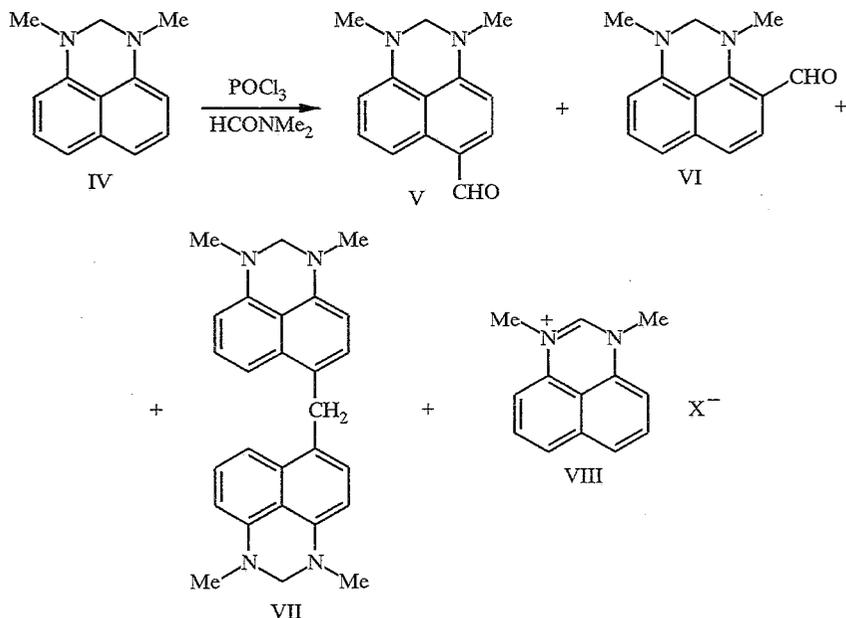
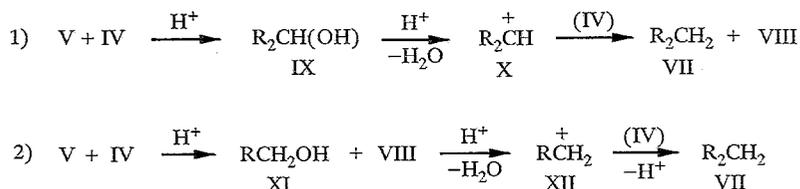


Более сложно и значительно менее региоселективно протекает формилирование 1,3-диметил-2,3-дигидроперимидина (IV). Реакция медленно идет уже при $-20...-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, но лучше проводить ее при комнатной температуре. В качестве основных продуктов реакции образуются 6-формил- (V) и 4-формилпроизводные (VI), а также бис(1,3-диметил-2,3-дигидроперимидинил-6)метан (VII), выход которых составляет 18, 5,5 и 19% соответственно. Кроме того, из реакционной смеси была выделена (в виде перхлората) соль 1,3-диметилперимидиния (VIII) с выходом 16% (выходы продуктов реакции установлены на основании количественного анализа сырого продукта с помощью метода ЯМР ^1H , полученные данные близко совпали с результатами хроматографического разделения веществ).



Весьма неожиданное образование соединения VII, структура которого подтверждена спектральными данными, в том числе масс-спектром, может протекать по одной из двух следующих схем:

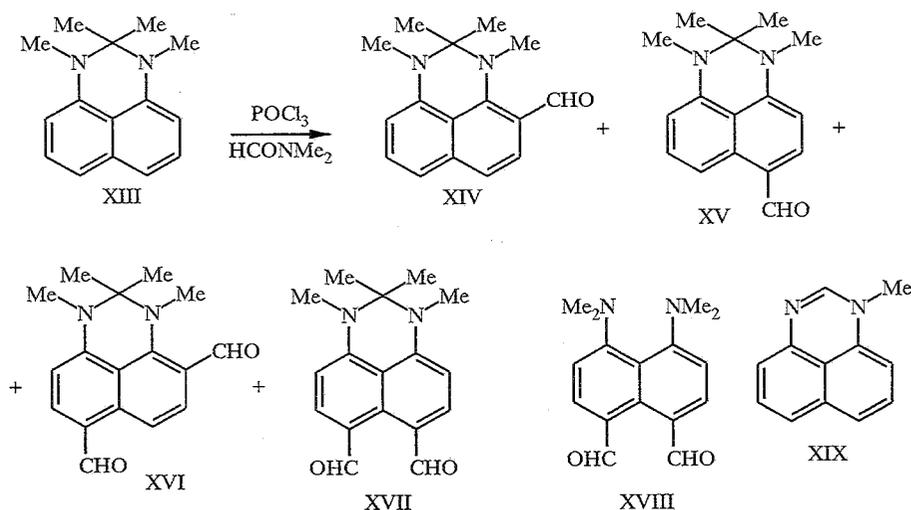


R = 1,3-диметил-2,3-дигидроперимидинил-6

В соответствии с первой схемой соединение IV, обладающее весьма высокой нуклеофильностью, присоединяется в условиях кислого катализа к карбонильной группе 6-альдегида. Образующийся при этом вторичный спирт IX генерирует резонансно-стабилизированный карбокатион X, который акцептирует гидрид-ион из CH_2 -группы исходного соединения IV, в результате чего и образуется дигидроперимидинметан VII, наряду с катионом перимидиния VIII. Согласно второй схеме, альдегид V уже на первой стадии восстанавливается исходным дигидроперимидином, образуя первичный спирт XI, переходящий далее по сходному пути в соединение VII. Мы отдаем предпочтение последней схеме, поскольку она подтверждена эксперимен-

