

УДК 547.836.3

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-АЗААКРИДОНА-9 И 9-ТИО-4-АЗААКРИДОНА

**А. А. МАРТЫНОВСКИЙ, Н. Н. МАЛОВИЧКО, Н. А. КЛЮЕВ,
А. И. ПАНАСЕНКО, П. Б. КУРАПОВ**

(Лаборатория регуляторов роста и развития с.-х. растений)

Предложен способ синтеза 4-азаакридона-9 реакцией конденсации антраниловой кислоты с α -бромпиридином в среде диметилформамида в присутствии катализатора (меди восстановленной). Осуществлен синтез 9-тио-4-азаакридона взаимодействием 4-азаакридона-9 с пентасульфидом фосфора в среде пиридина. Проведены ИК-спектроскопические и масс-спектрометрические исследования указанных соединений.

Реакция между антраниловой кислотой и α -бромпиридином в среде диметилформамида в присутствии меди восстановленной приводит к образованию 4-азаакридона-9 [3]. В среде диметилформамида выход продукта составляет 75—85 %.

Синтез 9-тио-4-азаакридона (IV) проведен путем обработки соединения (III) пентасульфидом фосфора в среде пиридина. Структура соединений (III) и (IV) подтверждена данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

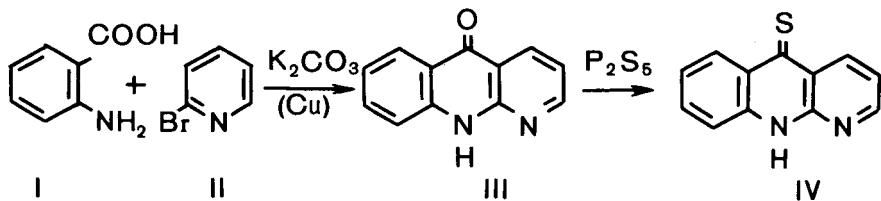


Схема 1.

В ИК-спектре соединения (III) наблюдались колебания следующих связей: 3400 см^{-1} (ν_{NH} широкая), 3080 см^{-1} (ν_{CH} аром.), 1700 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1640 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ пиридона),

$1610, 1540, 1530\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-T}}$), $1465, 1455, 1350, 1150, 1135\text{ см}^{-1}$ — колебания гетерильного ядра. Эти данные свидетельствуют в пользу форм Б и В в кристаллическом состоянии.

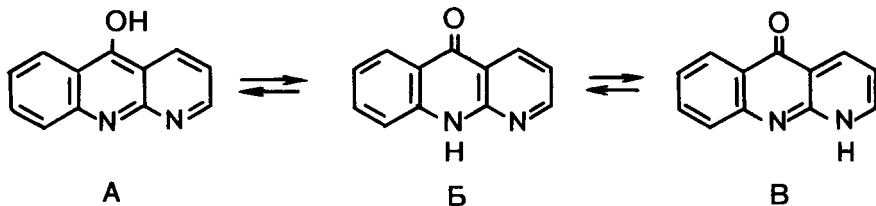


Схема 2.

В ПМР-спектре соединения (III) видны сигналы следующих протонов (δ -шкала, м. д., раствор в ДМСО- D_6 , стандарт-ТМС): $8,83$ — CH (д. д., 1H) с $J_{\alpha,\beta}=7,25$ Гц и с дальней КССВ $J_{\alpha,\gamma}=1,5$ Гц; $8,37$ — CH (д. д., 1H) с $J_{\alpha,\delta}=9$ Гц и дальней КССВ $J_{ac}=0,8$ Гц; $7,91$ — CH_c (сл. м., 1H) с $J_{c,a}=8,7$ Гц, $J_{c,a}=0,8$; $7,75$ — CH (сл. м., 1H) с $J_{\gamma,\beta}=7,3$ Гц и КССВ $J_{\gamma,a}=1,5$ Гц; $7,53$ — CH_δ (сл. м.,

1H) с $J_{\delta,c}=J_{\delta,a}=9$ Гц с $J_\delta=0,7$ Гц; $7,48$ — CH_a (сл. м., 1H) с $J_{d,c}=8,7$ Гц и $J_{d,\delta}=0,7$ Гц; $7,15$ — CH_β (т., 1H) с $J_{\beta,\gamma}=J_{\beta,a}=7,3$ Гц. Полученные результаты подтверждают образование азаакридинового строения.

В ИК-спектре соединения (IV) отмечены следующие полосы поглощения (см^{-1}): 3400 (ν_{NH} широкая, характеризующая форму Б или В), 3020 , (ν_{CH} аром.), 2380 (ν_{SH} , тиоль-

4-Азаакридон-9 (III) и 9-тио-4-азаакридон (IV)

Со-едине-ние	Темпе-ратура плавления, °С	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %				Вы-ход, %
			С	Н	N	S	С	Н	N	S	
III	278—280	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	73,3	4,0	14,1	—	73,5	4,1	14,2	—	83
IV	162—164	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	67,7	3,7	13,2	15,1	67,9	3,8	13,2	15,1	95

ная форма А), 1630, 1600, 1560, 1540, 1500 (колебания С=С и С=N связей азаакридинового цикла), 1240 ($\nu_{C=S}$ Б, В).

Исследования масс-спектров соединений (III) и (IV) свидетельствуют в пользу того, что данные соединения существуют в виде 3 таутомеров.

