

Посвящается юбилею профессора М. А. Юровской

И. В. Боровлев,* А. Ф. Пожарский^а, Е. А. Филатова^а,
О. П. Демидов

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ПЛЕЙАДИЕНА

76.* СИНТЕЗ И ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРИМИДИНОВ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В НАФТАЛИНОВОМ ФРАГМЕНТЕ

Синтезирован ряд новых моно- и дизамещенных перимидинов с электроноакцепторными заместителями в нафталиновом фрагменте. Методом спектроскопии ЯМР ¹H исследована их прототропная аннулярная таутомерия.

Ключевые слова: перимидин, ПФК, аннулярная прототропия, аренсульфонирование, ацилирование.

Ранее мы сообщали о крайне медленной аннулярной прототропной таутомерии производных 2-трифторметилперимидина, содержащих в положении 6(7) формильную, ацетильную или *n*-толуолсульфонильную группу [2, 3]. Это явление выражалось в том, что в спектрах ЯМР ¹H и ¹⁹F этих соединений в малополярных растворителях при комнатной температуре и даже при нагревании до 120–130 °С наблюдались одновременно сигналы обоих таутомеров. Предполагалось, что причиной этого является низкая основность этих соединений в сочетании с пространственным экранированием обоих гетероатомов не только со стороны заместителя 2-CF₃, но и атомов водорода в положениях 4 и 9.

В свете сказанного представлялось интересным исследовать прототропную таутомерию 2-*трет*-бутилперимидина (**1**), а также продукта его 6(7)-ацилирования. Ожидалось, что, не будучи акцептором, но, обладая большими размерами, *трет*-бутильная группа может затруднять перенос протона.

Соединение **1** мы получили действием пивалоилхлорида на 1,8-нафтилендиамин. При его ацилировании уксусной кислотой в ПФК при 70–75 °С были синтезированы изомерные 6(7)- и 4(9)-ацетилпроизводные 2-*трет*-бутилперимидина **2** и **3** с выходом 66 и 11% соответственно.

Спектр ЯМР ¹H 2-*трет*-бутилперимидина (**1**) в CDCl₃ является неразрешенным: сильно уширенный пик *орто*-протонов (H-4 и H-9) и мультиплетный сигнал остальных ароматических протонов свидетельствуют о некотором замедлении прототропии. Однако в отличие от других перимидинов, картина спектра практически не меняется при переходе к ДМСО-d₆; лишь при нагревании до 50 °С сигнал *орто*-протонов превращается в уширенный дублет и проявляется тонкая структура сигналов других аромати-

* Сообщение 75 см. [1].

Спектры ЯМР ¹H впервые синтезированных соединений

Со-единение *	Растворитель	Т °С	Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)								Другие прогоны
			Н-2	Н-4	Н-5	Н-6	Н-7	Н-8	Н-9		
1	CDCl ₃	25	–	6.5 (уш. с)	7.1 (м)	7.1 (м)	7.1 (м)	7.1 (м)	7.1 (м)	6.5 (уш. с)	1.31 (9H, с, C(CH ₃) ₃)
	DMCO-d ₆	15	–	6.5 (уш. с)	7.1 (уш. с)	7.0 (уш. с)	7.0 (уш. с)	7.0 (уш. с)	7.1 (уш. с)	6.5 (уш. с)	1.25 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 9.88 (1H, уш. с, NH)
2a	DMCO-d ₆	50	–	6.5 (уш. д, ³ J=6.2)	7.1 (уш. т)	7.0 (д, ³ J=8.1)	7.0 (д, ³ J=8.1)	7.1 (уш. т)	7.1 (уш. т)	6.5 (уш. д, ³ J=6.2)	1.27 (9H, с, 2-C(CH ₃) ₃); 9.72 (1H, уш. с, NH)
	CDCl ₃	25	–	6.3 (уш. с)	7.9 (уш. с)	–	8.6 (уш. с)	8.6 (уш. с)	7.3 (уш. с)	6.8 (уш. с)	1.36 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 2.60 (3H, с, CH ₃ CO); 8.02 (1H, уш. с, NH)
2b	CDCl ₃	25	–	7.1 (уш. с)	7.5 (уш. с)	8.6 (уш. с)	–	–	7.8 (уш. с)	6.5 (уш. с)	1.36 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 2.60 (3H, с, CH ₃ CO); 8.12 (1H, уш. с, NH)
2a	DMCO-d ₆	25	–	6.6 (уш. д, ³ J=8.2)	8.0 (уш. д, ³ J=8.2)	–	–	8.5 (уш. д, ³ J=8.6)	7.3 (уш. т)	6.8 (уш. д, ³ J=7.6)	1.30 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 2.51 (3H, с, CH ₃ CO); 10.05 (1H, уш. с, NH)
2b*	DMCO-d ₆	25	–	6.9 (уш. д, ³ J=7.5)	7.4 (уш. т)	8.6 (уш. д, ³ J=8.7)	–	–	8.0 (уш. д, ³ J=8.2)	6.6 (уш. д, ³ J=8.2)	1.30 (9H, с, C(CH ₃) ₃); 2.51 (3H, с, CH ₃ CO); 10.1 (1H, уш. с, NH)
3	DMCO-d ₆	25	–	7.1 (д, ³ J=8.2)	7.6 (д. д, ³ J=8.2, ³ J=7.7)	7.3 (д, ³ J=7.7)	7.0 (д, ³ J=8.8)	7.0 (д, ³ J=8.8)	7.65 (д, ³ J=8.8)	–	1.37 (9H, с, (CH ₃) ₃ C); 2.58 (3H, с, CH ₃ CO); 12.97 (1H, уш. с, NH...O=)
12	CDCl ₃	25	7.88 (д,	–	7.98	7.26	7.10	7.10	7.66	–	2.63 (3H, с, 9-COCH ₃); 2.80