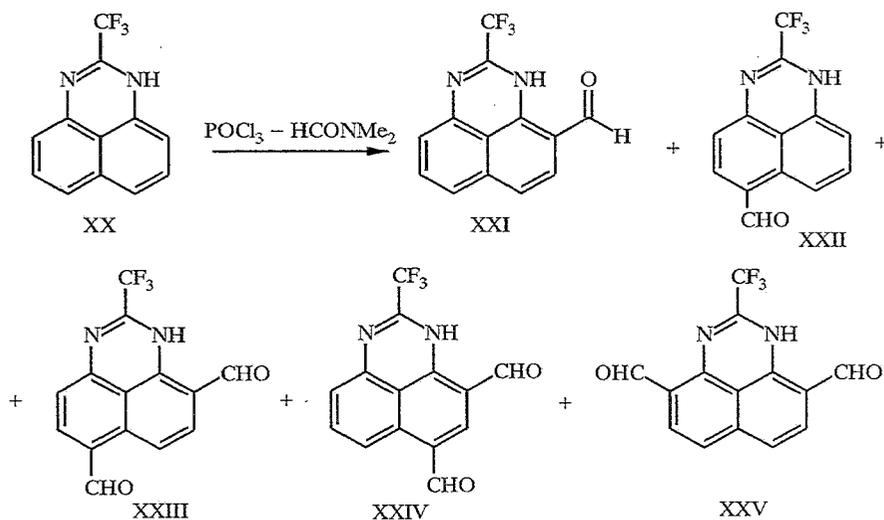
тально (эти данные будут изложены в одном из следующих сообщений). Кроме того, если бы реакция протекала по схеме (1), образование вторичного спирта типа IX было бы зафиксировано при формилировании 1,2,2,3-тетраметил-2,3-дигидроперимидина (XIII), поскольку последний превосходит соединение IV по нуклеофильности, но не может быть гидридным восстановителем. Однако этого не наблюдается.

При действии на соединение XIII небольшим избытком реагента Вильсмайера при комнатной температуре наблюдается образование 4- (XIV) и 6- (XV) альдегидов, а также 4,7- (XVI) и 6,7- (XVII) диформилпроизводных с выходом 3, 31, 6 и 7% соответственно. Особый интерес представляет перидиальдегид XVII, устойчивый при хранении на воздухе и при нагревании. Как известно, нафталин-1,8-диальдегид как таковой может быть получен лишь в специальных условиях, [6] поскольку на воздухе он образует циклический моногидрат. Устойчивость диальдегида XVII, по аналогии с другим стабильным перидиальдегидом — 4,5-диформил-1,8-бис(диметиламино)нафталином (XVIII) [7], можно объяснить сильным электронодонорным эффектом диметиламиногрупп, снижающих положительный заряд на углеродных атомах карбонильных групп. В результате нуклеофильное присоединение воды к ним затрудняется. Примечательная особенность альдегида XVII состоит в том, что в отличие от альдегида XVIII [7] при кипячении в воде он не подвергается внутримолекулярной реакции Канницаро с образованием производного нафто[1,8-с,д]пиранона. Это, вероятно, является результатом как меньшей склонности альдегида XVII к гидратации, так и его существенно более низкой основности, не обеспечивающей необходимой щелочности среды.



Нам не удалось осуществить формилирование 1-метилперимидина (XIX) даже при длительном нагревании компонентов при 90...100 °С, хотя внешние признаки реакции (сильное покраснение смеси) при этом и наблюдались. Возможно, явно пониженная реакционная способность соединения XIX объясняется относительно высокой основностью перимидинов. Так, величина рКа соединения XIX в ацетонитриле равна 13,70 [8], что намного больше, чем у дигидроперимидинов IV и VIII (рКа 8,67 и 10,51 соответственно) [9] и тем более перимидинов (рКа <5) [9]. В результате перимидин XIX в условиях реакции, по-видимому, переходит в соль перимидиния, инертную к действию реагента Вильсмайера. Подтверждением этого предположения стало успешно осуществленное нами формилирование малоосновного 2-трифторметилперимидина (XX) (величина рКа его N-метилпроизводного XXVI равна 6,64) [10]. Основным продуктом этой реакции (выход 42%)

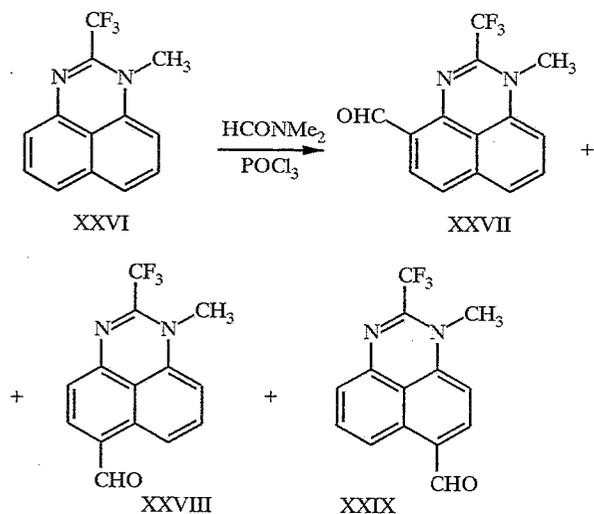
оказался 9-альдегид XXI, стабилизированный ВВС ($\delta_{\text{NH}} = 12,32$ м. д.). Кроме того, из реакционной смеси были выделены 6-альдегид XXII (22%), а также небольшие количества диальдегидов XXIII—XXV. При этом получить в индивидуальном состоянии удалось только 4,9-диальдегид (XXV); диальдегиды XXIII и XXIV вследствие их одинаковой хроматографической подвижности на Al_2O_3 и силикагеле не были разделены. Однако отнесение сигналов в спектре ЯМР ^1H этой смеси к тому или иному изомеру не представляет труда (см. ниже).



По аналогии с соединением XX мы провели также формилирование 1-метил-2-трифторметилперимидина (XXVI). Продуктами реакции оказались 4-формил- (XXVII), 6-формил- (XXVIII) и 7-формилпроизводные (XXIX), образующиеся в соотношении 22 : 20 : 58. Таким образом, бензольное кольцо в молекуле XXVI, связанное с пиррольным атомом азота, существенно активнее кольца, находящегося рядом с пиридиновым гетероатомом.

