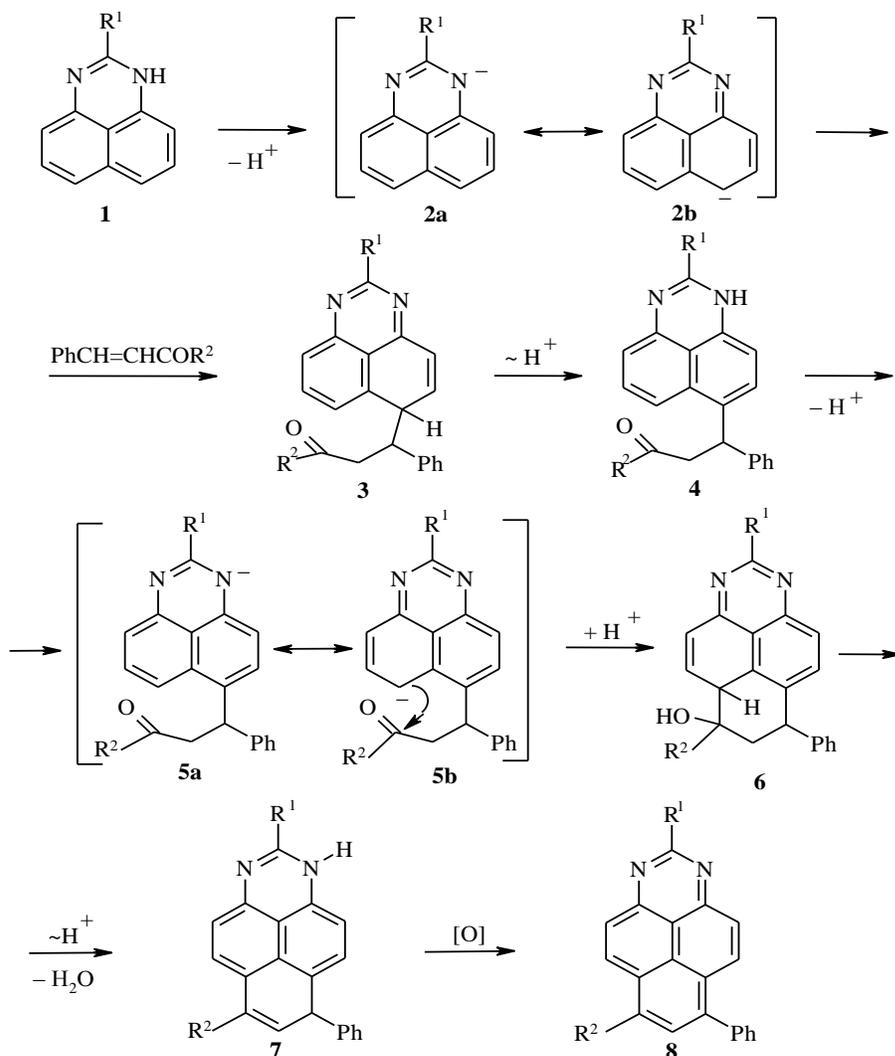


НЕОЖИДАННЫЙ РЕЗУЛЬТАТ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПЕРИМИДИНОВ ХАЛКОНАМИ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

Ключевые слова: перимидин, алкилирование, реакция Михаэля.

Попытка N-алкилирования перимидинов **1a–c** α,β -непредельными кето-нами (халконами) по Михаэлю в нейтральной среде (подобно реакции с акрилонитрилом [1]), а также в щелочной среде в системе KOH/ацетон, не увенчалась успехом, возможно, из-за стерических трудностей. Реакция протекает в более жестких условиях (180–185 °С, гликолят натрия в этилен-гликоле). Однако несколько неожиданно единственными продуктами этих превращений при значительном осмолении оказались соответствующие 1,3-диазепирины **8a–d** (ранее мы получали их из тех же реагентов в полифосфорной кислоте [2, 3]). И хотя *a priori* результат этой реакции прогнозировать было трудно, нет сомнения, что она протекает в соответствии с приведенной ниже схемой.



1 a $R^1 = H$, **b** $R^1 = Me$, **c** $R^1 = Ph$; **8 a** $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **b** $R^1 = Me$, $R^2 = Ph$, **c** $R^1 = R^2 = Ph$,
d $R^1 = H$, $R^2 = Me$

Амбидентность N-аниона перимидина отмечалась и ранее при его взаимодействии с аллил- и бензилгалогенидами, поскольку наряду с 1-аллил- и 1-бензилперимидинами были выделены продукты C-алкилирования по положению 4(9) [4]. В реакции с халконами анионы **2** ($R^1 = H, Me, Ph$) реагируют как $C_{(6)}$ -нуклеофилы, т. е. в форме канонической структуры **2b**. Продукт C-алкилирования **4** после депротонирования в форме аниона **5b** вступает в реакцию внутримолекулярного присоединения по карбонильной группе и после дегидратации образует фенален **7**. Однако, как и в кислой среде [2, 3], последний легко ароматизуется, что свидетельствует о высокой термодинамической устойчивости

молекулы 1,3-дизапирина. Таким образом, с учетом вероятной обратимости N-алкилирования аниона перимидина в условиях термодинамического контроля на первой стадии реализуется С-вариант реакции Михаэля. Несмотря на относительно не-большой выход соединения **8**, обнаруженное превращение открывает, на наш взгляд, новые возможности для синтеза этой гетероциклической системы.

Так, в стандартной методике в 7 мл этиленгликоля растворяют 2.6 ммоль металлического натрия, продувают систему азотом, добавляют 2 ммоль перимидина **1** и 4 ммоль бензальацетофенона или бензальацетона, нагревают до 180 – 185 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч. По охлаждении смесь выливают в 100 мл воды, экстрагируют бензолом (3 × 50 мл), упаривают до 10 мл, раствор хроматографируют на колонке с силикагелем, элюируя бензолом первую фракцию, затем этилацетатом вторую. Первую фракцию отбрасывают (содержит небольшое количество смолистых веществ), а из второй после отгонки растворителя получают соединения **8a–d**. Выход 6,8-дифенил-1,3-дизапирина (**8a**) – 35%, 2-метил-6,8-дифенил-1,3-дизапирина (**8b**) – 29%, 2,6,8-трифенил-1,3-дизапирина (**8c**) – 23%, 6-метил-8-фенил-1,3-дизапирина (**8d**) – 22%. Соединения **8a–d** не дают депрессии температуры плавления с образцами, полученными нами ранее [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Ф. Пожарский, В. В. Дальниковская, В. М. Марьяновский, А. А. Константинченко, *ХГС*, 973 (1981).
2. И. В. Боровлев, А. В. Аксенов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1523 (1997).
3. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 796 (2001).
4. А. Ф. Пожарский, А. А. Константинченко, *ХГС*, 954 (1979).

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

*Ставропольский государственный университет,
Ставрополь 355009, Россия
e-mail: nauka@stavsu.ru*

Поступило в редакцию 05.09.2001

^а*Ростовский государственный университет,*

***Ростов-на-Дону 344090,
Россия***

e-mail: pozharask@pozhar.rnd.runnet.ru

ХГС. – 2002. – № 2. – С. 278
