

А. Ф. Пожарский, О. В. Крышталюк, Г. Г. Александров,  
В. В. Кузьменко

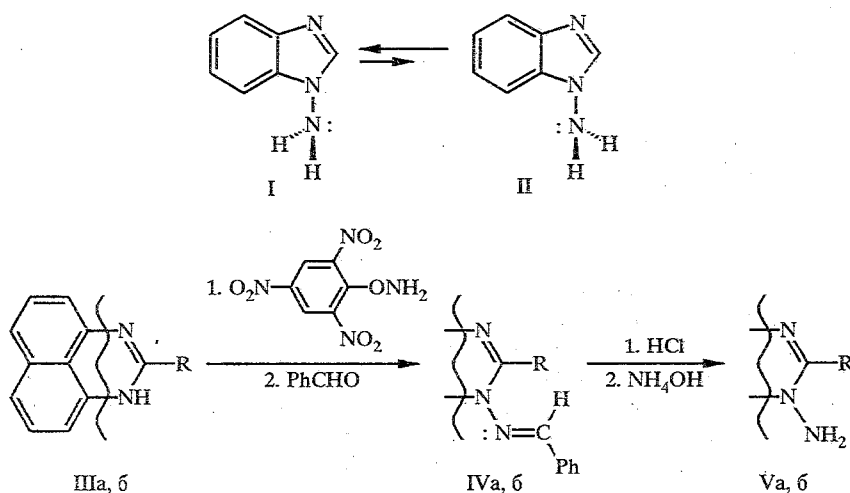
## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ПЛЕЙАДИЕНА

### 63\*. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 1-АМИНОПЕРИМИДИНОВ

Действием *О*-пикрилгидроксиламина на перимидин и 2-метилперимидин синтезированы их 1-аминопроизводные. Рентгеноструктурное исследование 1-аминоперимидина показало, что аминогруппа в нем находится в пирамидальной конфигурации с осью неподеленной электронной пары, лежащей в плоскости гетероциклического ядра и направленной в сторону  $\mu$ -углеродного атома.

Недавние исследования различных *N*-аминоазолов показали, что аминогруппа в них, как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, имеет пирамидальную конфигурацию [2]. Вместе с тем ориентация неподеленной электронной пары аминного азота относительно плоскости гетероциклического ядра может быть различной. Так, в 1-метил-9-аминоксантине [3], солях *N*-аминобензимидазолия [4] и в самом 1-аминобензимидазоле [5] реализуется конформация типа I, в которой ось неподеленной электронной пары находится в плоскости ароматического ядра и направлена в сторону  $\mu$ -углеродного атома. Стабилизация конформации типа II оказалась возможной в одном случае за счет внутримолекулярной водородной связи с заместителем в положении 2 [6].

Логично предположить, что основным фактором, способствующим реализации конформации I для 1-аминобензимидазола и его солей, является электростатическое притяжение неподеленной электронной пары аминного азота и  $\mu$ -углеродного атома, несущего значительный положительный заряд. Нам казалось интересным в этой связи изучить молекулярную структуру 1-аминоперимидина (Va) — шестичленного аналога *N*-аминоазолов. С одной



III-V a R=H, 6 R=Me

\* Сообщение 62 см. [1].

стороны, в молекуле этого соединения положительный заряд на атоме С(2) значительно выше, чем в бензимидазоле [7], что должно еще больше благоприятствовать конформации типа I, с другой — в этой конформации атомы водорода аминогруппы и водородный атом в положении 9 оказываются сближенными несколько больше, чем подобные атомы в молекуле 1-аминобензимидазола. Последнее обстоятельство могло бы, напротив, дестабилизировать конформацию I и сделать более предпочтительной конформацию II.