Интересно заметить, что соединение XXVI формилируется значительно труднее, чем перимидин XX со свободной группой NH. Так, в случае перимидина XXVI реакция идет с заметной скоростью лишь при 80°C и через 3,5 ч суммарный выход альдегидов XXVII — XXIX составляет 46%; при этом 36% исходного соединения не вступает в реакцию. В случае же 2-трифторметилперимидина XX формилирование проходит полностью за 2,5 ч уже при 35°C . Можно предположить, что NH-группа в соединении XX эффективно участвует, например через ВВС, в стабилизации переходного комплекса, отвечающего *орто*-формилированию. Учитывая весьма высокую NH-кислотность перимидина XX, нельзя также исключить, что формилирование даже при той кислотности среды, которую обеспечивает реагент Вильсмайера, протекает через равновесные количества N-аниона, что невозможно для N-метилпроизводного XXVI.

Для доказательства строения полученных альдегидов были измерены их спектры ЯМР ^1H . Имеется несколько существенных различий между спектрами ЯМР ^1H *para*- и *орто*-формилперимидинов. Первое заключается в том, что 6-формильная группа сильно дезэкранирует соседний периводородный атом, сигнал которого смещается в область 8,7...8,9 м. д. Подобное дезэкранирование *орто*-водородного атома со стороны 4-формильной группы намного меньше ($\delta \sim 7,8$ м. д.). Показательно, что в альдегиде XXI, карбонильный кислород которого участвует в образовании ВВС и поэтому не может оказывать существенного анизотропного влияния на



ortho-протон, сигнал последнего находится при δ 7,38 м. д. Второе различие заключается в положении сигналов протонов самих групп CHO. Если в 6-альдегидах формильный протон расположен при δ ~10,0 м. д., то в 4-альдегидах он заметно смещен в слабое поле: от 10,3 м. д. в случае соединения III до 10,75 м. д. у альдегида XXVII. По-видимому, это обусловлено несколько большим углом поворота группы CHO в 4-альдегидах относительно кольцевой системы, из-за чего формильный протон испытывает повышенное воздействие диамагнитной составляющей кольцевого тока. В пользу данного объяснения говорит тот факт, что в альдегиде XXI, у которого ВВС должна фиксировать формильную группу в плоскости кольца, сигнал протона CHO находится при 9,83 м. д. Наконец, третье отличие, опять-таки не распространяющееся на альдегид XXI, состоит в том, что протон 4-формильной группы обычно расщеплен в дублет с КССВ $^5J \sim 0,8$ Гц за счет дальнего спин-спинового взаимодействия с протоном Н-6 (интересно, что не с более близко расположенным протоном Н-5). Все эти различия позволяют легко установить положение формильной группы в полученных альдегидах и однозначно отнести сигналы групп CHO в диальдегидах.

С помощью спектров ЯМР ^1H нами выявлены интересные особенности аннулярной таутомерии в формилпроизводных 2-трифторметилперимидина. Оказалось, что в спектре ПМР 6-альдегида XXII в CDCl_3 имеется два набора сигналов, отвечающих как 6-формил-, так и 7-формилтаутомерам и вызванных медленным в шкале времени ЯМР обменом протона NH между двумя гетероатомами азота и растворителем. В то же время, в растворе DMCO-D_6 наблюдается лишь один набор сигналов, который мы условно приписали $\text{N}_1\text{-H-6-CHO}$ -форме XXII (более точная идентификация предпочтительной таутомерной формы в диметилсульфоксиде требует дополнительного исследования). В спектрах ПМР в CDCl_3 всех альдегидов с *ortho*-формильной группой XXI, XXIII, XXIV и XXV в слабом поле при δ 12...13 м. д. находится уширенный сигнал протона NH, свидетельствующий об образовании ВВС между ним и группой CHO. У моноальдегида XXI хелатирование сохраняется и в растворе DMCO-D_6 . В случае же диальдегидов диметилсульфоксид разрывает ВВС, что особенно ярко проявляется в случае 4,9-диальдегида (XXV). В растворе CDCl_3 его молекула асимметрична, о чем говорит наличие в спектре ПМР сигналов протонов двух неэквивалентных альдегидных групп, а также четырех неэквивалентных ароматических протонов. В DMCO-D_6 сигнал протона NH при 12,3 м. д.

исчезает, протоны групп СНО дают один сигнал, а ароматические протоны проявляются в виде двух дуплетных дублетов. Это свидетельствует о симметризации молекулы XXV, обусловленной быстрым обменом протона NH между гетероатомами азота и растворителем. Подробнее таутомерия формилпроизводных 2-трифторметилперимидина будет обсуждена в следующем сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Unity-300 (300 МГц), внутренний эталон ТМС. УФ спектры регистрировали на спектрофотометре Srecord M40, ИК спектры — на спектрометре UR-20, масс-спектр — на приборе MX-1321A с прямым вводом образца при температуре ионизационной камеры 50...100 °С и ионизирующим напряжении 70 эВ. Хроматографирование проводилось на оксиде алюминия III степени активности по Брокману, а также на силикагеле фирмы Chemapol L 40/100. Температуры плавления определялись в запаянных стеклянных капиллярах на приборе ПТТ и не подвергались коррекции.