13	DMCO-d ₆	20	$^3J_{2H-NH} = 2.2$	–	(д, $^3J = 8.6$) 7.89 (д, $^3J = 8.8$)	(д, $^3J = 8.6$) 7.22 (д, $^3J = 8.8$)	(д, $^3J = 8.9$) 7.34 (д, $^3J = 8.8$)	(д, $^3J = 8.9$) 7.80 (д, $^3J = 8.8$)	–	(3H, с, 4-COCH ₃); 12.67 (1H, уш. с, NH) 2.61 (3H, с, 9-COCH ₃); 2.72 (3H, с, 4-COCH ₃); 12.79 (1H, с, NH) 2.65 (6H, уш. с, 2CH ₃); 12.67 (1H, уш. с, NH) 2.38 (6H, с, 2CH ₃); 7.23 (2H, д, $J = 8.3$, H- <i>m</i> 9-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 7.27 (2H, д, $^3J = 8.3$, H- <i>m</i> 4-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 7.72 (2H, д, $^3J = 8.3$, H- <i>o</i> , 9-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 7.95 (2H, д, $J = 8.3$, H- <i>o</i> 4-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 10.8 (1H, уш. с, NH) 2.34 (6H, с, 2CH ₃); 7.37 (6H, м, H-6,7, H- <i>m</i> 4- и 9-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 7.85 (2H, уш. д, $J \sim 8.4$, H- <i>o</i> 9-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 7.90 (2H, уш. д, $^3J \sim 8.4$, H- <i>o</i> 4-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃); 11.35 (1H, уш. с, NH)
	DMCO-d ₆	100	8.12 (с)	–	7.83 (д, $^3J = 8.6$)	7.28 (уш. с)	7.28 (уш. с)	7.83 (д, $^3J = 8.6$)	–	
	CDCl ₃	25	$^3J_{2H-NH} = 3.4$	–	8.22 (д, $^3J = 8.8$)	7.25 (д, $^3J = 8.8$)	7.13 (д, $^3J = 9.0$)	7.51 (д, $^3J = 9.0$)	–	
	DMCO-d ₆	20	7.94 (с)	–	8.10 (д, $^3J \sim 8.5$)	7.37 (м)	7.37 (м)	7.72 (уш. д, $^3J \sim 9$)	–	

* Для соединений **2a, b** приведен усредненный спектр для таутомеров **a** и **b**.

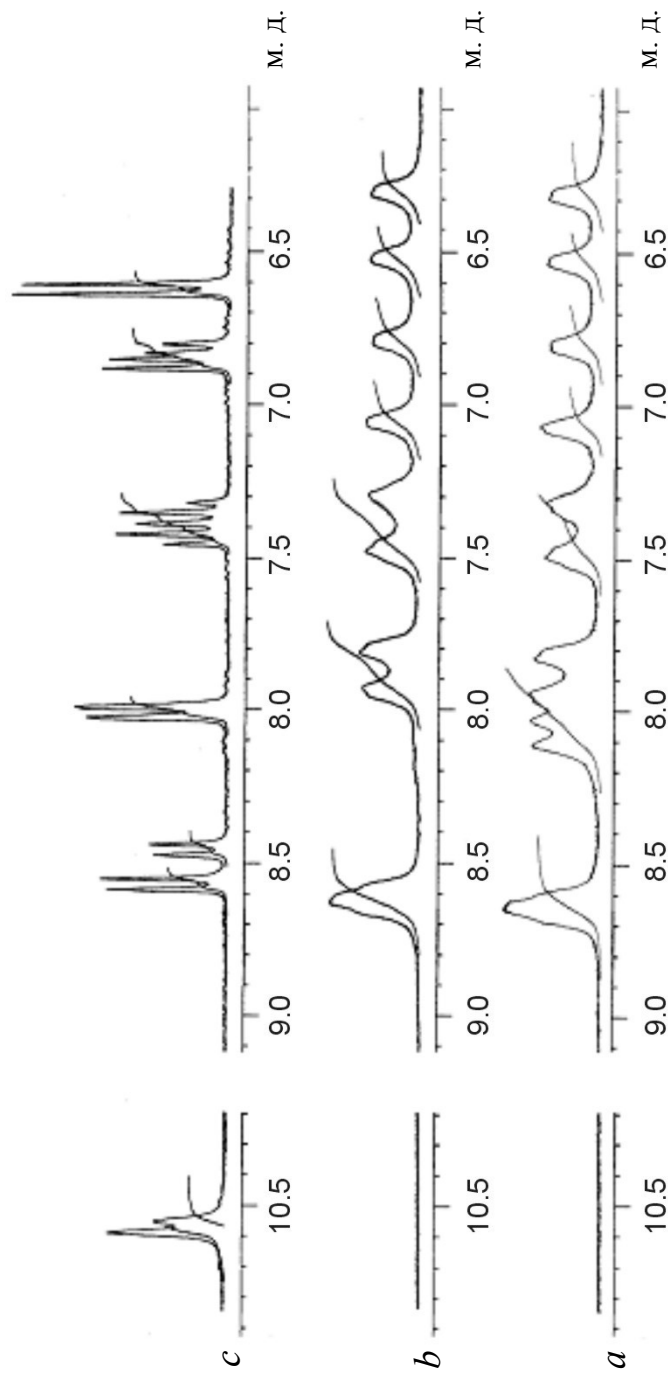
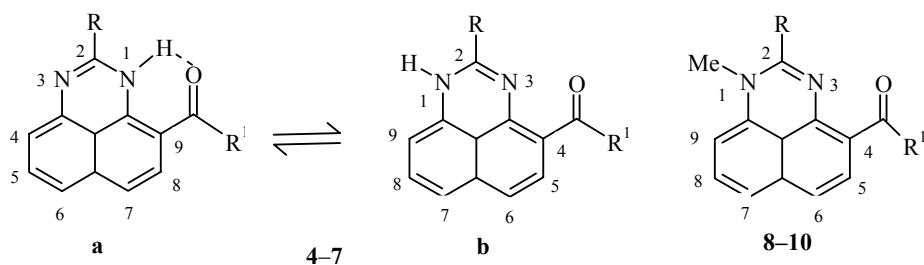