До последнего времени N-аминоперимидины оставались неизвестными. Попытка их получения путем электрофильного аминирования перимидинов гидроксилламин-О-сульфокислотой в щелочной среде оказалась безуспешной предположительно из-за легкой окисляемости N-аниона и связанного с этим сильного осмоления [8]. Напротив, аминирование 1-алкилперимидинов в нейтральных условиях с помощью O-мезитилсульфонилгидроксиламина привело к образованию соответствующих солей N-аминоперимидиния с хорошим выходом [8, 9]. В настоящей работе мы попытались использовать этот метод для аминирования самого перимидина в надежде, что последующее депротонирование образовавшейся соли позволит получить 1-аминоперимидин в виде основания. В качестве аминирующего агента мы взяли O-пикрилгидроксиламин, использование которого недавно в ряде случаев дало хорошие результаты [4, 10].

Реакцию между O-пикрилгидроксиламином и двойным эквивалентом перимидина (IIIa) проводили в этаноле при комнатной температуре. Процесс сопровождался сильным осмолением и приводил к образованию смеси пикрата перимидина и 1-аминоперимидина, которую обычными приемами разделить не удалось. Для выделения амина Va реакционную смесь обрабатывали бензальдегидом, образовавшийся гидразон IVa отделяли с помощью колоночной хроматографии. Его последующий гидролиз в соляной кислоте привел к получению амина Va с выходом 54% в расчете на взятый O-пикрилгидроксиламин. Аналогичным образом из 2-метилперимидина (IIIб) через гидразон IVб был синтезирован 1-амино-2-метилперимидин (Vб) с выходом 12%.

Как и другие 1-замещенные перимидины, амины Va,б представляют собой желто-зеленые кристаллические вещества, УФ спектр которых совершенно тождествен спектру 1-метил- или 1,2-диметилперимидина. Последнее обстоятельство указывает на отсутствие какого-либо сопряжения между аминогруппой и  $\pi$ -системой гетерокольца, что наблюдается только при  $sp^3$ -гибридизации аминного азота и реализации одной из двух возможных конформаций, соответствующих типу I или II. В гидразонах IVa,б между гетерокольцом и азометиновой группировкой существует явное сопряжение, о чем свидетельствуют их яркая оранжевая окраска и наличие максимума поглощения при 430 нм.

В спектрах ПМР аминов Va,б сигнал протонов группы NH<sub>2</sub> находится при 3,95 и 3,76 м. д. соответственно, что является рекордным смещением в сильное поле среди всех известных N-аминоазолов [2]. Наиболее правдоподобное объяснение этому заключается в том, что амины Va,б существуют в конформации типа I, в которой выступающие над нафталиновым кольцом водородные атомы аминогруппы испытывают воздействие парамагнитной составляющей кольцевого тока. Этот эффект, хотя и в несколько меньшей степени, по-видимому, имеет место и в 1-аминобензимидазоле, в спектре ПМР которого сигнал протонов NH<sub>2</sub> (4,84 м. д.) также находится в весьма сильном поле по сравнению, например, с N-аминопиразолами и N-аминотриазолами [2]. Проведенное нами рентгеноструктурное исследование 1-аминоперимидина подтвердило, что конформация I реализуется и в кристаллическом состоянии (рис. 1, 2, табл. 1—4). По-видимому, это первое кристаллографическое исследование простого производного перимидина, поэтому вначале отметим ряд структурных особенностей самой перимидиновой системы. Она практически

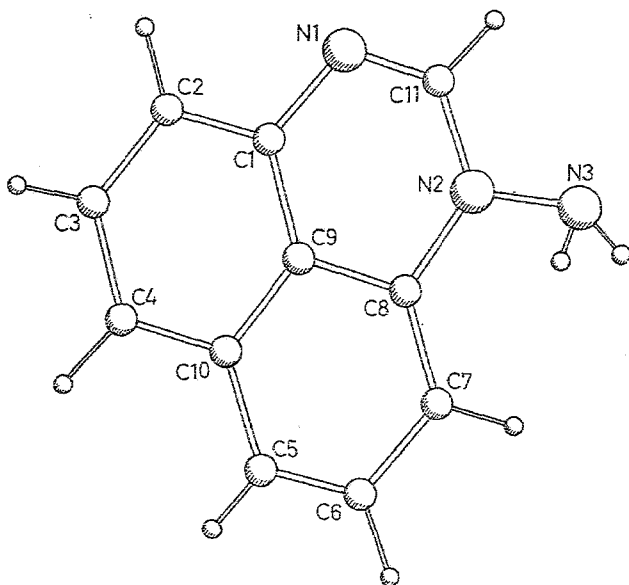


Рис. 1. Нумерация атомов и конформация N-аминогруппы в молекуле 1-аминоперимидина (Va)