1,3-Диметилперимидон-6-карбальдегид (Па). К 20 мл очищенного ДМФА по каплям при перемешивании и охлаждении до 0...-5 °С добавляют 7,5 мл (0,082 моль) свежеперегнанной хлорокиси фосфора, после чего смесь перемешивают при той же температуре еще 30 мин. К полученному реагенту Вильсмайера в течение 10...15 мин добавляют раствор 3,18 г (0,015 моль) 1,3-диметилперимидона в 120 мл ДМФА. Образовавшуюся красную суспензию перемешивают 2 ч 30 мин при 80...90 °С, затем охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду (700 мл). Выпадает обильный оранжевый осадок. Суспензию подщелачивают 20% раствором КОН до pH 9. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Для очистки от небольшого количества смол и незначительного количества (~0,04 г, R_f 0,2 (CHCl_3)) красной примеси невыясненного строения сырой альдегид растворяют в ~100 мл хлороформа и пропускают через колонку с Al_2O_3 ($l = 30$ см, $d = 4$ см). Элюируя хлороформом, собирают первую фракцию с R_f 0,36. Выход 2,5 г (69%). После кристаллизации из этанола альдегид Па получают в виде ярко-желтых кристаллов с $T_{\text{пл}}$ 241...242 °С. Спектр ПМР (CDCl_3): 3,47 (3H, с, 1- CH_3); 3,50 (3H, с, 3- CH_3); 6,63 (1H, д, $J_{45} = 8,20$ Гц, 4-Н); 6,76 (1H, д, д, $J_{98} = 7,84$, $J_{97} = 0,66$ Гц, 9-Н); 7,60 (1H, д, д, $J_{87} = 8,57$, $J_{89} = 7,84$ Гц, 8-Н); 7,83 (1H, д, $J_{54} = 8,20$ Гц, 5-Н); 8,83 (1H, д, д, $J_{78} = 8,57$, $J_{79} = 0,87$ Гц, 7-Н); 10,07 м. д. (1H, с, СНО). ИК спектр (ваз. масло): 1679 (обе группы С=О); 1620, 1595 cm^{-1} (кольцо). УФ спектр (метанол), λ_{max} (lg ϵ): 240, пл. (4,20), 263 (4,27), 326 пл. (3,79), 342 (3,86), 385 нм (4,14). Найдено, %: С 69,70; Н 5,05; N 11,42. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69,97; Н 5,04; N 11,66.

1,3-Диэтилперимидон-6-карбальдегид (Пб). Получают аналогично соединению Па из 1,3-диэтилперимидона. Выход альдегида Пб после хроматографической очистки (R_f 0,74) 60%. Желтые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 185...186 °С (этанол). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,35 (6H, м, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4,12 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 6,70 (1H, д, $J_{45} = 8,22$ Гц, 4-Н); 6,82 (1H, д, д, $J_{98} = 7,60$, $J_{97} < 1$ Гц, 9-Н); 7,59 (1H, д, д, $J_{87} = 8,58$, $J_{89} = 7,60$ Гц, 8-Н); 7,83 (1H, д, $J_{54} = 8,18$ Гц, 5-Н); 8,83 (1H, д, д, $J_{78} = 8,58$, $J_{79} < 1$ Гц, 7-Н); 10,08 м. д. (1H, с, СНО). ИК спектр (ваз. масло): 1695 (обе группы С=О); 1635, 1595 cm^{-1} (кольцо). Найдено, %: С 71,50; Н 6,32; N 10,13. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 71,61; Н 6,01; N 10,45.

1,3-Диметилперимидон-4-карбальдегид (Пл). К реагенту Вильсмайера, полученному из 0,2 мл (2 ммоль) POCl_3 и 2,5 мл ДМФА, постепенно прибавляют раствор 0,08 г (0,3 ммоль) альдегида Па в 4 мл ДМФА. Смесь, быстро изменяющую цвет от светло-желтого до коричневого, перемешивают 5 ч 30 мин при 60...80 °С, после чего ее выливают в воду (10 мл), подщелачивают 20% раствором КОН до pH 9 и образовавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровывают на складчатом фильтре (осадок 1). Фильтрат экстрагируют хлороформом (10 мл), вытяжку выпаривают и высушивают на воздухе (осадок 2). Осадки 1 и 2 объединяют, обрабатывают при нагревании 8 мл CHCl_3 , отфильтровывают и отбрасывают нерастворившуюся часть. Фильтрат пропускают через колонку с Al_2O_3 ($l = 22$ см, $d = 2$ см). Элюируя смесью хлороформ—гексан (2 : 1), собирают первую желтую фракцию, содержащую небольшое количество примесей. Получают 0,025 г альдегида Пл с небольшой красной примесью, которую отделяют с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 (элюент CHCl_3). Выход чистого альдегида 0,015 г (19%). Лимонно-желтые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 165...166 °С (этилацетат). Спектр ПМР (CDCl_3): 3,52 (3H, с, 1- CH_3); 3,63 (3H, с, 3- CH_3); 6,77 (1H, д, д, $J_{98} = 7,76$, $J_{97} < 1,0$ Гц, 9-Н); 7,36 (1H, д,

$J_{65} = 8,71$ Гц, 6-Н); 7,37 (1Н, д. д, $J_{78} = 8,17$, $J_{79} < 1,0$ Гц, 7-Н); 7,56 (1Н, д. д, $J_{87} = 8,13$, $J_{89} = 7,76$ Гц, 8-Н); 7,82 (1Н, д, $J_{56} = 8,71$ Гц, 5-Н); 10,26 м. д. (1Н, с, СНО). ИК спектр (ваз. масло): 1680 (обе группы С=О); 1620, 1575 см^{-1} (кольцо). Найдено, %: С 70,31; Н 5,50; N 11,26. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69,97; Н 5,04; N 11,66.

Формилирование 1,3-диметил-2,3-дигидроперимидина (IV). К охлажденному до -13°C раствору 0,8 г (4 ммоль) соединения IV в смеси 15 мл сухого ДМФА и 8 мл толуола в течение 20 мин добавляют по каплям реактив Вильсмайера, приготовленный из 0,45 мл (4 ммоль) POCl_3 и 1,5 мл ДМФА. Красную реакционную массу перемешивают 1 ч 45 мин при -15°C , затем выливают в воду (40 мл). К образовавшемуся оранжевому раствору прибавляют 15 мл толуола, взбалтывают и слои разделяют. Из толуольного слоя после отгонки растворителя выделяют 0,4 г желтых кристаллов (фракция 1). Водный слой нейтрализуют 20% раствором КОН до pH 7 и далее экстрагируют толуолом (20 мл). После выпаривания растворителя получают 0,14 г желтоватых кристаллов (фракция 2).