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H 6(7)-ацетил-2-*терт*-бутилперимидина (2) в области ароматических протонов: *a* – в CDCl_3 , 25 °С; *b* – в $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$, 25 °С; *c* – в $\text{DMSO-}d_6$, 25 °С

Несколько неожиданно, что при переходе от CDCl_3 к DMCO-d_6 скорость переноса протона не увеличивается, а уменьшается (рис. 1, *c*) в отличие от 2- CF_3 -аналогов [3], а также других производных перимидина [4]. В этом случае соотношение таутомеров **2a** и **2b** в равновесии равно 38:62, т. е. преобладает более основный 7-таутомер **2b**. На наш взгляд, это едва ли не первый случай замедления прототропии в столь полярном протоноакцепторном растворителе. Относительно высокой основностью и низкой NH-кислотностью 6(7)-ацетил-2-*трет*-бутилперимидина мы объясняем его нечувствительность в плане таутомерии к присутствию воды и, напротив, чувствительность к известной примеси HCl в CDCl_3 , которая и приводит, по нашему мнению, к некоторому ускорению протонного обмена (по сравнению с DMCO-d_6).

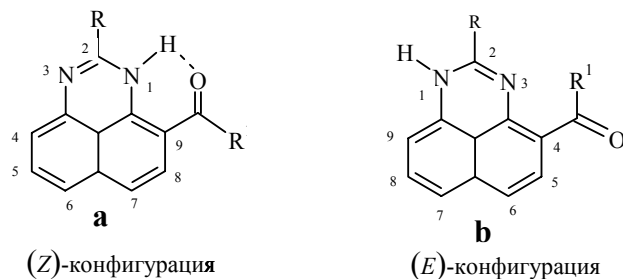
Поскольку при ацилировании, формилировании и аренсульфонировании перимидинов наряду с 6(7)- образуются и 4(9)-изомерные альдегиды, кетоны и сульфоны [5–7], представлялось интересным исследовать возможность их прототропных превращений, а также вырожденной таутомерии 4,9-дизамещенных аналогов.

Вследствие образования весьма прочной ВВС между протоном NH и кислородом карбонильной группы, 4(9)-формил- (**4**, **6**) и 4(9)-ацетилперимидины (**5**, **7**) в неполярных растворителях и, судя по всему, в твёрдом виде существуют исключительно в хелатированной 9-CO-форме. Это означает, что таутомерия в них в этих условиях заморожена. Характерной особенностью таких соединений является наличие в их спектрах ЯМР ^1H в неполярных растворителях слабополюсного сигнала хелатированного протона NH при 12–13 м. д. Например, в спектре 2-трифторметил-9-формилперимидина (**6**) в CDCl_3 он находится при 12.34 против 8.23 м. д. для пика нехелатированного протона NH в 6(7)-изомерном аналоге [6].



4, **8** $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$; **5**, **9** $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$; **6**, **10** $\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{R}^1 = \text{H}$; **7** $\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{R}^1 = \text{Me}$

Фиксированные (N-метилированные) 4-CO-формы тех же альдегидов и кетонов **8–10** имеют ряд характерных особенностей. Во-первых, протон группы 4-CHO альдегидов **8** и **10** в CDCl_3 по сравнению с закрепленными ВВС 9-таутомерами **4** и **6** находится в гораздо более слабом поле (~10.75 м. д.). Это означает, что в своей устойчивой конформации альдегидный протон ориентирован в сторону пиридинового атома азота, которым он и дезэкранируется. Иными словами, если 9-таутомеры существуют в (*Z*)-конфигурации, то для 4-таутомеров более выгодным является (*E*)-изомер, в котором отсутствует отталкивание между неподеленными электронными парами атомов кислорода и азота.