плоская: максимальное отклонение кольцевых атомов от средней плоскости не превышает  $0,015 \text{ \AA}$  (табл. 4). Обращают на себя внимание укороченность связи  $N(1)-C(11)$  в гетерокольце ( $1,28 \text{ \AA}$ ), а также заметное альтернирование связей  $C-C$  в нафталиновой системе: связи  $C(1)-C(2)$ ,  $C(3)-C(4)$ ,  $C(5)-C(6)$  и  $C(7)-C(8)$  несколько короче ( $1,34...1,38 \text{ \AA}$ ) остальных связей, длина которых лежит в пределах  $1,41...1,43 \text{ \AA}$ . Незначительно отклоняется от плоскости (всего на  $0,02 \text{ \AA}$ ) атом  $N(3)$  аминогруппы. Сама аминогруппа, как и в 1-аминобензимидазоле, имеет конформацию типа I. Таким образом, гипотеза об электростатической природе стабилизации данной конформации нашла дальнейшее подтверждение. Заметим, что 1-аминоперимидин был выделен нами в виде весьма устойчивого моногидрата, для которого и был проведен структурный анализ. В кристаллической решетке каждая молекула воды  $W$  участвует в образовании четырех водородных связей, в которых заняты обе неподеленные электронные пары атома кислорода и оба водородных атома (рис. 2). Две связи связывают воду с двумя различными молекулами амина  $W-H...N(1)$  ( $2-x, -y, 1-z$ ) и  $W...H-N(3)$  ( $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ). В свою

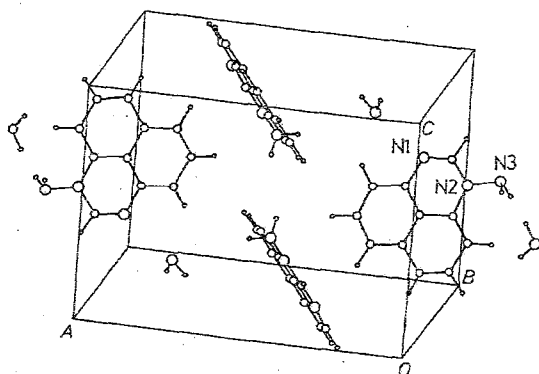


Рис. 2. Упаковка молекул 1-аминоперимидина (моногидрат) в кристаллической решетке

Таблица 1

Координаты атомов (в долях осей элементарной ячейки)  
и тепловые поправки  $U_{(iso)}/U_{(eq)}$  в молекуле соединения Va