Фракцию 1 растворяют в минимальном количестве хлороформа и пропускают через колонку с Al_2O_3 ($l = 15$ см, $d = 3$ см), элюент — хлороформ. Первым выходит исходное соединение (0,08 г, 10%), затем собирают желтую фракцию, содержащую 6- и 4-альдегиды вместе с небольшим количеством соединения VII. После отгонки растворителя остаток растворяют в небольшом количестве конц. HCl и добавлением воды высаживают практически чистый 6-альдегид (V). Выход 0,16 г (~18%). Из фильтрата при подщелачивании конц. NH_4OH до pH 2...3 выпадает смесь 4-альдегида (VI) и соединения VII. Их разделяют с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле, элюент — хлороформ. Получают 0,05 г (5,5%) 4-альдегида и 0,01 г соединения VII.

Фракция 2 представляет собой практически чистый ди(1,3-диметил-2,3-дигидроперимидинил-6)метан (VII). Суммарный выход 0,15 г (19%).

Из нейтрализованного водного слоя, оставшегося после отделения фракций 1 и 2, путем прибавления избытка сухого перхлората натрия и частичного упаривания воды получают 0,17 г (16%) перхлората 1,3-диметилперимидиния (VIII). $T_{\text{пл}} 222^\circ\text{C}$, что отвечает лит. данным [11]. Спектр ПМР (ДМСО- d_6): 3,58 (6Н, с, 1- и 3- CH_3); 7,02 (2Н, д. д, $J_{45} = J_{98} = 7,45$, $J_{46} = J_{97} = 0,41$ Гц, 4- и 9-Н); 7,59 (2Н, д. д, $J_{54} = J_{89} = 7,45$, $J_{56} = J_{87} = 7,85$ Гц, 5- и 8-Н); 7,70 (2Н, д. д, $J_{65} = J_{78} = 7,85$, $J_{64} = J_{79} = 0,41$ Гц, 6- и 7-Н), 9,00 м. д. (1Н, с, 2-Н).

1,3-Диметил-2,3-дигидроперимидин-6-карбальдегид (V). Желтые кристаллы с $T_{\text{пл}} 116...118^\circ\text{C}$, легко растворимые в большинстве органических растворителей, плохо в алканах. В растворах при нагревании или продолжительном стоянии при комнатной температуре соединение разлагается. Удовлетворительный растворитель для его перекристаллизации подобрать не удалось. Спектр ПМР (CDCl_3): 2,99 (3Н, с, 1- CH_3); 3,12 (3Н, с, 3- CH_3); 4,29 (2Н, с, CH_2); 6,51 (1Н, д, $J_{45} = 8,20$ Гц, 4-Н); 6,63 (1Н, д. д, $J_{98} = 7,77$, $J_{97} = 0,76$ Гц, 9-Н); 7,53 (1Н, д. д, $J_{87} = 8,53$, $J_{89} = 7,77$ Гц, 8-Н); 7,79 (1Н, д, $J_{54} = 8,20$ Гц, 5-Н); 8,74 (1Н, д. д, $J_{78} = 8,53$, $J_{79} = 0,76$ Гц, 7-Н); 10,05 м. д. (1Н, с, СНО). ИК спектр (CHCl_3): 1660 (С=О), 1585 см^{-1} (кольцо). Найдено, %: С 74,71; Н 6,47; N 12,11. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 74,30; Н 6,24; N 12,39.

1,3-Диметил-2,3-дигидроперимидин-4-карбальдегид (VI). Желтая карамель. Соединение не удалось получить в достаточно чистом виде из-за его склонности к разложению при нагревании в растворах. Спектр ПМР (CDCl_3): 3,02 (3Н, с, 1- CH_3); 3,05 (3Н, с, 3- CH_3); 4,20 (2Н, с, CH_2); 6,58 (1Н, д. д, $J_{98} = 7,69$, $J_{97} < 1$ Гц, 9-Н); 7,18 (1Н, д. д, $J_{78} = 8,02$, $J_{79} < 1$ Гц, 7-Н); 7,43 (1Н, д, $J_{65} = 8,57$ Гц, 6-Н); 7,45 (1Н, д. д, $J_{87} = 8,02$, $J_{89} = 7,69$ Гц, 8-Н); 7,78 (1Н, д, $J_{56} = 8,57$ Гц, 5-Н); 10,45 м. д. (1Н, с, СНО).

Бис(1,3-диметил-2,3-дигидроперимидинил-6)метан (VII). Слегка желтоватые кристаллы с $T_{\text{пл}} 220...222^\circ\text{C}$ (гептан). Спектр ПМР (CDCl_3): 2,95 (6Н, с, 3- и 3'- CH_3); 3,04 (6Н, с, 1- и 1'- CH_3); 4,15 (4Н, с, 2- и 2'- CH_2); 6,42 (2Н, д, $J_{45} = J_{4'5'} = 7,84$ Гц, 4- и 4'-Н); 6,58 (2Н, д. д, $J_{98} = J_{9'8'} = 7,10$, $J_{97} = J_{9'7'} = 1,39$ Гц, 9- и 9'-Н); 6,95 (2Н, д, $J_{54} = J_{5'4'} = 7,84$ Гц, 5 и 5'-Н); 7,34 (2Н, д. д, $J_{87} = J_{8'7'} = 8,49$, $J_{89} = J_{8'9'} = 7,10$ Гц, 8 и 8'-Н); 7,39 м. д. (2Н, дд, $J_{78} = J_{7'8'} = 8,49$, $J_{79} = J_{7'9'} = 1,39$ Гц, 7- и 7'-Н). ИК спектр (CHCl_3): 1595 см^{-1} (о. с., кольцо). Масс-спектр, m/z (I , %): 408 (M^+) (100%), 211 (24), 197 (10), 196 (12), 195 (12), 167 (12), 115 (6). Найдено, %: С 79,21; Н 6,60; N 13,43. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 79,38; Н 6,91; N 13,71.

