

И. В. Боровлев\*, О. П. Демидов, С. В. Писаренко,  
О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова

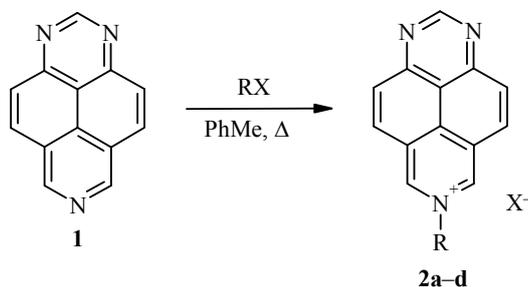
### 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В РЯДУ СОЛЕЙ 7-ОКСОАЛКИЛ-1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНИЯ

Синтезирован ряд новых солей 7-R-1,3,7-триазапирения. Исследована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения в случае солей 7-β-оксоалкил-1,3,7-триазапирения.

**Ключевые слова:** пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен, соли 7-β-оксоалкил-1,3,7-триазапирения, 1,3-диполярное циклоприсоединение, кватернизация.

На фоне известных достижений химии азинов, азолов и их конденсированных аналогов свойства *пери*-аннелированных азагетероароматических систем остаются практически неизвестными. К их числу относится и объект нашего изучения – 1,3,7-триазапирен (**1**), а также соли 7-алкил-1,3,7-триазапирения (**2**). Обобщая выполненные ранее исследования, следует отметить, что особый способ сочленения карбо- и гетероколец в молекуле этого гетероцикла определяет и его особые свойства. К числу таковых следует отнести необычайную легкость ONSH\*-реакций, протекающих в водном растворе в нейтральной, щелочной и кислой среде, а также склонность к двойному нуклеофильному замещению [1–7].

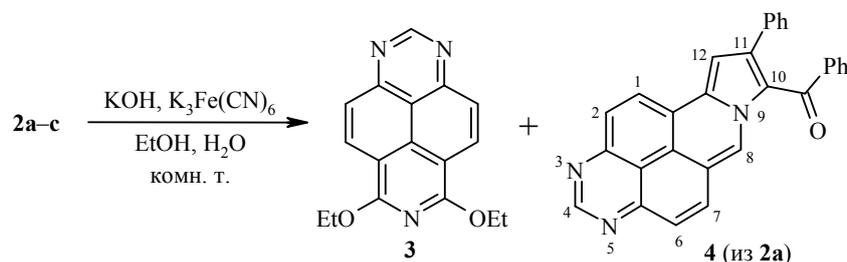
Для более детального изучения реакции окислительного гидроксирования мы, помимо уже известных солей 7-алкил-1,3,7-триазапирения [1], синтезировали ряд новых, включающих активную метиленовую группу. Как выяснилось, кватернизация 1,3,7-триазапирена (**1**) аллилбромидом и бензилхлоридом, а также этилбромацетатом в ацетонитриле завершается установлением равновесия, несмотря на избыток галогенида и длительное кипячение. Лучшие выходы получены при кипячении реагентов в толуоле. В результате впервые синтезированы галогениды 7-аллил- (**2b**), 7-бензил- (**2c**) и 7-этоксикарбонилметил-1,3,7-триазапирения (**2d**); соль **2a** была описана ранее [1].