Атом	x	y	z	$U_{(iso)}/U_{(eq)}$
N(1)	1,1413(3)	0,0547(9)	0,5106(4)	0,055(2)
N(2)	1,0178(3)	0,1821(8)	0,3691(4)	0,048(2)
N(3)	0,9480(4)	0,360(1)	0,3412(4)	0,060(2)
C(1)	1,1598(4)	-0,134(1)	0,4413(5)	0,050(2)
C(2)	1,2313(4)	-0,292(1)	0,4808(6)	0,065(3)
C(3)	1,2482(5)	-0,483(1)	0,4105(7)	0,075(3)
C(4)	1,1957(5)	-0,511(1)	0,3070(7)	0,071(3)
C(5)	1,0636(6)	-0,371(1)	0,1577(6)	0,076(3)
C(6)	0,9950(5)	-0,213(1)	0,1229(5)	0,080(3)
C(7)	0,9756(5)	-0,024(1)	0,1910(5)	0,066(3)
C(8)	1,0299(4)	-0,002(1)	0,2935(4)	0,052(2)
C(9)	1,1057(4)	-0,162(1)	0,3347(5)	0,048(2)
C(10)	1,1218(5)	-0,353(1)	0,2644(5)	0,059(3)
C(11)	1,0736(4)	0,197(1)	0,4700(5)	0,050(2)
W	0,7434(3)	-0,2192(9)	0,2889(4)	0,086(2)
H(N31)	0,900(3)	0,26(1)	0,320(5)	0,087(8)
H(N32)	0,952(4)	0,42(1)	0,274(4)	0,087(8)
H(2)	1,270(4)	-0,28(1)	0,557(4)	0,087(8)
H(3)	1,301(4)	-0,60(1)	0,435(5)	0,087(8)
H(4)	1,213(4)	-0,63(1)	0,253(4)	0,087(8)
H(5)	1,075(4)	-0,51(1)	0,113(5)	0,087(8)
H(6)	0,952(4)	-0,23(1)	0,049(4)	0,087(8)
H(7)	0,921(4)	0,08(1)	0,164(5)	0,087(8)
H(11)	1,057(4)	0,34(1)	0,514(5)	0,087(8)
H(1W)	0,781(3)	-0,182(8)	0,359(3)	0,08(1)
H(2W)	0,757(3)	-0,387(7)	0,284(3)	0,11(2)

Таблица 2

Длины связей в молекуле соединения Va

Связь	$l$ (Å)	Связь	$l$ (Å)
N(1)—C(1)	1,416(7)	N(1)—C(11)	1,287(8)
N(2)—N(3)	1,414(7)	N(2)—C(8)	1,419(7)
N(2)—C(11)	1,340(7)	N(3)—H(N31)	0,91(6)
N(3)—H(N32)	0,92(5)	C(1)—C(2)	1,376(9)
C(1)—C(9)	1,391(8)	C(2)—C(3)	1,42(1)
C(2)—H(2)	0,99(5)	C(3)—C(4)	1,35(1)
C(3)—H(3)	1,00(6)	C(4)—C(10)	1,41(1)
C(4)—H(4)	1,02(6)	C(5)—C(6)	1,34(1)
C(5)—C(10)	1,41(1)	C(5)—H(5)	0,97(6)
C(6)—C(7)	1,41(1)	C(6)—H(6)	1,00(5)
C(7)—C(8)	1,349(8)	C(7)—H(7)	0,99(6)
C(8)—C(9)	1,432(8)	C(9)—C(10)	1,418(8)
C(11)—H(11)	1,02(6)	W—H(1W)	0,95(4)
W—H(2W)	0,93(4)		

Валентные углы в молекуле соединения Va

Угол	$\omega$ (град.)	Угол	$\omega$ (град.)
C(1)N(1)C(11)	117,0(5)	N(3)N(2)C(8)	122,0(5)
N(3)N(2)C(11)	117,1(5)	C(8)N(2)C(11)	120,9(5)
N(2)N(3)H(N31)	100(4)	N(2)N(3)H(N32)	105(4)
H(N31)N(3)H(N32)	101(5)	N(1)C(1)C(2)	119,3(5)
N(1)C(1)C(9)	120,2(5)	C(2)C(1)C(9)	120,5(6)
C(1)C(2)C(3)	118,5(6)	C(1)C(2)H(2)	122(3)
C(3)C(2)H(2)	119(3)	C(2)C(3)C(4)	121,3(7)
C(2)C(3)H(3)	121(4)	C(4)C(3)H(3)	117(4)
C(3)C(4)C(10)	121,4(7)	C(3)C(4)H(4)	121(3)
C(10)C(4)H(4)	117(3)	C(6)C(5)C(10)	121,5(7)
C(6)C(5)H(5)	123(4)	C(10)C(5)H(5)	116(4)
C(5)C(6)C(7)	122,1(7)	C(5)C(6)H(6)	123(3)
C(7)C(6)H(6)	115(3)	C(6)C(7)C(8)	117,9(6)
C(6)C(7)H(7)	119(3)	C(8)C(7)H(7)	123(3)
N(2)C(8)C(7)	123,0(5)	N(2)C(8)C(9)	114,3(5)
C(7)C(8)C(9)	122,7(6)	C(1)C(9)C(8)	121,0(5)
C(1)C(9)C(10)	121,3(5)	C(8)C(9)C(10)	117,7(5)
C(4)C(10)C(5)	124,9(7)	C(4)C(10)C(9)	117,0(6)
C(5)C(10)C(9)	118,2(6)	N(1)C(11)N(2)	126,6(5)
N(1)C(11)H(11)	121(3)	N(2)C(11)H(11)	112(3)
H(1w)WH(2w)	100(4)		