Формилирование 1,2,2,3-тетраметил-2,3-дигидроперимидина (XIII). К охлажденному до -10°C раствору 0,7 г (3 ммоль) соединения XIII в 20 мл ДМФА постепенно прикапывают раствор Вильсмайера, полученный из 0,62 мл (6,8 ммоль) POCl_3 и 2,0 мл ДМФА. Красно-оранжевую смесь перемешивают 30 мин при $-10...-5^\circ\text{C}$, затем 2 ч при комнатной температуре, после чего

выливают в воду (50 мл) и нейтрализуют 20% КОН до pH 9. Образовавшуюся желто-оранжевую эмульсию экстрагируют хлороформом (3×100 мл). Вытяжку промывают водой, хлороформный слой отделяют, упаривают до небольшого объема и пропускают через колонку с Al_2O_3 ($l = 15$ см, $d = 2$ см), элюируя хлороформом. При этом из колонки без разделения вымываются непрореагировавшее исходное соединение и близко идущие фракции 4- (XIV) и 6- (XV) альдегидов, а также 4,7-диальдегида (XVI), тогда как перидиальдегид (XVII) остается на старте. Стартовую зону вырезают и диальдегид XVII экстрагируют хлороформом в аппарате Сокслета.

Из элюата с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 III степени активности (элюент хлороформ—гексан, 1 : 1) выделяют 0,1 г (14%) исходного соединения (R_f 0,9) и альдегиды XIV, XV, XVI.

1,2,2,3-Тетраметил-2,3-дигидроперимидин-4-карбальдегид (XIV). Выход 0,025 г (3%). Ярко-желтая карамель с R_f 0,5. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,47 (6H, с, 2- $CH_3 \times 2$); 2,77 (3H, с, 1- CH_3); 2,98 (3H, с, 3- CH_3); 6,60 (1H, д, $J_{98} = 7,91$ Гц, 9-H); 7,15 (1H, д, $J_{78} = 7,99$ Гц, 7-H); 7,44 (1H, д, д, $J_{65} = 8,57$, $J_{6-CHO} = 0,88$ Гц, 6-H); 7,47 (1H, д, д, $J_{87} = 7,99$, $J_{89} = 7,91$ Гц, 8-H); 7,80 (1H, д, $J_{56} = 8,65$ Гц, 5-H); 10,50 м. д. (1H, д, $J_{CHO-6} = 0,88$ Гц, 4-CHO). ИК спектр ($CHCl_3$): 1670 (C=O); 1618, 1582 cm^{-1} (кольцо). УФ спектр (метанол), λ_{max} (lgε): 235, пл. (4,04), 239 (4,36), 344 нм (3,93). Найдено, %: C 75,64; H 7,25; N 10,86. $C_{16}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: C 75,56; H 7,13; N 11,01.

1,2,2,3-Тетраметил-2,3-дигидроперимидин-6-карбальдегид (XV). Выход 0,26 г (31%). R_f 0,35. Желтые кристаллы с $T_{пл}$ 127...128 °C (*n*-октан). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,45 (6H, с, 2- $CH_3 \times 2$); 2,92 (3H, с, 1- CH_3); 3,08 (3H, с, 3- CH_3); 6,53 (1H, д, $J_{45} = 8,35$ Гц, 4-H); 6,72 (1H, д, $J_{98} = 7,91$ Гц, 9-H); 7,52 (1H, д, д, $J_{87} = J_{89} = 7,91$ Гц, 8-H); 7,77 (1H, д, $J_{54} = 8,35$ Гц, 5-H); 8,74 (1H, д, $J_{78} = 7,91$ Гц, 7-H); 10,01 м. д. (1H, с, CHO). ИК спектр (ваз. масло): 1660 (C=O); 1590 cm^{-1} (кольцо). УФ спектр (метанол), λ_{max} (lgε): 243, пл. (4,21), 260 (4,34), 341 (4,12), 400 нм (4,22). Найдено, %: C 75,48; H 7,22; N 10,92. $C_{16}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: C 75,56; H 7,13; N 11,01.

1,2,2,3-Тетраметил-2,3-дигидроперимидин-4,7-дикарбальдегид (XVI). Выход 0,05 г (6%). R_f 0,13. Оранжево-желтые кристаллы с $T_{пл}$ 134...135 °C (*n*-октан). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,49 (6H, с, 2- $CH_3 \times 2$); 2,74 (3H, с, 1- CH_3); 3,13 (3H, с, 3- CH_3); 6,65 (1H, д, $J_{98} = 8,49$ Гц, 9-H); 7,91 (1H, д, $J_{89} = 8,49$ Гц, 8-H); 8,01 (1H, д, $J_{56} = 8,79$ Гц, 5-H); 9,01 (1H, д, д, $J_{65} = 8,79$ Гц, $J_{6-H-4-CHO} = 0,88$ Гц, 6-H); 10,05 (1H, с, 7-CHO); 10,51 м. д. (1H, д, $J_{CHO-6-H} = 0,88$ Гц, 4-CHO). ИК спектр (ваз. масло): 1675 (C=O); 1610, 1605, 1580 cm^{-1} (кольцо). Найдено, %: C 72,00; H 6,66; N 9,62. $C_{17}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 72,31; H 6,43; N 9,93.

1,2,2,3-Тетраметил-2,3-дигидроперимидин-6,7-дикарбальдегид (XVII). Выход 0,06 г (7%). Коричневые иглы с $T_{пл}$ 190...191 °C (толуол). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,52 (6H, с, 2- $CH_3 \times 2$); 3,10 (6H, с, 1- и 3- CH_3); 6,62 (2H, д, $J_{45} = J_{98} = 8,42$ Гц, 4- и 9-H); 8,05 (2H, д, $J_{54} = J_{89} = 8,42$ Гц, 5- и 8-H); 9,92 м. д. (2H, с, 6- и 7-CHO). ИК спектр (ваз. масло): 1700, 1673 (C=O), 1580 cm^{-1} (кольцо). Найдено, %: C 72,03; H 6,60; N 9,81. $C_{17}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 72,31; H 6,43; N 9,93.