В масс-спектре соединения III зарегистрирован пик молекулярного иона (M)⁺ с m/z 196. Найденная изотопная поправка (14,23 %) соответствует теоретической (14,173 %) для брутто-состава молекулы C₁₂H₈N₂O. Предложенное строение соединения (III), существующего в виде 3 таутомеров, подтверждается следующими фактами: наблюдается выброс частицы CO из (M)⁺ (ион имеет структуру карбазола), что свидетельствует в пользу структуры Б или В (ион с m/z 168). Образование иона с m/z 167 связано

как с непосредственным элиминированием частицы COH из (M)⁺, так и с рандомизационной потерей атома водорода от осколочного иона (M—CO)⁺. Соотношение интенсивностей ионов J (M—CO)⁺: J (M—COH)⁺ ≈ 451, что подтверждает явное преимущество формы Б или В. Наличие ионов с m/z 142 — [(M—CO)—C₂H₂]⁺, 141 — [(M—CO)—HCN]⁺, 140 — [(M—CO)—H₂CN]⁺ указывает на возможный факт существования таутомера В в газовой фазе.

В масс-спектре соединения (IV) зарегистрирован пик (M)⁺ с m/z 212. Согласно масс-спектру высокого разрешения его точная масса составляет 212,0394, что соответствует брутто-составу C₁₂H₈N₂S. Эти данные согласуются с предложенной структурной формулой (схема 3).

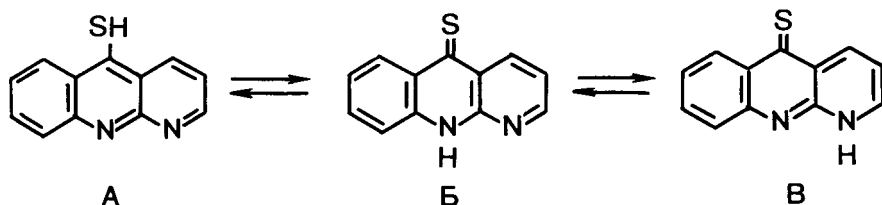


Схема 3.

В пользу существования формы Б или В свидетельствует прямое отщепление частицы CS от (M)⁺ (МСВР определено 168,0676). Ион (M—CS)⁺ имеет структуру катион-радикала азакарбазола. Ион с m/z 108 появляется в спектре в результате расщепления акридинового ядра, что еще раз подтверждает наличие таутомера Б или В (МСВР определено 108,0048 для состава иона C₆H₄ — 108,0034).

Экспериментальная часть

4-Азаакридон-9 (III). Смесь

0,1 мол антаниловой кислоты, 0,1 мол α-бромпиридина, 0,1 мол карбоната калия или натрия нагревают в среде кипящего диметилформамида в присутствии меди восстановленной в течение 6—7 ч. Реакционную массу разбавляют водой, подкисляют 10 % соляной кислотой до pH ≈ 6,0. Осадок отделяют, промывают водой, сушат. Желтые иглы (из спирта).

9-Тио-4-азаакридон (IV). 1,96 г (0,01 мол) 4-азаакридон-9 растворяют в 50 мл пиридина, добавляют 1,58 г (0,01 мол) пентасульфида

фосфора и кипятят реакционную смесь 1,5 ч. Добавляют 20 мл воды и продолжают кипятить 30—40 мин, охлаждают, выливают в воду. Осадок отделяют, промывают водой, сушат. Желтые пластинки (из смеси диоксан:вода=2:1 или из спирта).

Масс-спектр соединения (III), температура испарения пробы 85 °С m/z : 50(21), 51(39), 52(11), 63(10), 64(11), 76(11), 77(15), 78(56), 84(30) — $(M-CO)^{2+}$; 92(10), 98(12) — $(M)^{2+}$; 114(5) — $[(M-CO)-CH-CH]^+$; 140(10), 141(5), 142(6), 167(15), 168(9), 196(100) — $(M)^+$; 197(14).

Масс-спектр соединения IV, температура испарения пробы 90 °С, m/z : 50(10), 51(23), 69(12), 78(25), 10565(12) — $(M-H)^+$; 106(40) —

$(M)^{2+}$; 108(20), 140(10), 168(84), 179(6), 185(10) — $(M-HCN)^+$; 211(88), 212(100) — $(M)^+$, 213(14).

ЛИТЕРАТУРА

1. Михалев А. И., Коншин М. Е. Исследование нафтиридинов. VI. Способ синтеза 9-амино-4-азаакридинон. — Химия гетероц. соед., 1974, № 7, с. 968—969. — 2. Чесноков В. П., Коншин М. Е. Реакция 1,5-дикетонов. X. Взаимодействие 1,5-дикетонов с первичными алифатическими аминами. — Химия гетероц. соед., 1974, № 2, с. 247—249. — 3. Carboni S. — Gazz. Chim. Ital., 1955, vol. 85, p. 1210. — 4. Carboni S. — Gazz. Chim. Ital., 1955, vol. 85, p. 1201.

Статья поступила 24 марта 1988 г.

SUMMARY

4-azaakridone-9 is synthesized by reaction of anthranilic acid with α -bromopyridine in dimethylformamide solution and copper catalyst. 9-thio-4-azaakridone is obtained by reaction of 4-azaakridone-9 with phosphorpentasulphide. IR- and mass-spectroscopic studies of these compounds have been performed.