очередь, каждая молекула амина связана через атом N(1) и связь N(3)—H с двумя различными молекулами воды W(1) и W(2). Водородная связь N(1)...W(1) характеризуется следующими параметрами: расстояния N(1)...HW(1) и N(1)...OW(1) составляют 1,89(4) и 2,825(7) Å соответственно, угол N(1)...H—O равен 171(4)°. Водородная связь с участием N-аминогруппы является более рыхлой и, очевидно, менее прочной: N(3)H...OW(2) 2,28(6) и N(3)...OW(2) 3,011(7) Å, угол O...H—N(3) равен 137(4)°. Второй водородный атом молекулы воды участвует в координации с неподеленной электронной парой соседней молекулы воды W (3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z), расстояния O—H...O и O...O составляют 2,00(4) и 2,882 соответственно, угол O—H...O равен 156(4)°. Описанная система водородных связей в данной структуре приводит к образованию спиралей из H-связанных молекул воды, закрученных вокруг кристаллографической оси 2<sub>1</sub> и H-связанных с ними

Таблица 4

Отклонения некоторых атомов от средней плоскости молекулы Va

Атом	Отклонение (Å)	Атом	Отклонение (Å)
N(1)	-0,0034	C(7)	-0,0079
N(2)	-0,0031	C(8)	-0,0055
C(1)	0,0084	C(9)	0,0155
C(2)	-0,0017	C(10)	0,0012
C(3)	-0,0050	C(11)	0,0011
C(4)	-0,0039	N(3)	0,0182
C(5)	-0,0032	H(1)N	0,700
C(6)	0,0078	H(2)N	-0,716

Химические сдвиги протонов 4-Н и 9-Н (в  $\text{CDCl}_3$ ) и положение длинноволнового максимума поглощения (в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в некоторых 1- $R$ -2- $R'$ -перимидинах

R	$R^1$	Химический сдвиг, м. д.		$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ )
		4-Н	9-Н	
$\text{CH}_3$	H	6,85	6,13	331 (4,16)
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	6,86	6,21	330 (4,10)
$\text{NH}_2$	H	6,86	6,24	331 (4,15)
$\text{NH}_2$	$\text{CH}_3$	6,84	6,29	330 (4,16)
$\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	H	6,90	6,78	430 (3,92)
$\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	6,86	6,17	430 (3,22)

молекул Va. Согласно классификации [11], данный тип Н-связанных молекул воды в гидратах относится к типу E.