Во-вторых, наиболее слабополюсным из ароматических протонов является не протон в электронодефицитном положении 2, а протон Н-5. Наконец, в-третьих, отличительной особенностью соединений **8–10** является сильнополюсный сигнал протона в положении 9 (см. экспериментальную часть). Все это позволяет надежно идентифицировать 4- и 9-таутомерные формы соединений **4–7**.

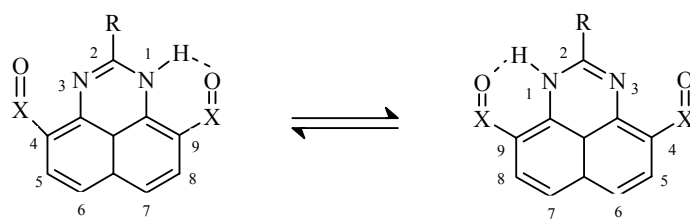
Поскольку протонноакцепторные свойства ДМСО весьма значительны (pK_a 0 [8]) и с учётом того, что он находится в большом избытке, этот растворитель может успешно конкурировать за протон группы NH с карбонильной группой. Правда разрыв ВВС предполагает предварительное бифуркационное взаимодействие растворителя с этим протоном с образованием трехцентровой водородной связи [9, 10]. Известно также, что сопряжение между заместителями, находящимися в одном бензольном кольце нафталина, более эффективно по сравнению с заместителями, расположенными в разных ядрах [11], поэтому 9-таутомер даже без учета ВВС должен обладать большей термодинамической устойчивостью. Все эти факторы, казалось бы, не способствуют проявлению прототропии данных соединений.

Действительно, сравнительный анализ спектральных данных соединений **4, 5, 7** и их фиксированных 4-СО-форм **8–10** показывает, что если быстрое равновесие и существует, а в пользу этого говорит отсутствие *meta*-констант спин-спинового взаимодействия, то и в ДМСО- d_6 оно сильно смещено в сторону 9-таутомера (см. экспериментальную часть). Интересно, что даже нагревание 4(9)-ацетилперимидина (**5**) в ДМСО- d_6 до 110 °С не изменяет существенно картину спектра. Обращает на себя внимание тот факт, что при переходе от $CDCl_3$ к ДМСО- d_6 химический сдвиг сигнала $NH \cdots O$ меняется незначительно, а протон в положении 2 расщепляется на нем в дублет в обоих растворителях ($J_{2H-NH} = 3.1$ и 3.3 Гц соответственно). Признаки аннулярной прототропии отсутствуют и в спектре 4(9)-ацетил-2-*трет*-бутилперимидина (соединение **3**, см. таблицу).

Единственным исключением, свидетельствующем о наличии таутомерного равновесия, оказался 2-трифторметил-4(9)-формилперимидин (**6**), спектр ЯМР 1H которого при переходе от $CDCl_3$ к ДМСО- d_6 становится усреднённым для двух таутомеров и неразрешённым из-за сильного уширения всех сигналов. При этом наблюдается два сигнала протонов групп СНО при 9.90 и 10.45 м. д. Если первый из них, по всей видимости, принадлежит хелатированной группе 9-СНО, а второй – группе 4-СНО в таутомере **6b**, то, с учётом интегральной интенсивности, соотношение таутомеров **6a:6b** составляет 1:3. Этот неожиданный результат можно отчасти объяснить пространственными препятствиями при обратном пре-

вращении таутомера **6b** в таутомер **6a** как со стороны CF₃, так и со стороны водородного атома группы СНО в *E*-конфигурации. При нагревании до 95 °С оба сигнала протонов группы СНО сливаются в один с 10.20 м. д. а сигнал протона NH исчезает, что свидетельствует о быстром переходе таутомеров друг в друга. Интересно, что даже для ближайшего аналога альдегида **6** – кетона **7** подобные превращения не характерны (см. экспериментальную часть).

Ранее мы сообщали [2], что при переходе от CDCl₃ к ДМСО-d₆ спектр ЯМР ¹H 2-трифторметил-4,9-диформилперимидина (**11**) симметризуется уже при 25 °С, что свидетельствует о легком разрыве ВВС между протоном NH и группой СНО под действием полярного растворителя и о быстром равновесии между вырожденными формами альдегида **11**.



11 R = CF₃, X = CH; **12** R = H, X = CMe; **13** R = H, X = SOC₆H₄Me-*p*

Впрочем, лёгкость разрыва ВВС в диальдегиде **11** можно было предсказать с учётом повышенной NH-кислотности этого соединения по сравнению с альдегидом **6**. Представлялось интересным сравнить прототропию диальдегида **11** и 4,9-диформил-, 4,9-диацетил- или 4,9-ди(*n*-толуолсульфонил)перимидинов. Первое соединение получить в условиях реакции Вильсмайера нам не удалось [1]; синтез второго и третьего был осуществлен при взаимодействии перимидина с избытком уксусной кислоты или *n*-толуолсульфокислоты, соответственно, при 125–135 °С в ПФК. В ходе ацетилирования образуется сложная смесь веществ, из которой с помощью метода сухой флеш-хроматографии [12] на силикагеле был выделен в чистом виде лишь обладающий наибольшей подвижностью дикетон **12** с выходом 5%. 4,9-Ди(*n*-толуолсульфонил)перимидин (**13**) был получен аналогично и с тем же выходом наряду с описанными ранее 4(9)- и 6(7)-моносulьфонами [7].