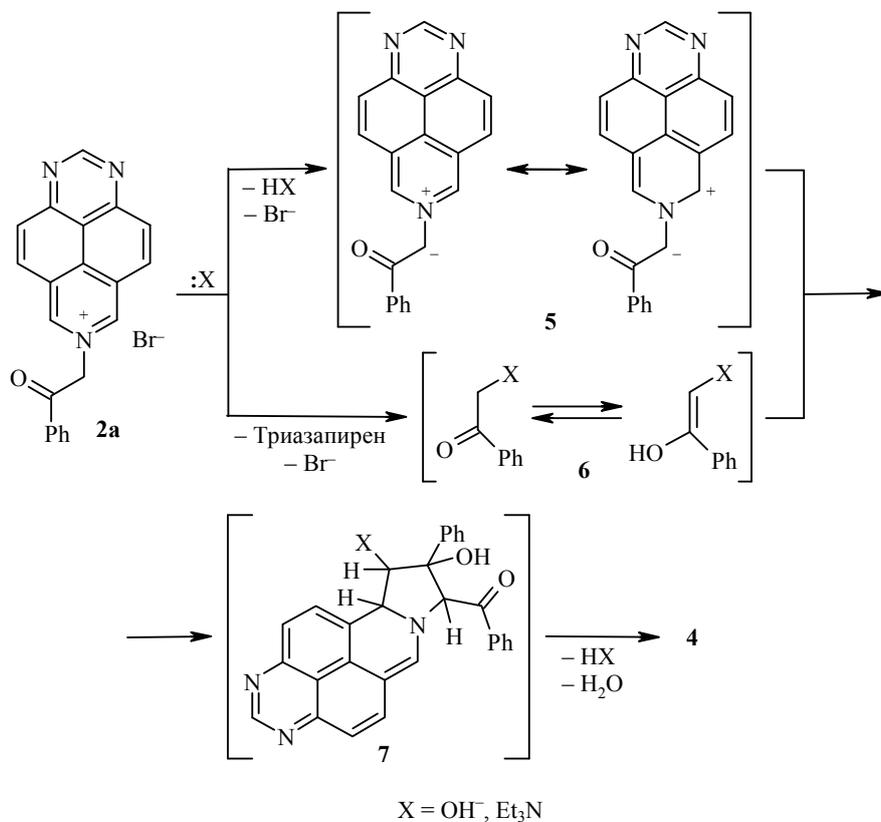
**2 a** R = CH<sub>2</sub>COPh, X = Br; **b** R = аллил, X = Br; **c** R = Bn, X = Cl; **d** R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et, X = Br

\* ONSH (Oxidative Nucleophilic Substitution of Hydrogen) – окислительное нуклеофильное замещение водорода.

При попытке окислительного гидроксирования солей 7-фенацил- (**2a**), 7-аллил- (**2b**) и 7-бензил-1,3,7-триазапирения (**2c**) в водно-спиртовом растворе в присутствии щёлочи и окислителя ( $K_3Fe(CN)_6$ ) выяснилось, что реакция протекает неоднозначно с образованием продуктов осмоления. Единственным соединением, выделенным нами в случае солей **2b** и **2c**, несколько неожиданно оказался уже известный 6,8-диэтокси-1,3,7-триазапирен (**3**) с выходами 36 и 70% соответственно. Несложно было предположить, что образование соединения **3** является результатом  $S_N2$ -деалкилирования катионов **2a,b** и последующего окислительного алкоксилирования 1,3,7-триазапирена этиловым спиртом [6]. В случае бромида 7-фенацил-1,3,7-триазапирения (**2a**), помимо диэтоксипроизводного **3** (выход 11%), выделено новое соединение, которому на основании спектральных данных приписано строение 10-бензоил-11-фенилпирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирена (**4**).

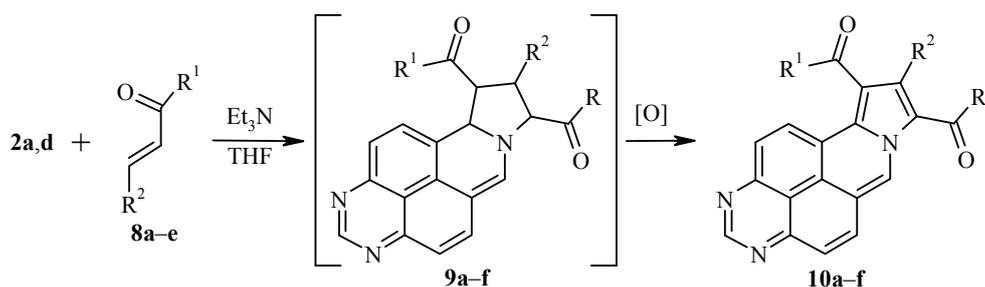


Как выяснилось далее, соединение **4** образуется из соли **2a** при действии водно-диоксанового раствора KOH (выход 25%), а также в системе триэтиламин–тетрагидрофуран (выход 35%).