Интересные выводы о конформациях азометиновой группировки в соединениях IVa,б можно сделать, анализируя особенности их спектров ПМР и электронных спектров поглощения (табл. 5). Известно, что для спектров ПМР 1-замещенных перимидинов характерно замкнутое вычленение сигналов протонов 4-Н и особенно 9-Н в более сильное поле, где они проявляются в виде двух дублетов при 6,8...6,9 и 6,2...6,3 м. д. соответственно [12]. Как видно из табл. 5, это относится и к аминам Va,б, а также к гидразону IVб. Однако в спектре ПМР гидразона IVa сигнал протона 9-Н оказывается смещенным на ~0,5 м. д. в слабое поле по сравнению с его обычным положением. Очевидной причиной этого может быть анизотропное влияние на этот протон неподеленной электронной пары азометинового азота, что возможно только при реализации плоской или почти плоской конформации IVa. Однако в спектре ПМР гидразона IVб аномального смещения сигнала протона 9-Н не наблюдается. Логично предположить, что в этом случае из-за перекрывания 2-метильной группы и азометинового протона бензилиденаминогруппа разворачивается вокруг связи N—N на весьма значительный угол, что полностью снимает ее дезэкранирующий эффект на протон 9-Н. Величину этого угла ( $\varphi$ ) можно оценить, сопоставляя интенсивность длинноволновых полос поглощения обоих гидразонов IVa,б с помощью известного соотношения [13]  $\epsilon/\epsilon_0 = \cos^2\varphi$ , где  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  — коэффициенты экстинкции неплоской (IVб) и плоской (IVa) моделей. С учетом данных, приведенных в табл. 5, угол  $\varphi$  получается равным  $63^\circ$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Unity-300 в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний эталон ТМС. ИК спектры сняты на приборе ИКС-40 в вазелиновом масле, электронные спектры — на спектрофотометре Specord M-40 в метаноле. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  III степени активности по Брокману, элюент хлороформ, проявление парами йода. Температуры плавления измеряли на приборе ПТП в запаянных стеклянных капиллярах и не подвергали исправлению.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н соответствуют вычисленным.

Рентгеноструктурный анализ 1-аминоперимидина (Va). Кристаллы состава  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выращены из водного этанола (1 : 1), моноклинные,  $a = 15,422(1)$ ,  $b = 5,3694(6)$ ,  $c = 12,586(1)$  Å,  $b = 105,05(1)^\circ$ ,  $V = 1006,5(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до  $R = 0,0696$  ( $R_w = 0,073$ ) для 886 отражений с  $F^2 > 6\sigma$ . Дифрактометр Syntex-P1,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $\nu/2\nu$ -сканирование,  $3 < 2\nu$

$< 120^\circ$ . Окончательные координаты атомов приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3.

**1-Бензилиденаминоперимидин (IVa,  $C_{18}H_{13}N_3$ ).** А. К раствору 2,3 г (13,7 ммоль) перимидина (IIIa) в 40 мл этанола добавляют 1,71 г (7,0 ммоль) О-пикрилгидроксиламина [14]. Смесь перемешивают 30 мин при комнатной температуре, после чего образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 10 мл этанола, растворяют в 50 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят 1 ч с 0,4 мл бензальдегида. Затем уксусную кислоту полностью отгоняют под уменьшенным давлением, к остатку добавляют 20 мл хлороформа, отфильтровывают 2,46 г (44%, считая на перимидин) пикрата перимидина — желто-зеленые иглы,  $T_{пл}$  252...254 (разл., из воды), идентичные по всем характеристикам заведомому образцу. Хлороформный раствор пропускают через колонку с  $Al_2O_3$  ( $l = 30$  см,  $d = 2$  см), элюент хлороформ. Собирают фракцию с  $R_f = 0,7$ , представляющую собой гидразон IVa. Выход 0,38 г (20%).

Дополнительное количество амина Va находится в спиртовом фильтрате, оставшемся после первого фильтрования реакционной смеси. В него добавляют 0,7 мл бензальдегида, кипятят 4 ч и затем выделяют 0,36 г (19%) гидразона IVa, как описано выше. Общий выход 0,72 г (38%, считая на перимидин). Мелкие оранжевые кристаллы с  $T_{пл}$  173...174 °C (разл., из этанола). ИК спектр: 1631 (C=N), 1588  $cm^{-1}$  (кольцо). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 234 (4,49), 250 пл. (4,34), 320 пл. (4,04), 334 (4,11), 345 пл. (4,02), 364 пл. (3,97), 430 нм (3,92). Спектр ПМР: 6,78 (1 Н, м, 9-Н), 6,90 (1 Н, д, д, 4-Н), 7,20 (4 Н, м, 5-Н—8-Н), 7,48 (3 Н, м, 3'-Н—5'-Н), 7,58 (1 Н, с, 2-Н), 7,84 (2 Н, м, 2'-Н, 6'-Н), 8,40 м. д. (1 Н, с, N=CH),  $J_{45} = 6,45$ ,  $J_{46} = 1,90$  Гц.