Как видно из рис. 2, спектр ЯМР ¹H диацетилпроизводного **12** не симметризуется при переходе от CDCl₃ к ДМСО-d₆, т. е. ВВС в этом случае значительно прочнее, чем в диальдегиде **11**. При этом сигнал протона Н-2 проявляется в виде дублета с $J_{2\text{H-NH}} = 2.75$ Гц, что свидетельствует о медленном химическом обмене NH. Сигналы протонов Н-5 и Н-8 коалесцируют при 70 °С, метильных групп – при 80 °С, но даже при 100 °С проявляется сигнал ВВС NH…О, а протоны Н-6 и Н-7 дают лишь уширенный синглет.

Поскольку сульфоны образуют менее прочные водородные связи, чем сульфоксиды [13], мы ожидали симметризацию спектра 4,9-ди-*n*-толуол-

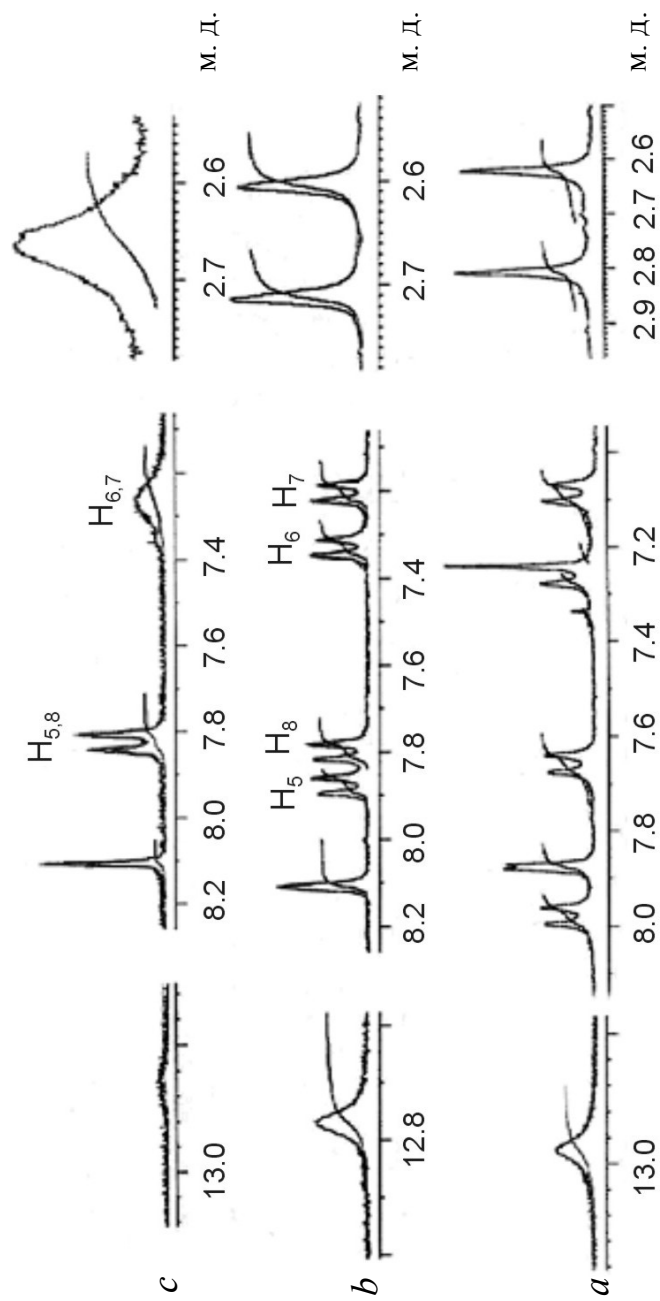


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 4,9-диацетилперимидина (**12**): *a* – в CDCl_3 ; *b* – в DMSO-d_6 при 25 °C; *c* – в DMSO-d_6 при 100 °C

