

**НЕТИПИЧНАЯ РЕАКЦИЯ  
ДИМЕРИЗАЦИИ 1*H*-ПЕРИМИДИНОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ В НИТРОМЕТАНЕ**

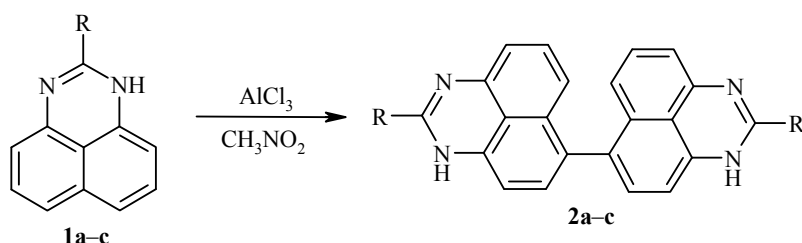
**Ключевые слова:** 6(7),6'(7')-биперимидинилы, нитрометан, 1*H*-перимидины, хлорид алюминия, димеризация.

Поликонденсированные ароматические и гетероароматические системы традиционно представляют большой интерес для исследователей особенно в последние годы в связи с бурно развивающейся кластерной химией и нанотехнологиями. К таким веществам, несомненно, относятся бисгетероарены, главным образом за счёт их присутствия в качестве структурных компонентов в составе многих пестицидов, гербицидов, алкалоидов и некоторых лекарственных препаратов [1–3].

Из литературных данных известен ряд методов синтеза бисгетероаренов, содержащих конденсированные и неконденсированные шестичленные циклы [4–10]. Однако в литературе практически отсутствуют описания методов синтеза биссочленённых соединений на основе 1*H*-перимидина.

В настоящей работе мы предлагаем метод синтеза подобных соединений, основанный на реакции 1*H*-перимидинов в нитрометане в присутствии кислоты Льюиса.

Известно, что 1*H*-перимидины **1a–c** с количественным выходом ацилируются галогенангидридами карбоновых кислот в условиях реакции Фриделя–Крафтса при комнатной температуре селективно с образованием 6(7)-ацилперимидинов [11]. В отсутствие ацилирующего агента реакция ранее не проводилась. Неожиданно в этих условия реакции нами были выделены продукты димеризации – 6(7),6'(7')-биперимидинилы **2a–c** с выходами, близкими к количественным.



**a** R = H, **b** R = Me, **c** R = Ph

Особенностью строения продуктов димеризации соединений **2a–c** является расположение двух перимидиновых фрагментов в перпендикулярных плоскостях. Это подтверждается данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Сигналы протонов в положениях 7(6) и 7'(6') смещены в сильное поле (6.58 м. д. для соединения **2a**, 6.75 м. д. для соединения **2b**, 6.88 м. д. для соединения **2c**) по сравнению с аналогичными сигналами для соответствующих перимидинов (7.08 м. д. для соединения **1a**, 7.04 м. д. для соединения **1b**, 7.08 м. д. для соединения **1c**). Химические сдвиги для других протонов совпадают в пределах ошибки метода – 6.44 и 6.46 м. д. для протонов Н-4,9 (соединение **1a**) и Н-4,4',9,9' (соединение **2a**), 7.03 м. д. для протонов Н-5,7 (соединение

**1a**) и 7.01 м. д. для протонов Н-8,8' (7.04 м. д. для протонов Н-5,5' в случае соединения **2a**). Этот факт подтверждает предполагаемую региоселективность.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Spесord 75 IR в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Отнесение сигналов осуществлено с помощью методики двойного резонанса. Элементный анализ проведён на СНN-анализаторе СНN-1 фирмы KOVO. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М фирмы Химлаборприбор. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён на пластинах Silufol UV-254, элюент  $\text{EtOAc-EtOH}$ , 1:1.

**(7),6'(7')-Биперимидинилы 2a-c** (общая методика). Смесь 1 ммоль соответствующего 1H-перимидина **1a-c**, 0.40 г (3 ммоль)  $\text{AlCl}_3$  в 5 мл  $\text{MeNO}_2$  перемешивают при комнатной температуре в течение 36–48 ч. По окончании реакции реакцию смесь выливают в 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством  $\text{EtOAc}$  и высушивают. При необходимости продукт перекристаллизовывают из  $\text{EtOAc}$ .