Мы предположили, что соединение **4** образуется в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения, причём в роли 1,3-диполя выступает илид **5**, образующийся при депротонировании катиона **2a**, а в роли диполярофила – енольная форма феноцильного производного **6**, получающаяся *in situ* в результате  $S_N2$ -реакции. Ароматизация промежуточного аддукта **7** происходит путём отщепления молекул простых веществ, т. е. окислитель в этой реакции не требуется.

Далее мы обнаружили, что, если в качестве диполярофила использовать соединения с активированной двойной связью, например халконы **8a–e**, соли 7-β-оксоалкил-1,3,7-триазапирения **2a,d** легко образуют продукты циклоприсоединения **9a–f** красного цвета. Однако, ввиду их неустойчивости, реакцию проводили в присутствии окислителя ( $I_2$ ), получая неизвестные ранее производные пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирена **10a–f** (табл. 1).



Т а б л и ц а 1

Выходы пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапиренов **10a–f**

Соединение	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %
<b>10a</b>	Ph	Ph	Ph	56
<b>10b</b>	Ph	Ph	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52
<b>10c</b>	Ph	Ph	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42
<b>10d</b>	Ph	Ph	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	47
<b>10e</b>	Ph	Me	Ph	50
<b>10f</b>	OEt	Ph	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45

Попытки использовать для реакции другие растворители и окислители не привели к увеличению выхода соединений **10a–f**. Не исключено, что окислительные свойства на стадии ароматизации отчасти проявляет и исходный катион **2**; образующееся при этом неустойчивое дигидропроизводное 1,3,7-триазапирена вступает в процесс олигомеризации.

При попытке провести реакцию соли **2a** с циклогексеном мы получили лишь продукт "самосборки" – соединение **4**. Это позволяет сделать вывод о том, что выступающий в качестве диполярофила интермедиат **6** вступает в процесс циклоприсоединения с большей скоростью, чем неактивированный алкен.

Соединения **4** и **10a–f** являются кристаллическими веществами, их окраска варьирует от оранжевой до красно-коричневой. В УФ свете они характеризуются интенсивной флуоресценцией оранжевого цвета.

Характерной особенностью спектров ЯМР <sup>1</sup>H этих соединений являются слабopольные синглетные сигналы протонов в положениях 4 (10.5–10.7 м. д.) и 8 (9.6–9.7 м. д., табл. 2). В соответствии со строением в спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения **10b** имеется 30 сигналов, причём самые слабopольные сигналы (188.5 и 195.8 м. д.) относятся, несомненно, к атомам углерода двух карбонильных групп.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапиренов 4 и 10а–f