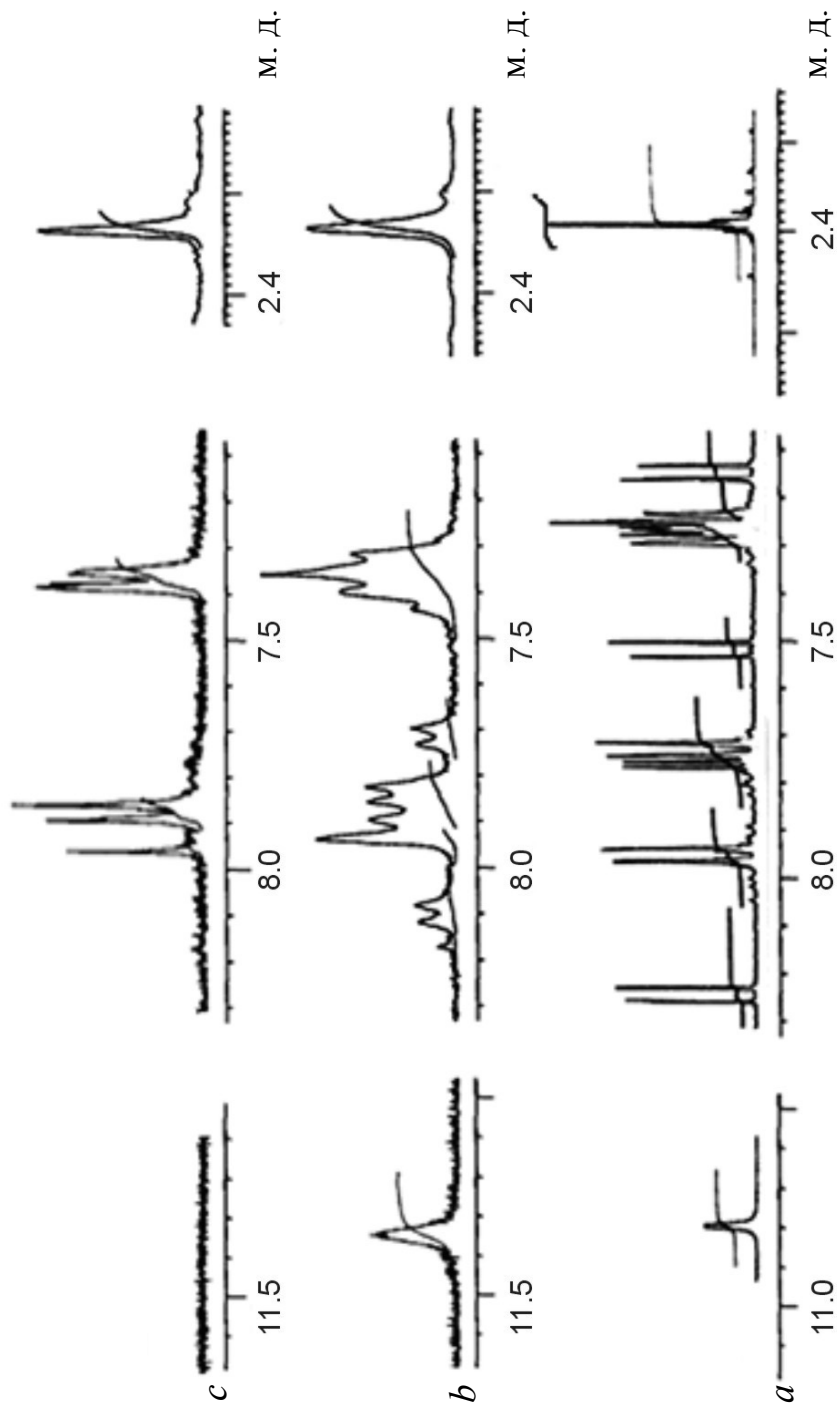


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H 4,9-ди-*n*-толуолсульфонилперимидина **13**: *a* – в CDCl_3 ; *b* – в $\text{DMSO-}d_6$ при 25 °C; *c* – в $\text{DMSO-}d_6$ при 110 °C

сульфонилперимидина (**13**) при переходе от CDCl_3 к DMCO-d_6 . Выяснилось, однако, что он также несимметричен в обоих растворителях при комнатной температуре, что свидетельствует о медленной в шкале времени ЯМР вырожденной таутомерии (рис. 3). При нагревании раствора в DMCO-d_6 до $90\text{ }^\circ\text{C}$ сигнал протона NH исчезает и спектр в целом упрощается. Однако даже при $110\text{ }^\circ\text{C}$ полной симметризации не наступает, причем два ароматических протона "как бы исчезают" (по охлаждению исходный спектр восстанавливается). Такое явление наблюдается обычно при промежуточных скоростях химического обмена протона в шкале времени ЯМР.

Таким образом, в отсутствие группы 2-CF_3 разрыв ВВС в молекулах 4(9)-моно- и 4,9-дикарбонильных или 4,9-ди-*n*-толуолсульфонильных производных перимидина требует значительных энергетических затрат, поэтому и в неполярных, и в полярных растворителях их вырожденная прототропия становится заметной лишь при повышенной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker-250 (250 МГц), внутренний эталон ТМС. ИК спектр записан на приборе UR-20. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся на пластинках Silufol UV-254, колоночная хроматография проводилась на силикагеле Chemapol L 40/100, флеш-хроматографию на силикагеле Chemapol L 5/40.

ПФК с 86% содержанием P_2O_5 получали по стандартной методике [14] (отличительной её особенности по сравнению со стандартной ПФК мы сообщали ранее [15]).

2-трет-Бутилперимидин (1). К раствору 1.58 г (10 ммоль) 1,8-нафтилендиамина в 30 мл бензола добавляют при перемешивании 6.03 г (50 ммоль) пивалоилхлорида и перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Растворитель упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 100 мл холодной воды, подщелачивают аммиаком до pH $\sim 8\text{--}9$. Выпавшее в осадок масло экстрагируют этилацетатом (3×10 мл), раствор кипятят со смесью силикагеля и безводного Na_2SO_4 , фильтруют, растворитель упаривают. Жёлтое масло медленно кристаллизуется при длительном растирании и охлаждении. Выход соединения **1** 2.0 г (89%). Жёлто-зеленые кристаллы с т. пл. $65\text{--}66\text{ }^\circ\text{C}$ (из петролейного эфира). Найдено, %: С 80.66; Н 7.50; N 12.21. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 80.32; Н 7.19; N 12.49.