**1H,1'H-[6,6']Биперимидинил (2a)**. Выход 0.32 г (96%). Т. пл.  $>300^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1640 (C=N), 3420 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.45–6.47 (4H, м, Н-4,9,4',9'); 6.58 (2H, д,  $J = 7.7$ , Н-7,7'); 7.01 (2H, д, д,  $J = 7.7$ ,  $J = 8.4$ , Н-8,8'); 7.04 (2H, д,  $J = 7.3$ , Н-5,5'); 7.50 (2H, с, Н-2,2'); 12.70 (2H, уш. с, 2NH). Найдено, %: С 79.10; Н 4.17; N 16.73.  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , Вычислено, %: С 79.02; Н 4.22; N 16.76.

**2,2'-Диметил-1H,1'H-[6,6']биперимидинил (2b)**. Выход 0.35 г (97%). Т. пл.  $>300^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1638 (C=N), 3440 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.35 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 6.64 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н-9,9'); 6.75 (2H, д,  $J = 7.7$ , Н-7,7'); 6.85 (2H, д,  $J = 7.8$ , Н-4,4'); 7.16 (2H, д, д,  $J = 7.7$ ,  $J = 8.4$ , Н-8,8'); 7.21 (2H, д,  $J = 7.8$ , Н-5,5'); 12.70 (2H, уш. с, 2NH). Найдено, %: С 79.61; Н 4.98; N 15.41.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ , Вычислено, %: С 79.54; Н 5.01; N 15.46.

**2,2'-Дифенил-1H,1'H-[6,6']биперимидинил (2c)**. Выход 0.47 г (97%). Т. пл.  $>300^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1640 (C=N), 3435 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.61 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н-9,9'); 6.88 (2H, д,  $J = 7.8$ , Н-7,7'); 6.98 (2H, д,  $J = 7.8$ , Н-4,4'); 7.11 (2H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 8.4$ , Н-8,8'); 7.17 (2H, д,  $J = 7.8$ , Н-5,5'); 7.58–7.61 (6H, м, Н-3,4,5 2Ph); 8.15 (4H, д,  $J = 8.4$ , Н-2,6 2Ph); 12.70 (2H, уш. с, NH). Найдено, %: С 83.87; Н 4.58; N 11.55.  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4$ , Вычислено, %: С 83.93; Н 4.56; N 11.51.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (государственный контракт 16.740.11.0162) и финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. П. Орехов, *Химия алкалоидов*, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, с. 3.
2. А. С. Садыков, *Химия алкалоидов Anabasis aphylla*, Изд-во АН УзбССР, Ташкент, 1956, с. 37.
3. Н. Н. Мельников, Е. Г. Новиков, Б. Л. Хаскин, *Химия и биологическая активность дипиридилов и их производных*, Химия, Москва, 1975, с. 6.
4. М. Ishikura, I. Oda, M. Terashima, *Heterocycles*, **23**, 2375 (1985).
5. Y. Yamamoto, Y. Azuma, H. Mitoh, *Synthesis*, 564 (1986).
6. A. V. Aksenov, I. V. Magedov, Yu. I. Smushkevich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 759 (1992).
7. S. Dumouchel, F. Mongin, F. Trecourt, G. Queguiner, *Tetrahedron*, **59**, 8629 (2003).

8. А. С. Ляховненко, В. В. Трифонов, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов., *XГС*, 1388 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1205 (2006).]
9. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Маликова, Н. А. Аксенов, *Журн. орган. химии*, **45**, 1429 (2009).
10. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Маликова, С. В. Щербаков, А. М. Жиров, *Журн. орган. химии*, **45**, 1741 (2009).
11. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, *XГС*, 902 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 721 (2009).]

**Н. А. Аксенов, М. Х. Магамадова, Д. А. Лобач,  
В. И. Гончаров, А. В. Аксенов\***

*Северо-Кавказский федеральный университет,  
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: alexaks05@rambler.ru*

*Поступило 20.03.2012*