Б. Смесь 0,58 г (3,5 ммоль) перимидина и 0,37 г (1,5 ммоль) О-пикрилгидроксиламина в 15 мл этанола перемешивают при комнатной температуре 30 мин, затем добавляют 0,15 мл бензальдегида и кипятят 4 ч. Растворитель досуха выпаривают, остаток растирают с 10 мл хлороформа и отфильтровывают 0,45 г (46%) пикрата перимидина. Фильтрат пропускают через колонку с  $Al_2O_3$ , собирая 0,13 г (32%) соединения IVa.

**1-Бензилиденамино-2-метилперимидин (IVб,  $C_{19}H_{15}N_3$ ).** Смесь 3,75 г (20,6 ммоль) 2-метилперимидина (IIIб) и 2,5 г (10,2 ммоль) О-пикрилгидроксиламина в 35 мл этанола перемешивают при комнатной температуре 2 ч, после чего растворитель отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 35 мл уксусной кислоты, 2 мл бензальдегида и кипятят 1 ч. Затем уксусную кислоту полностью отгоняют, остаток растирают с 40 мл хлороформа и отфильтровывают 2,76 г (38%) пикрата 2-метилперимидина — коричневые пластинки, темнеющие при  $> 170^\circ C$  и плавящиеся с разложением при 237...238 °C (из ДМФА—вода, 1 : 2). Хлороформный маточный раствор пропускают через колонку с  $Al_2O_3$  ( $l = 30$  см,  $d = 2,5$  см), элюируя хлороформом и собирая фракцию с  $R_f = 0,8$ , представляющую собой гидразон IVб. Выход 0,57 г (10%). Мелкие оранжевые кристаллы с  $T_{пл}$  116...118 °C (разл., изооктан). ИК спектр: 1623 (C=N), 1610, 1578  $cm^{-1}$  (кольцо). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 260 (4,32), 320 (4,08), 430 нм (3,22). Спектр ПМР: 2,19 (3 Н, с,  $CH_3$ ), 6,17 (1 Н, д, д, 9-Н), 6,86 (1 Н, д, д, 4-Н), 7,12 (4 Н, м, 5-Н—8-Н), 7,58 (3 Н, м, 3'-Н—5'-Н), 7,94 (2 Н, м, 2'-Н, 6'-Н), 8,56 м. д. (1 Н, с, N=CH),  $J_{45} = J_{89} = 7,33$ ,  $J_{46} = 0,88$ ,  $J_{79} = 1,17$  Гц.

**1-Аминоперимидин (Va,  $C_{11}H_9N_3 \cdot H_2O$ ).** Суспензию 0,56 г 1-бензилиденаминоперимидина (IVa) в 30 мл 15% соляной кислоты кипятят с одновременной отгонкой бензальдегида (насадка Дина—Старка) до полного исчезновения осадка гидразона (~2 ч). Образовавшийся раствор кипятят 5 мин с активированным углем, фильтруют горячим, маточный раствор выпаривают досуха. Получают 0,32 г (70%) гидрохлорида 1-аминоперимидина в виде моногидрата  $C_{11}H_9N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ . Желтые кристаллы с  $T_{пл}$  223...225 °C (разл., из воды), темнеют при  $> 170^\circ C$ . ИК спектр: 3395 (шир.,  $H_2O$ ), 3300, 3150 ( $NH_2$ ), 1680 ( $H_2O$ ), 1640 (C=N), 1613  $cm^{-1}$  (кольцо). При нейтрализации водного раствора гидрохлорида концентрированным водным аммиаком получают серо-зеленые пластинки основания в виде моногидрата,  $T_{пл}$  120...122 °C (разл., из смеси этанол—вода, 1 : 1). ИК спектр: 3434 ( $H_2O$ ), 3314, 3140 ( $NH_2$ ), 1640, 1587  $cm^{-1}$  (кольцо). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 233 (4,54), 331 нм (4,15) с концевой адсорбцией до ~420 нм. Спектр ПМР: 3,95 (2 Н, с,  $NH_2$ ), 6,24 (1 Н, д, д, 9-Н), 6,86 (1 Н, д, д, 4-Н), 7,19 (4 Н, м, 5-Н—8-Н), 7,46 м. д. (1 Н, с, 2-Н),  $J_{89} = 5,86$ ,  $J_{79} = 2,34$ ,  $J_{45} = 7,33$ ,  $J_{46} = 0,88$  Гц.