Ацетилирование 2-трет-бутилперимидина (1). Смесь 0.45 г (2 ммоль) 2-трет-бутилперимидина, 0.18 мл (3 ммоль) ледяной уксусной кислоты и 5 г ПФК перемешивают 3 ч при $75\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, выливают при интенсивном перемешивании в 50 мл холодной воды, подщелачивают аммиаком до pH $\sim 8\text{--}9$. При этом выпадает полукристаллический осадок. Смесь экстрагируют этилацетатом (3×10 мл), растворитель упаривают. Остаток обрабатывают 10 мл бензола и хроматографируют на колонке с силикагелем, элюируя бензолом первую и вторую фракции, а затем этилацетатом – третью (все фракции жёлтого цвета). После отгонки растворителя получают из первой фракции 0.06 г (11%) 4(9)-ацетил-2-трет-бутилперимидина (**3**). Жёлтые кристаллы с т. пл. $98\text{--}99\text{ }^\circ\text{C}$ (из петролейного эфира). Найдено, %: С 76.36; Н 6.98; N 10.16. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 76.66; Н 6.81; N 10.52.

Из второй фракции выделяют 0.04 г (9%) исходного 2-трет-бутилперимидина.

Из третьей фракции – 0.35 г (66%) 6(7)-ацетил-2-*трет*-бутилперимидина (**2**). Жёлто-оранжевые кристаллы с т. пл. 204–205 °С (из бензола). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3313 (NH); 1633 (C=O). Найдено, %: С 76.28; Н 6.52; N 10.36. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 76.66; Н 6.81; N 10.52.

4,9-Диацетилперимидин (12). К нагретой до 100 °С смеси 0.34 г (2 ммоль) перимидина и 8 г 86% ПФК при интенсивном перемешивании добавляют 0.5 мл (8 ммоль) ледяной уксусной кислоты, температуру повышают до 130–135 °С и перемешивают при этой температуре 3 ч. Реакционную массу охлаждают до 85 °С, выливают в воду (~70 мл), подщелачивают аммиаком до pH ~8. Далее раствор вместе со смолообразным осадком экстрагируют этилацетатом (3 × 25 мл), раствор сушат Na_2SO_4 , растворитель упаривают. Остаток растворяют в минимальном количестве смеси бензол–этилацетат, 4:1, разделение ведут методом сухой флеш-хроматографии на силикагеле [12], вымывая порциями по 4–5 мл той же смеси первую фракцию (контроль – ТСХ). Выход соединения **12** 0.025 г (5%). Ярко-жёлтые кристаллы с т. пл. 241–242 °С (из бензола). Найдено, %: С 71.33; Н 4.53; N 11.06. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 71.42; Н 4.79; N 11.10.

4,9-Ди(*n*-толуолсульфонил)перимидин (13). Смесь 0.34 г (2 ммоль) перимидина, 0.57 г (3 ммоль) моногидрата *n*-толуолсульфонокислоты и 7 г 86% ПФК перемешивают в течение 1.5 ч при 140–150 °С, охлаждают до 85 °С, выливают в воду, подщелачивают аммиаком до pH ~8, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Разделение ведут методом сухой флеш-хроматографии на силикагеле 5/40 [12]. Первую фракцию вымывают смесью бензол–этилацетат, 4:1, вторую – смесью бензол–этилацетат, 1 : 1, третью – смесью этилацетат–спирт, 10 : 1. Из первой фракции получают 0.046 г (5%) соединения **13**, из второй – 0.3 г (46%) 4(9)-*n*-толуолсульфонилперимидина, из третьей – 0.2 г (31%) 6(7)-*n*-толуолсульфонилперимидина (соединения из второй и третьей фракции идентичны образцам, полученным ранее [7]).

Соединение **13** представляет собой бледно-жёлтые кристаллы с т. пл. 163–164 °С (из бензола с петролейным эфиром). Найдено, %: С 63.18; Н 4.35; N 5.70. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 63.01; Н 4.23; N 5.88.

Спектры ЯМР ^1H соединений **1–3** и **12**, **13** приведены в таблице, а соединений **4** [1], **5** [5], **6** [6], **7** [3], **8** [1], **9** [16], **10** [6] – в соответствующих публикациях. Ниже приведены новые спектральные данные обсуждаемых в данной работе соединений. **4(9)-Ацетилперимидин** (таутомер **5а**). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.56 (3H, с, CH_3CO); 6.99, 7.44 (2H, два д, АВ-система, $^3J = 9.1$, Н-7,8); 7.11, 7.26, 7.51 (3H, три д, д, АВС-система, $^3J_{4,5} = 7.6$, $^3J_{6,5} = 8.1$, $^4J = 1.1$, Н-4,6,5); 7.68 (1H, д, $J_{2-\text{NH}} = 3.1$, Н-2); 12.60 (1H, уш. с, $\text{NH}\cdots\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , 20 °С), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.55 (3H, с, CH_3CO); 6.98 (1H, уш. д, $^3J_{4,5} = 7.6$, Н-4); 7.08, 7.65 (2H, два д, АВ-система, $^3J = 9.1$, Н-7,8); 7.33 (1H, уш. д, $^3J_{6,5} = 7.2$, Н-6); 7.52 (1H, уш. т, Н-5); 7.86 (1H, д, $J_{2-\text{NH}} = 3.3$, Н-2); 12.40 (1H, уш. с, $\text{NH}\cdots\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , 50 °С), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.55 (3H, с, CH_3CO); 7.0 (1H, м, Н-4); 7.08, 7.62 (2H, два д, АВ-система, $^3J = 9.1$, Н-7,8); 7.33 (1H, м, Н-6); 7.55 (1H, уш. т, Н-5); 7.87 (1H, с, Н-2); 12.37 (1H, уш. с, $\text{NH}\cdots\text{O}$).