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)							Прочие протоны
		H-1 (1H, д)	H-2 (1H, д)	H-4 (1H, с)	H-6 (1H, д)	H-7 (1H, д)	H-8 (1H, с)	H-12 (1H, с)	
<b>4</b>	$\text{CDCl}_3$	8.31 ( $J=9.0$ )	8.83 ( $J=9.0$ )	10.61	8.21 ( $J=9.3$ )	7.78 ( $J=9.3$ )	9.62	7.48	7.04–7.11 (5H, м, H Ph); 7.18–7.22 (3H, м, H-3,4,5 $\text{COC}_6\text{H}_5$ ); 7.53 (2H, м, H-2,6 $\text{COC}_6\text{H}_5$ )
<b>10a</b>	$\text{CDCl}_3$	8.18 ( $J=9.3$ )	8.28 ( $J=9.3$ )	10.50	8.85 ( $J=9.3$ )	7.90 ( $J=9.3$ )	9.67	–	7.06–7.17 (5H, м, H Ph); 7.22–7.45 (5H, м, $\text{COC}_6\text{H}_5$ ); 7.73–7.78 (5H, м, $\text{COC}_6\text{H}_5$ )
<b>10b</b>	$\text{DMCO-d}_6$	8.17 ( $J=9.3$ )	8.57 ( $J=9.3$ )	10.60	8.69 ( $J=9.5$ )	7.83 ( $J=9.5$ )	9.58	–	6.96 (2H, д, $J=8.5$ ) и 7.02 (2H, д, $J=8.5$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 7.12–7.80 (10H, м, $2\text{COC}_6\text{H}_5$ )
<b>10c</b>	$\text{DMCO-d}_6$	8.18 ( $J=9.3$ )	8.58 ( $J=9.3$ )	10.66	8.72 ( $J=9.5$ )	7.86 ( $J=9.5$ )	9.60	–	7.11 (4H, уш. д, $J=7.5$ , H-2,6 $\text{COC}_6\text{H}_5$ ); 7.32 (2H, д, $J=8.8$ ) и 7.75 (2H, д, $J=8.8$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ); 7.23–7.35 (2H, м), 7.48–7.55 (2H, м) и 7.75–7.80 (2H, м, H-3,4,5 $2\text{COC}_6\text{H}_5$ )
	$\text{CDCl}_3$	8.16 ( $J=9.3$ )	8.29 ( $J=9.3$ )	10.62	8.73 ( $J=9.3$ )	7.90 ( $J=9.3$ )	9.66	–	7.05 (4H, уш. д, $J=7.3$ , H-2,6 $\text{COC}_6\text{H}_5$ ); 7.32 (2H, д, $J=8.8$ ) и 7.75 (2H, д, $J=8.8$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ); 7.23–7.27 (2H, м), 7.38–7.49 (2H, м) и 7.67–7.72 (2H, м, H-3,4,5 $2\text{COC}_6\text{H}_5$ )
<b>10d</b>	$\text{CDCl}_3$	7.82 ( $J=9.3$ )	8.10 ( $J=9.3$ )	10.61	8.76 ( $J=9.5$ )	8.25 ( $J=9.5$ )	9.59	–	2.72 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 6.18 (2H, д, $J=8.8$ ) и 6.87 (2H, д, $J=8.8$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ); 7.03–7.25 (6H, м, H-3,4,5 $2\text{COC}_6\text{H}_5$ ); 7.52 (2H, уш. д, $J=7.0$ ) и 7.75 (2H, уш. д, $J=7.0$ , H-2,6 $2\text{COC}_6\text{H}_5$ )
<b>10e</b>	$\text{CDCl}_3$	8.28 ( $J=9.5$ )	9.24 ( $J=9.5$ )	10.49	8.21 ( $J=9.3$ )	7.83 ( $J=9.3$ )	9.64	–	2.13 (3H, с, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 7.03–7.22 (8H, м, H Ph, H-3,4,5 $\text{COC}_6\text{H}_5$ ); 7.45 (2H, м, H-2,6 $\text{COC}_6\text{H}_5$ )
<b>10f</b>	$\text{CDCl}_3$	8.10 ( $J=9.3$ )	8.27 ( $J=9.3$ )	10.68	8.66 ( $J=9.3$ )	7.86 ( $J=9.3$ )	9.61	–	1.03 (3H, т, $J=7.0$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.24 (2H, к, $J=7.0$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.30 (2H, д, $J=7.7$ ) и 7.73 (2H, д, $J=7.7$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 7.19 (5H, м, $\text{COC}_6\text{H}_5$ )