**1-Амино-2-метилперимидин (Vб,  $C_{12}H_{11}N_3$ ).** Получают аналогично амину Va из гидразона IVб. Выход 60%. Светло-зеленые кристаллы,  $T_{пл}$  153...157 °C (разл., из изооктана). ИК спектр: 3450 (шир.,  $H_2O$ ), 3325, 3158 ( $NH_2$ ), 1626, 1584  $cm^{-1}$  (кольцо). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 330 нм (4,16). Спектр ПМР: 2,38 (3 Н, с,  $CH_3$ ), 3,76 (2 Н, с,  $NH_2$ ), 6,29 (1 Н, д, д, 9-Н), 6,84 (1 Н, д, д, 4-Н), 7,20 (4 Н, м, 5-Н—8-Н),  $J_{45} = 7,32$ ,  $J_{46} = 0,88$ ,  $J_{89} = 6,44$ ,  $J_{79} = 1,76$  Гц. Гидрохлорид — мелкие желтые кристаллы,  $T_{пл}$  285...287 °C (разл., из воды), темнеют при температуре  $> 170^\circ C$ . ИК спектр: 3290, 3193, 3140 ( $NH_2$ ), 2635  $cm^{-1}$  (NH).

Авторы выражают благодарность Конкурсному центру фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете за финансовую поддержку проведенных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарский А. Ф., Висторобский Н. В., Григорян В. С. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 923.
2. Kuzmenko V. V., Pozharskii A. F. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1992. — Vol. 53. — P. 85.
3. Кузьменко В. В., Кузьменко Т. А., Александров Г. Г., Пожарский А. Ф., Гулевская А. В. // ХГС. — 1987. — № 6. — С. 836.
4. Pozharskii A. F., Kuzmenko V. V., Foces-Foces M. C., Llamas-Saiz A. L., Claramunt R. M., Sanz D., Elguero J. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1994. — N 4. — P. 841.
5. Foces-Foces M. C., Cano F. H., Claramunt R. M., Sanz D., Catalan J., Faber F., Fruchier A., Elguero J. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1990. — N 2. — P. 237.
6. Кузьменко Т. А., Кузьменко В. В., Пожарский А. Ф., Крышталюк О. В., Александров Г. Г. // ХГС. — 1992. — № 2. — С. 205.
7. Пожарский А. Ф. // Теоретические основы химии гетероциклов. — М.: Химия, 1985. — С. 72.
8. Кузьменко В. В., Пожарский А. Ф., Комиссаров В. Н. // ХГС. — 1980. — № 1. — С. 93.
9. Tamura Y., Tsubouchi H., Doi E., Ikeda M. // Chem. Pharm. Bull. — 1983. — Vol. 31. — P. 1378.
10. Мясников В. А., Юдин И. Л., Шитов О. П., Тартаковский В. А. // V Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений: Тез. докл. — Черногловка, 1991. — Ч. 1. — С. 147.
11. Chidambaran R., Sequeira A., Sikka S. K. // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 41. — P. 3616.
12. Пожарский А. Ф., Кашпаров И. С., Холлс П. Дж., Залетов В. Г. // ХГС. — 1971. — № 4. — С. 543.
13. Успехи стереохимии / Под ред. В. Клайн и П. де ла Мар. — ГНТИХЛ, 1961. — С. 547.
14. Tamura Y., Minamikawa J., Sumoto K., Fujii S., Ikeda M. // J. Org. Chem. — 1973. — Vol. 38. — P. 1239.

Ростовский государственный университет,  
Ростов-на-Дону 344006

Поступило в редакцию 11.11.94