4-Ацетил-1-метилперимидин (9). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.74 (3H, с, CH_3CO); 3.26 (3H, с, N-CH_3); 6.29 (1H, д, $^3J_{9,8} = 7.7$, Н-9); 7.11, 7.72 (2H, два д, АВ-система, $^3J = 8.8$, Н-6,5); 7.18 (1H, д, $^3J_{7,8} = 8.3$, Н-7); 7.30 (1H, д, д, $^3J_{8,7} = 8.3$, $^3J_{8,9} = 7.7$, Н-8); 7.46 (1H, с, Н-2).

2-Трифторметил-4(9)-формилперимидин (таутомер **6а**). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.17, 7.38 (2H, д, АВ-система, $^3J = 8.8$, Н-7,8); 7.27, 7.42, 7.62 (3H, три д, д, АВС-система, $^3J_{4,5} = 7.2$, $^3J_{6,5} = 8.0$, $^4J < 1$, Н-4,6,5); 9.83 (1H, с, 9-CHO); 2.32 (1H, уш. с, NH).

2-Трифторметил-4(9)-формилперимидин (таутомеры **6а** и **6б**). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , 25 °С), δ , м. д. (*J*, Гц): 6.80 (1H, уш. с, Н-4а,9б); 7.24 (2H, м,

H-6a,b,7a,b); 7.49 (2H, м, H-5a,b,8a,b); 9.90 (1H, уш. с, СНО-9); 12.45 (1H, уш. с, СНО-4). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 95 °С), δ , м. д. (J , Гц): 7.00 (1H, уш. с, H-4a,9b); 7.22 (2H, уш. д, $^3J = 8.8$, H-7a,6b); 7.38 (2H, уш. с, ба,7b); 7.52 (2H, м, H-5a,b,8a,b); 10.2 (1H, уш. с, СНО-4,9).

2-Трифторметил-(9)-ацетилперимидин (7). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.61 (3H, с, CH_3); 7.10, 7.52 (2H, два д, АВ-система, $^3J = 9.1$, H-7,8); 7.24, 7.38, 7.57 (3H, три д. д, $^3J_{4,5} = 7.6$, $^3J_{6,5} = 8.2$, $^4J = 0.8$, H-4,6,5); 13.2 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 20 °С), δ , м. д. (J , Гц): 2.62 (3H, с, CH_3); 7.20 (1H, уш. д, $^3J_{4,5} = 7.3$, H-4); 7.27, 7.77 (2H, два д, АВ-система, $^3J = 9.1$, H-7,8); 7.55 (1H, уш. д, $^3J_{6,5} = 8.0$, H-6); 7.66 (1H, д. д, $^3J_{5,6} = 8.0$, $^3J_{5,4} = 7.3$, H-5); 13.2 (1H, уш. с, N-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. А. Филатова, И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, В. И. Гончаров, О. П. Демидов, *ХГС*, 104 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 92 (2006)].
2. А. Ф. Пожарский, Е. А. Филатова, И. В. Боровлев, Н. В. Висторобский, *ХГС*, 796 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 733 (2001)].
3. E. A. Filatova, I. V. Borovlev, A. F. Pozharskii, Z. A. Starikova, N. V. Vistorobskii, *Mendeleev Commun.*, 178 (2000).
4. А. Ф. Пожарский, В. В. Дальниковская, *Успехи химии*, **50**, 1559 (1981).
5. А. Ф. Пожарский, И. В. Боровлев, И. С. Кашпаров, *ХГС*, 543 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 480 (1975)].
6. А. Ф. Пожарский, Е. А. Филатова, Н. В. Висторобский, И. В. Боровлев, *ХГС*, 365 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 319 (1999)].
7. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, Е. А. Филатова, *ХГС*, 1240 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1084 (2002)].
8. Э. М. Арнетт, *Современные проблемы физической органической химии*, Мир, Москва, 1967, 195.
9. G. N. Barnett, F. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2080 (1984).
10. А. Ф. Пожарский, В. В. Кузьменко, Г. Г. Александров, Д. В. Дмитриенко, *ЖОрХ*, **31**, 570 (1995).
11. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, *Корреляционный анализ в органической химии*, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1966, с. 236.
12. Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули, *Практикум по органической химии*, пер. с англ., Мир, Москва, 1993, с. 188.
13. S. Patai, L. Rappoport, C. J. M. Stirling, *The Chemistry of Sulfoxides and Sulfones*, J. Wiley and Sons, New York, London, 1988, p. 541.
14. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
15. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 794 (2002).
16. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, *ХГС*, 1692 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 1430 (1975)].

Ставропольский государственный университет,
биолого-химический факультет,
Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-gcs@stavsru

Поступило 18.09.2009

^aЮжный федеральный университет,
химический факультет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: arozarskii@rsu.ru