Формилирование 2-трифторметилперимидина. К охлажденному до 0 °C раствору 4,4 г (0,019 моль) 2-трифторметилперимидина XX в 80 мл сухого ДМФА добавляют по каплям реактив Вильсмайера, полученный по стандартной методике из 3,7 мл (0,04 моль) $POCl_3$ и 10 мл ДМФА. Смесь, постепенно приобретающую малиновый цвет, перемешивают при 30...35 °C 3 ч, после чего выливают в воду (1 л). Выпавшие оранжево-желтые кристаллы, представляющие собой смесь моно- и диальдегидов со следами исходного соединения, отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Масса осадка 4,5 г (осадок 1). Фильтрат экстрагируют хлороформом (4×100 мл). Получают дополнительно 0,3 г оранжевых кристаллов (осадок 2), содержащих главным образом 6-альдегид XXII и 4,9-диальдегид XXV.

Осадок 1 растворяют в минимальном количестве хлороформа и пропускают через колонку с Al_2O_3 ($l = 25$ см, $d = 2$ см), элюент — хлороформ. Из колонки вымывается практически чистый 9-альдегид XXI, тогда как остальные продукты формилирования ввиду их низкой хроматографической подвижности вырезают вместе с носителем и экстрагируют в аппарате Сокслета хлороформом. Остаток после выпаривания хлороформа объединяют с осадком 2 и с помощью дробной кристаллизации из *n*-октана отделяют основную массу 6-альдегида XXII. Последний первым выпадает из горячего раствора в октане, после отделения его из теплого маточного раствора осаждают смесь диальдегидов (XXIII—XXV), а небольшое количество исходного соединения XX остается в растворе.

Из полученной таким образом смеси диальдегидов с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 (элюент — смесь $CHCl_3$ —EtOH, 2 : 1) легко отделяют хроматографиче-

ски более подвижный 4,9-диальдегид XXV. Смесь менее подвижных 6,9- (XXIII) и 7,9-диальдегидов (XXIV), находящихся в смеси, по данным спектра ПМР, в соотношении 3 : 5, разделить не удалось. Их суммарный выход — 0,25 г (4,6%).

2-Трифторметилперимидин-9-карбальдегид (XXI). Выход 2,05 г (42%). Желтые кристаллы с $T_{пл}$ 160...162 °C (*n*-октан), R_f 0,70. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,17 (1H, д, $J_{78} = 8,81$ Гц, 7-H); 7,27 (1H, д, д, $J_{45} = 7,20$, $J_{46} < 1$ Гц, 4-H); 7,38 (1H, д, $J_{87} = 8,81$ Гц, 8-H); 7,42 (1H, д, д, $J_{65} = 8,00$, $J_{64} < 1$ Гц, 6-H); 7,62 (1H, д, д, $J_{54} = 7,20$, $J_{56} = 8,00$ Гц, 5-H); 9,83 (1H, с, СНО); 12,32 м. д. (1H, уш. с, NH). ИК спектр (ваз. масло): 1633 (C=O), 1620, 1580 cm^{-1} (кольцо). УФ спектр (метанол), λ_{max} (lg ϵ): 238, пл. (3,91), 264 (4,55), 316, пл. (3,41), 329 (3,86), 412 нм (4,07). Найдено, %: С 58,79; Н 2,50; N 10,32. $C_{13}H_7F_3N_2O$. Вычислено, %: С 59,10; Н 2,67; N 10,60.

2-Трифторметилперимидин-6-карбальдегид (XXII). Выход 0,95 г (19%). Ярко-оранжевые кристаллы с $T_{пл}$ 212...214 °C (с разл.) (октан), R_f 0,02. Соединение заметно осмоляется при попытке очистить его с помощью колоночной хроматографии на Al_2O_3 . Спектр ПМР (DMSO- D_6): 6,75 (1H, д, $J_{45} = 8,02$ Гц, 4-H); 7,03 (1H, уш. д. д, $J_{98} = 7,36$, $J_{97} < 1$ Гц, 9-H); 7,55 (1H, д, д, $J_{87} = 8,46$, $J_{89} = 7,36$ Гц, 8-H); 7,85 (1H, д, $J_{54} = 8,02$ Гц, 5-H); 8,64 (1H, д, д, $J_{78} = 8,46$, $J_{79} < 1$ Гц, 7-H); 9,89 м. д. (1H, с, СНО). ИК спектр (ваз. масло): 3450...3050 (шир. полоса средней интенсивности с тонкой структ., NH), 1647 (C=O), 1620, 1590, 1567, 1527 cm^{-1} (кольцо). Найдено, %: С 58,97; Н 2,66; N 10,48. $C_{13}H_7F_3N_2O$. Вычислено, %: С 59,10; Н 2,67; N 10,60.

2-Трифторметилперимидин-6,9-дикарбальдегид (XXIII). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,40 (1H, д, $J_{45} = 8,06$ Гц, 4-H); 7,78 (1H, д, $J_{87} = 9,04$ Гц, 8-H); 8,12 (1H, д, $J_{54} = 8,06$ Гц, 5-H); 8,84 (1H, д, $J_{78} = 9,04$ Гц, 7-H); 9,99 (1H, с, 9-СНО); 10,18 (1H, с, 6-СНО); 12,77 м. д. (1H, уш. с, NH).

2-Трифторметилперимидин-7,9-дикарбальдегид (XXIV). Соединение выделено в смеси с изомером XXIII. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,61 (1H, д, д, $J_{45} = 7,82$, $J_{46} = 0,76$ Гц, 4-H); 7,96 (1H, д, д, $J_{56} = 8,44$, $J_{54} = 7,82$ Гц, 5-H); 8,00 (1H, с, 8-H); 9,10 (1H, д, д, $J_{65} = 8,44$, $J_{64} = 0,76$ Гц, 6-H); 9,96 (1H, с, 9-СНО); 10,40 (1H, с, 7-СНО); 13,00 м. д. (1H, уш. с, NH).