Масс-спектры соединений **4** и **10a–f**

Соединение	$m/z$ ( $I_{\text{отн.}}$ %)
<b>4</b>	423 [M] <sup>+</sup> (83), 422 (11), 395 (11), 394 (31), 347 (6), 346 (19), 318 (20), 317 (53), 316 (16), 290 (9), 289 (10), 262 (7), 211 (12), 205 (32), 204 (8), 178 (10), 177 (6), 151 (6), 106 (6), 105 (71), 78 (10), 77 (100), 76 (8), 51 (25), 50 (7), 39 (7)
<b>10a</b>	527 [M] <sup>+</sup> (20), 450 (5), 422 (5), 225 (6), 106 (7), 105 (100), 78 (11), 77 (93), 51 (9)
<b>10b</b>	562 [M] <sup>+</sup> (0.3), 242 (6), 106 (7), 105 (95), 78 (8), 77 (100), 51 (12)
<b>10c</b>	571 [M–H] <sup>+</sup> (0.2), 106 (6), 105 (100), 78 (7), 77 (100), 51 (12)
<b>10d</b>	570 [M] <sup>+</sup> (32), 423 (12), 394 (6), 318 (6), 317 (12), 316 (8), 285 (6), 134 (6), 106 (6), 105 (100), 78 (8), 77 (67), 51 (12)
<b>10e</b>	465 [M] <sup>+</sup> (13), 450 (6), 317 (5), 316 (6), 289 (7), 262 (7), 106 (9), 105 (99), 78 (10), 77 (100), 51 (28), 50 (6), 43 (69)
<b>10f</b>	529 [M] <sup>+</sup> (0.2), 106 (5), 105 (62), 78 (10), 77 (100), 76 (5), 51 (21)

Молекулярный ион соединения **4** относительно устойчив (интенсивность пика 83%), а молекулярный ион соединений **10a–f** крайне нестабилен (интенсивность пика 0–32%, табл. 3). Основным направлением первичной фрагментации молекулярного иона этих соединений является разрыв связей с карбонильной группой; при этом наибольшей интенсивностью характеризуются сигналы арильного и ароильного катионов.

Таким образом, реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения и последующего мягкого окисления получены первые представители новой гетероароматической системы – пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирена. Весьма нетривиальным оказалось образование 10-бензоил-11-фенилпирроло[2,1-*h*][1,3,7]-триазапирена из бромида 7-фенацил-1,3,7-триазапирения в щелочной среде, поскольку протекает оно в отсутствие внешнего диполярофила. Соли 7-алкил-1,3,7-триазапирения с лабильными *N*-заместителями при окислительном гидроксигировании легко подвергаются дезалкилированию, в дальнейшем превращения вступает образующийся 1,3,7-триазапирен.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Varian 800 FT-IR в тонком слое. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на приборе Bruker-250 (250 и 63 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (ЭУ 70 эВ). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён на пластинах Silufol UV-254. Идентичность соединений, полученных разными способами, установлена сравнением их ИК спектров.

1,3,7-Триазапирен [8] и бромид 7-фенацил-1,3,7-триазапирения [1] получены по литературным методикам.

**Соли 7-алкил-1,3,7-триазапирения 2b–d** (общая методика). Раствор 0.21 г (1 ммоль) 1,3,7-триазапирена (**1**) и 3 ммоль соответствующего алкилгалогенида в 20 мл толуола кипятят 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячим толуолом, затем петролейным эфиром, сушат и используют далее без дополнительной очистки.

**Бромид 7-аллил-1,3,7-триазапирения (2b)**. Выход 0.26 г (80%). Красно-коричневые кристаллы. Т. пл. 248–250 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.53–5.63 (2H, м, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>); 5.74–5.81 (2H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 6.30–6.46 (1H, м, CH=CH<sub>2</sub>); 8.67 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 9.3) и 9.10 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 9.3, H-4,5,9,10); 10.17 (1H, с, H-2); 10.31 (2H, с, H-6,8). Найдено, %: С 59.03; Н 4.00; N 12.58. С<sub>16</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 58.91; Н 3.71; N 12.88.

**Хлорид 7-бензил-1,3,7-триазапирения (2с).** Выход 0.24 г (75%). Тёмно-коричневые кристаллы, т. пл. 238–240 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.39 (2H, с,  $\text{N}^+\text{CH}_2$ ); 7.30–7.45 (5H, м, H Ph); 8.65 (2H, д,  $^3J = 9.4$ ) и 9.10 (2H, д,  $^3J = 9.4$ , H-4,5,9,10); 10.16 (1H, с, H-2); 10.55 (2H, с, H-6,8). Найдено, %: C 72.14; H 4.20; N 12.51.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3$ . Вычислено, %: C 72.40; H 4.25; N 12.66.

