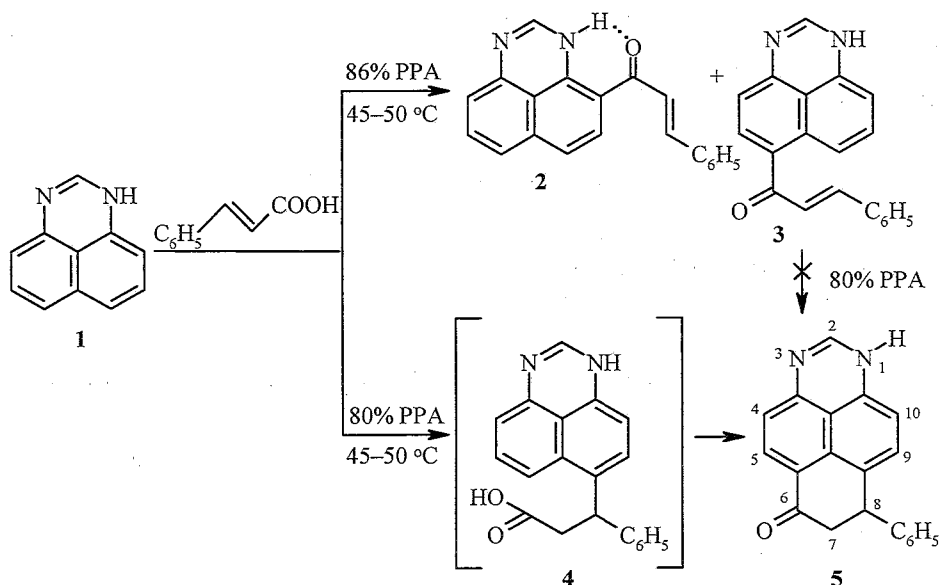


ИЗМЕНЕНИЕ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРИМИДИНА С КОРИЧНОЙ КИСЛОТОЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПФК

Ключевые слова: перимидин, полифосфорная кислота, алкилирование, ацилирование.

В продолжение работ по ацилированию перимидина **1** в среде ПФК [1, 2] мы предполагали исследовать его взаимодействие с α,β -непредельными кислотами. Реакция соединения **1** с коричной кислотой легко протекает уже при 45–50 °С, однако, как оказалось, ее результаты различны в зависимости от содержания P_2O_5 в ПФК. Так, в 86 % ПФК происходит ацилирование и образуются 4(9)- и 6(7)-циннамоилперимидины **2** и **3**, соответственно с преобладанием последнего. В стандартной же 80% ПФК реакция завершается образованием перициклического соединения – 6(8)-оксо-8(6)-фенил-1,6,7,8-тетрагидро-1,3-дизапирена (**5**).



Мы установили далее, что халкон **3** не является предшественником соединения **5**, поскольку в условиях синтеза последнего он не изменяется, а в более жестких условиях осмоляется. Это означает, что образование соединения **5** протекает через стадию алкилирования перимидина амбидентным циннамоильным катионом с последующим внутримолекулярным ацилированием промежуточно образующейся кислоты **4**, а не наоборот. Изменение региоселективности реакции при увеличении концентрации P_2O_5 в ПФК объясняется, на наш взгляд, образованием иного реагента – смешанного ангидрида коричной и полифосфорной кислот, который может обладать лишь ацилирующим действием.

Реакцию проводят при перемешивании смеси перимидина, 1,5-молярного избытка коричной кислоты и 10-кратного по массе количества ПФК соответствующей концентрации при 45–50°C в течение 1 ч. Затем смесь выливают в холодную воду, подщелачивают аммиаком до pH~8, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Разделение изомерных **2** и **3** проводят на хроматографической колонке с силикагелем, вымывая 4(9)-изомер смесью бензол–этилацетат, 1:1, а 6(7)-изомер – этилацетатом. Соединение **5** очищают перекристаллизацией из этилацетата.

4(9)-Циннамоилперимидин (2). Оранжевые кристаллы с т. пл. 194–196 °С (из бензола с петролейным эфиром). Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м. д., J (Гц): 7.1 (1H, уш. д., J_{4,5} = 7.7, 4-H); 7.2 (1H, д, J_{7,8} = 9.4, 7-H); 7.4 (1H, уш. д., J_{6,5} = 8.2, 6-H); 7.45 (3H, м, м- и п-Н C₆H₅); 7.6 (1H, уш. т, 5-H); 7.8 (1H, д, J_{транс} = 15.4, СН=СН–СО); 7.85 (2H, м, о-Н C₆H₅); 8.0 (1H, д, J_{транс} = 15.4, СН=СН–СО); 8,02 (1H, д, J_{3,7} = 9.4, 8-H); 8,04 (1H, с, 2-H). Найдено, %: С 80.39; Н 4.56; N 9.45. C₂₀H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 80.52; Н 4.73; N 9.39.

6(7)-Циннамоилперимидин (3). Ярко-красные кристаллы с т. пл. 234–235 °С (из бензола со спиртом). Выход 79%. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д., J (Гц): 6.5 (1H, уш. д., J_{4,5} = 8.2, 4-H); 6.8 (1H, уш. д. д., J_{9,8} = 7.4, J_{9,7} << 1, 9-H); 7.4–7.5 (4H, м, 8-Н и м-, п-Н C₆H₅); 7.6 (1H, д, J_{транс} = 15.7, СН=СН–СО); 7.65 (1H, с, 2-H); 7.73 (1H, д, J_{транс} = 15.7, СН=СН–СО); 7.8 (2H, м, о-Н C₆H₅); 8.1 (1H, уш. д., J_{5,4} = 8.2, 5-H); 8.4 (1H, уш. д. д., J_{7,8} = 8.7, 7-H). Найдено, %: С 80.66; Н 4.80; N 9.28. C₂₀H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 80.52; Н 4.73; N 9.39.

6(8)-Оксо-8(6)-фенил-1,6,7,8-тетрагидро-1,3-диазапирен (5). Оранжевые кристаллы с т. пл. 98–99 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м. д., J (Гц): 3.0 (2H, д. д., J = 6.4, СН₂–СН(цис), J = 7.3, СН₂–СН(транс)); 4.5 (1H, уш. т, J = 6.8, СН–СН₂); 6.6 (1H, д, J_{4,5} = 8.1, 4-H); 6.7 (1H, д, J_{10,9} = 7.7, 10-H); 7.0 (1H, д, J_{9,10} = 7.7, 9-H); 7.2–7.3 (5H, м, C₆H₅); 7.6 (1H, с, Н-2); 7.8 (1H, д, J_{5,4} = 8.1, 5-H). Найдено, %: С 80.43; Н 4.61; N 9.22. C₂₀H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 80.52; Н 4.73; N 9.39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Ф. Пожарский, И. В. Боровлев, И. С. Кашпаров, ХГС, 543 (1975).
2. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, ХГС, 1688 (1975).

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

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

Поступило в редакцию 05.10.2000

^аРостовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: pozharsk@pozhar.rnd.runnet.ru

ХГС. – 2001. – № 1. – С. 133