2-Трифторметилперимидин-4,9-дикарбальдегид (XXV). Выход 0,15 г (2,8%). Светло-коричневые кристаллы с $T_{пл}$ 211...214 °C (этанол), R_f 0,3. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,31 (1H, д, $J_{78} = 8,67$ Гц, 7-H); 7,44 (1H, д, д, $J_{65} = 8,68$, $J_{64-СНО} = 0,40$ Гц, 6-H); 7,65 (1H, д, $J_{87} = 8,67$ Гц, 8-H); 8,08 (1H, д, $J_{56} = 8,68$ Гц, 5-H); 9,93 (1H, с, 9-СНО); 10,83 (1H, д, $J_{4-СНО-6} = 0,40$ Гц, 4-СНО); 12,69 м. д. (1H, уш. с, NH). (DMSO- D_6 , 100 °C): 7,40 (2H, д, 6,7-H, $J_{65} = J_{78} = 8,72$ Гц), 7,85 (2H, д, 5,8-H, $J_{56} = J_{87} = 8,72$ Гц), 10,38 м. д. (2H, с, 4,9-СНО). Найдено, %: С 57,83; Н 2,60; N 9,49. $C_{14}H_7F_3N_2O_2$. Вычислено, %: С 57,54; Н 2,41; N 9,59.

Формилирование 1-метил-2-трифторметилперимидина (XXVI). К раствору 0,25 г (1 ммоль) соединения XXVI в 15 мл сухого ДМФА в течение 30 мин добавляют при перемешивании реактив Вильсмайера, полученный по стандартной методике из 0,3 мл (3,3 ммоль) $POCl_3$ и 1,5 мл ДМФА. Далее смесь перемешивают 3,5 ч при 80 °C. Цвет ее постепенно углубляется до темно-малинового. По охлаждению реакционную массу выливают в воду (100 мл) и образовавшуюся желто-зеленую эмульсию экстрагируют хлороформом (150 мл). Вытяжку упаривают досуха, получая 0,24 г смолистого остатка. С помощью препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле (элэонт — хлороформ) его разделяют на три фракции: непрореагировавшее исходное соединение (R_f 0,3), 0,09 г (36%), 4-альдегид XXVII (R_f 0,2), 0,03 г (10,5%) и 0,10 г (36%) смеси 6- (XXVIII) и 7- (XXIX) альдегидов (R_f 0,1) в соотношении 1 : 3 (по данным спектра ЯМР 1H).

1-Метил-2-трифторметилперимидин-4-карбальдегид (XXVII). Ярко-желтые кристаллы с $T_{пл}$ 194...196 °C (октан). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,40 (3H, кв, CH_3 , $^5J_{CH_3-CF_3} = 0,93$ Гц); 6,56 (1H, д, $J_{98} = 7,80$, $J_{97} < 1$ Гц); 7,28 (2H, м, 6- и 7-H); 7,44 (1H, д, д, $J_{87} = 8,02$, $J_{89} = 7,80$ Гц, 8-H); 7,75 (1H, д, $J_{56} = 8,68$ Гц, 5-H); 10,75 м. д. (1H, д, СНО, $^5J_{СНО-6-H} = 0,70$ Гц). Найдено, %: С 60,40; Н 3,37; N 10,23. $C_{14}H_9F_3N_2O$. Вычислено, %: С 60,44; Н 3,26; N 10,07.

1-Метил-2-трифторметилперимидин-6-карбальдегид (XXVIII). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,42 (3H, с, CH_3); 6,71 (1H, д, д, $J_{98} = 7,97$, $J_{97} = 0,70$ Гц, 9-H); 7,12 (1H, д, $J_{45} = 7,80$ Гц, 4-H); 7,57 (1H, д, д, $J_{87} = 8,70$, $J_{89} = 7,97$ Гц, 8-H); 7,84 (1H, д, $J_{54} = 7,80$ Гц, 5-H); 8,86 (1H, д, д, $J_{78} = 8,70$, $J_{79} = 0,70$ Гц, 7-H); 10,08 (1H, с, 6-СНО).

1-Метил-2-трифторметилперимидин-7-карбальдегид (XXIX). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,43 (3H, с, CH_3); 6,50 (1H, д, $J_{98} = 8,15$ Гц, 9-H); 7,32 (1H, д, д, $J_{45} = 7,55$, $J_{46} = 0,80$ Гц, 4-H); 7,66 (1H, д, д, $J_{54} = 7,55$, $J_{56} = 8,56$ Гц, 5-H); 7,76 (1H, д, $J_{89} = 8,15$ Гц, 8-H); 8,95 (1H, д, д, $J_{65} = 8,56$, $J_{64} = 0,92$ Гц, 6-H); 10,01 (1H, с, 7-СНО).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарский А. Ф., Александров Г. Г., Висторобский Н. В. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 1256.
2. Боровлев И. В., Пожарский А. Ф. // ХГС. — 1975. — № 12. — С. 1688.
3. Боровлев И. В., Пожарский А. Ф. // ХГС. — 1978. — № 6. — С. 833.
4. Пожарский А. Ф., Боровлев И. В., Кашипаров И. С. // ХГС. — 1975. — № 4. — С. 543.
5. Christmann O. // Chem. Ber. — 1965. — Bd 98. — S. 1282.
6. Hauptmann S., Hunger P., Blaskovits A. // J. Prakt. Chem. — 1968. — Bd 37. — S. 72.
7. Висторобский Н. В., Пожарский А. Ф. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 2154.
8. Пожарский А. Ф., Курасов Л. А., Кузьменко В. В., Юрчук Г. Г. // ЖОрХ. — 1982. — Т. 18. — С. 419.
9. Пожарский А. Ф., Суслов А. Н., Старшиков Н. М., Попова Л. Л., Клюев Н. А., Адамин В. А. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16. — С. 2216.
10. Пожарский А. Ф., Юрчук Г. Г. // ХГС. — 1979. — № 3. — С. 418.
11. Лизогуб А. В., Пожарский А. Ф., Соколов В. И. // ЖОХ. — 1976. — № 46. — С. 680.

Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: pozharsk@pozhar.rnd.runnet.ru

Поступило в редакцию 13.04.98