**Бромид 7-этоксикарбонилметил-1,3,7-триазапирения (2d).** Выход 0.27 г (78%). Тёмно-коричневые кристаллы, т. пл. 242–245 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.31 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.22 (2H, с,  $\text{N}^+\text{CH}_2$ ); 8.64 (2H, д,  $^3J = 9.3$ ) и 9.09 (2H, д,  $^3J = 9.3$ , H-4,5,9,10); 10.14 (1H, с, H-2); 10.32 (2H, с, H-6.8). Найдено, %: C 54.73; H 3.88; N 11.40.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 54.86; H 3.79; N 11.29.

**Взаимодействие солей 7-фенацил- (2a), 7-аллил- (2b) и 7-бензил-1,3,7-триазапирения (2с) с водно-спиртовой щёлочью в присутствии окислителя** (общая методика). Смесь 1 ммоль соли **2a–с**, 1 г (18 ммоль) KOH и 2 г (6 ммоль)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  перемешивают 7 ч при комнатной температуре в 20 мл 50% водн. EtOH. По окончании реакции смесь выливают в 100 мл воды. Дальнейшее выделение проводят разными способами (см. ниже).

**Из соли 2a.** Продукты реакции экстрагируют толуолом (3 × 30 мл), растворитель упаривают досуха в вакууме. Сухой остаток растирают с 0.5 г силикагеля и переносят в колонку для флеш-хроматографии [9] (адсорбент – силикагель). Элюируя EtOAc, собирают вторую и третью фракции жёлтого и оранжевого цвета соответственно (первая фракция коричневого цвета содержит небольшое количество смолистых веществ). После отгонки растворителя из второй фракции получают 0.032 г (11%) соединения **3**, из третьей – 0.105 г (25%) 10-бензоил-11-фенилпирроло[2,1- $h$ ][1,3,7]триазапирена (**4**).

**Из соли 2b.** Выделение и очистку продукта реакции проводят как в предыдущей методике, вымывая EtOAc вторую фракцию жёлтого цвета. После отгонки растворителя получают 0.105 г (36%) 6,8-диэтокси-1,3,7-триазапирена (**3**).

**Из соли 2с.** Выпавший при выливании в воду осадок продукта реакции отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 6,8-диэтокси-1,3,7-триазапирена (**3**) 0.204 г (70%). Жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. 235–236 °С (PhMe), что соответствует литературным данным [6].

**10-Бензоил-11-фенилпирроло[2,1- $h$ ][1,3,7]триазапирен (4).** А. К раствору 0.404 г (1 ммоль) бромида 7-фенацил-1,3,7-триазапирения (**2a**) в 20 мл 50% водного диоксана при  $\sim 80$  °С и интенсивном перемешивании добавляют 10 мл водного раствора, содержащего 0.227 г (4 ммоль) KOH. Смесь перемешивают при той же температуре ещё 1 ч, добавляют 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , экстрагируют  $n$ -BuOH (3 × 20 мл). Экстракт упаривают досуха, сухую смесь растирают с 0.5 г силикагеля, переносят в колонку для флеш-хроматографии [9] (адсорбент – силикагель). Элюируя смесью EtOAc–EtOH, 1:1, собирают оранжево-красную фракцию. После отгонки растворителя получают 0.106 г (25%) соединения **4**. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1662 (C=O). Найдено, %: C 82.33; H 4.21; N 9.75.  $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 82.25; H 4.05; N 9.92.

Б. Раствор 0.404 г (1 ммоль) бромида 7-фенацил-1,3,7-триазапирения (**2a**) и 0.510 г (5 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 10 мл ТГФ интенсивно перемешивают 2 ч при 75–80 °С, растворитель упаривают досуха в вакууме и очищают по методу А. Выход 0.148 г (35%).

