(1H-перимидин-6(7)-ил)гидразин-1,2-дикарбоксилаты, аминирование.

Арилгидразины являются широко используемыми интермедиатами в синтезе различных веществ, обладающих полезными свойствами: индолы, пиразолы и многие другие. До начала наших работ гидразины перимидинового ряда известны не были, хотя разработка метода синтеза таких соединений позволила бы получить перимидины с гетарильным заместителем в положении 6(7) и создать новые методы *перу*-аннелирования азотсодержащих гетероциклов.

Хорошо известно, что стандартным методом получения арилгидразинов является следующая синтетическая последовательность: нитрование – восстановление – диазотирование – восстановление. В последнее время были разработаны одностадийные методы синтеза арилгидразинов, основанные на использовании диэтилазодикарбоксилата (2). В качестве катализаторов использовались кислоты Льюиса [1–4] или Бренстеда [4, 5].

В настоящей работе мы осуществили реакцию перимидинов 1a–c с диэтилазодикарбоксилатом (2) в мольном соотношении 1:1.15 в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК, PPA) при 65–70 °C. В этом случае с выходами 36–43% были получены неизвестные ранее диэтил-1-(1H-перимидин-6(7)-ил)гидразин-1,2-дикарбоксилаты 3a–c.



1, 3 a R = H, b R = Me, c R = Ph

Умеренный выход, вероятно, связан в первую очередь с частичным осмолением реакционной смеси, а также с очень хорошей растворимостью соединений 3a–c в воде.

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на С,Н,N-анализаторе CHN-1. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М фирмы

Химлаборприбор. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён на пластинах Silufol UV-254, элюент EtOAc, проявление в парах иода. Использовалась коммерчески доступная ПФК с 80% содержанием P₂O₅.

Диэтил-1-(1H-перимидин-6(7)-ил)гидразин-1,2-дикарбоксилаты 3a–c (общая методика). Растворяют 1.00 ммоль соответствующего перимидина **1a–c** в 2–3 г ПФК. Поддерживая температуру 65–70 °С, при интенсивном перемешивании к реакционной смеси добавляют 0.2 г (1.15 ммоль) диэтилазодикарбоксилата (**2**). Перемешивание при этой температуре продолжают в течение 3 ч. Затем реакционную смесь выливают в 30 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака, экстрагируют 3×50 мл бутанола. Бутанол упаривают, остаток разделяют тонкослойной хроматографией.

Диэтил-1-(1H-перимидин-6(7)-ил)гидразин-1,2-дикарбоксилат (3a). Выход 0.14 г (41%). Коричневые кристаллы. Т. пл. 231–233 °С (с разл., EtOAc). R_f 0.42 (EtOAc–EtOH, 3:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.19 (6H, т, J = 6.7, 2CH₃CH₂); 4.09 (4H, к, J = 6.7, 2CH₃CH₂); 6.43 (1H, д, J = 7.3, H-9(4)); 6.52 (1H, д, J = 8.1, H-4(9)); 7.02 (1H, д, J = 8.5, H-7(6)); 7.12 (1H, д, д, J = 8.5, J = 7.3, H-8(5)); 7.33 (1H, д, J = 8.1, H-5(8)); 7.41 (1H, с, H-2); 9.61 (1H, уш. с, NHCO); 10.04 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 59.81; Н 5.22; N 16.34. C₁₇H₁₈N₄O₄ Вычислено, %: С 59.64; Н 5.30; N 16.37.

Диэтил-1-(2-метил-1H-перимидин-6(7)-ил)гидразин-1,2-дикарбоксилат (3b). Выход 0.15 г (43%). Коричневые кристаллы. Т. пл. 243–245 °С (с разл., EtOAc). R_f 0.42 (EtOAc–EtOH, 3:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.19 (6H, т, J = 6.7, 2CH₃CH₂); 2.05 (3H, с, 2-CH₃); 4.08 (4H, к, J = 6.7, 2CH₃CH₂); 6.41 (1H, д, J = 7.3, H-9(4)); 6.52 (1H, д, J = 8.1, H-4(9)); 6.98 (1H, д, J = 8.5, H-7(6)); 7.10 (1H, д, д, J = 8.5, J = 7.3, H-8(5)); 7.48 (1H, д, J = 8.1, H-5(8)); 9.65 (1H, уш. с, NHCO); 10.03 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 60.74; Н 5.62; N 15.66. C₁₈H₂₀N₄O₄ Вычислено, %: С 60.67; Н 5.66; N 15.72.

Диэтил-1-(2-фенил-1H-перимидин-6(7)-ил)гидразин-1,2-дикарбоксилат (3c). Выход 0.15 г (36%). Коричневые кристаллы. Т. пл. >300 °С (с разл., EtOAc). R_f 0.47 (EtOAc). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.21 (6H, т, J = 6.7, 2CH₃CH₂); 4.11 (4H, к, J = 6.7, 2CH₃CH₂); 6.69 (1H, д, J = 7.3, H-9(4)); 6.79 (1H, д, J = 8.1, H-4(9)); 7.08 (1H, д, J = 8.5, H-7(6)); 7.16 (1H, д, д, J = 8.5, J = 7.3, H-8(5)); 7.41 (1H, д, J = 8.1, H-5(8)); 7.55–7.59 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.06 (2H, д, J = 7.7, H-2,6 Ph); 9.65 (1H, уш. с, NHCO); 10.03 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 60.14; Н 5.26; N 13.28. C₂₃H₂₂N₄O₄ Вычислено, %: С 60.02; Н 5.30; N 13.39.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Gu, B. S. Neo, Y. Zhang, *Org. Lett.*, **13**, 1872 (2011).
2. J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, G. Mahesh Kumar, C. Madan, *Synlett*, 1781 (2001).
3. S. Bombek, R. Lenarsi, M. Kocevar, L. Saint-Jalmes, J.-R. Desmurs, S. Polan, *Chem. Commun.*, 1494 (2002).
4. А. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, Ю. И. Смушкевич, *Обзор. журн. по химии*, **1**, 350 (2011).
5. Y. Leblanc, N. Boudreault, *J. Org. Chem.*, **60**, 4268 (1995).

**А. С. Колесникова, А. М. Жиров, И. В. Аксенова,
А. С. Ляховненко, А. В. Аксенов***

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

Поступило 2.05.2012