**Пирроло[2,1- $h$ ][1,3,7]триазапирены 10a–f** (общая методика). Смесь 1 ммоль бромида 7-фенацил- (**2a**) или 7-этоксикарбонилметил-1,3,7-триазапирения (**2d**), 4 ммоль халкона **8a–e** и 1.21 г (12 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 20 мл ТГФ кипятят в течение 30 мин. Затем к раствору прибавляют 2.54 г (10 ммоль) иода и кипятят ещё в течение 2 ч. Реакционную смесь разбавляют 20 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и экстрагируют бензолом (3 × 50 мл). Экстракт промывают водой и упаривают досуха в вакууме. Сухой остаток растирают с 0.5 г силикагеля, переносят на колонку для флеш-хроматографии. Элюируют EtOAc, собирая фракцию оранжевого цвета (красно-коричневого цвета при получении соединения **10f**). Остаток, полученный после упаривания растворителя, перекристаллизовывают из смеси EtOH– $\text{C}_6\text{H}_6$ .

**10,12-Дибензоил-11-фенилпирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен (10a)** получают из соли **2a** и бензальацетофенона (**8a**). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 292–293 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1610 (уш., C=O). Найдено, %: С 82.07; Н 4.11; N 7.87.  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 81.96; Н 4.01; N 7.96.

**10,12-Дибензоил-11-(4-хлорфенил)пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен (10b)** получают из соли **2a** и 4-хлорбензальацетофенона (**8b**). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 264–265 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1613 (уш., C=O). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м. д.: 117.0; 117.2; 119.0; 119.9; 121.4 (2С); 128.0; 128.2; 128.3; 128.5; 128.6; 128.7; 129.0; 130.0; 130.2; 131.0; 131.8; 132.3; 132.7; 134.2; 134.3; 135.5; 137.9; 138.2; 139.1; 151.3; 157.8; 157.9; 188.5; 195.8. Найдено, %: С 76.79; Н 3.72; N 7.56.  $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 76.94; Н 3.59; N 7.48.

**10,12-Дибензоил-11-(4-нитрофенил)пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен (10c)** получают из соли **2a** и 4-нитробензальацетофенона (**8c**). Жёлто-коричневые кристаллы. Возг. > 254 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1618 (уш., C=O). Найдено, %: С 75.32; Н 3.61; N 9.65.  $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 75.52; Н 3.52; N 9.78.

**10,12-Дибензоил-11-(4-диметиламинофенил)пирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен (10d)** получают из соли **2a** и 4-диметиламинобензальацетофенона (**8d**). Красно-коричневые кристаллы. Т. пл. 145–146 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1605 (C=O). Найдено, %: С 80.09; Н 4.73; N 9.89.  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 79.98; Н 4.59; N 9.82.

**12-Ацетил-10-бензоил-11-фенилпирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен (10e)** получают из соли **2a** и бензальацетона (**8e**). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 279–280 °С. Найдено, %: С 80.13; Н 3.98; N 9.17.  $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 79.99; Н 4.11; N 9.03.

**12-Бензоил-11-(4-хлорфенил)-10-этоксикарбонилпирроло[2,1-*h*][1,3,7]триазапирен (10f)** получают из соли **2d** и 4-хлорбензальацетофенона (**8b**). Красно-коричневые кристаллы. Т. пл. 130–132 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1680 (уш., C=O), 1598 (уш., C=O). Найдено, %: С 72.34; Н 4.01; N 7.85.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 72.52; Н 3.80; N 7.93.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Писаренко, О. П. Демидов, А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, *ХТС*, 735 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 580 (2009).]
2. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ХТС*, 780 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 619 (2009).]
3. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *Журн. общ. химии*, **80**, 165 (2010).
4. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, Н. В. Демидова, О. А. Немыкина, *Журн. орган. химии*, **45**, 1739 (2009).
5. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ХТС*, 597 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 473 (2010).]
6. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, *ХТС*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 636 (2010).]
7. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, Н. В. Демидова, С. В. Писаренко, *ХТС*, 142 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 114 (2011).]
8. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).
9. Дж. Шарп, И. Госпи, А. Роули, *Практикум по органической химии*, Мир, Москва, 1993, с. 188.

Ставропольский государственный университет,  
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: k-biochem-gcs@stavsru

Поступило 1.06.2011