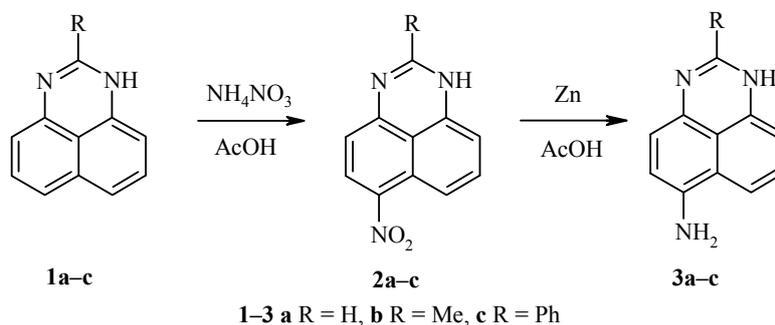


**НИТРАТ АММОНИЯ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ –
ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ ПЕРИМИДИНОВ
И ONE-POT СИНТЕЗ 6(7)-АМИНОПЕРИМИДИНОВ**

Ключевые слова: аминоперимидины, нитрат аммония, нитроперимидины, перимидины, цинк, восстановление, нитрование.

Нитросоединения являются важными интермедиатами при синтезе различных функционализированных аренов. Ранее был предложен метод нитрования перимидинов азотной кислотой (*d* 1.5) в уксусной кислоте [1]. Выход продуктов мононитрования по *peri*-положениям – 6(7)-нитроперимидинов (**2**) составил 8% для перимидина **1a** и 46% в случае 2-метилперимидина (**1b**). Мы предположили, что низкий выход связан с неправильно выбранными условиями нитрования. Оказалось, что кипячение 1 ммоль перимидинов **1a–c** и 0.12 г (1.5 ммоль) NH_4NO_3 , 25 г ледяной уксусной кислоты в течение 5–10 мин (контроль ТСХ), охлаждение, нейтрализация реакционной смеси 10% раствором соды до pH ~ 8 и фильтрование выпавшего осадка приводят к 6(7)-нитроперимидинам **2a–c** с выходами 76–83%.



Если реакционную смесь до нейтрализации обработать 0.32 г (5 ммоль) цинковой пыли и кипятить 30 мин (контроль ТСХ), затем отфильтровать избыток цинковой пыли, нейтрализовать маточный раствор, то после фильтрования с выходами 62–69% могут быть выделены соответствующие 6(7)-аминоперимидины **3a–c**.

В заключение следует отметить, что в ходе нитрования предложенной системой реагентов образуются только следы 4(9)-нитроперимидинов.

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Контроль за реакцией и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, в системе растворителей этилацетат и этилацетат–спирт, 1 : 1.

6(7)-Нитроперимидин (2a). Выход 0.177 г (83%). Т. пл. 240–242 °С (из воды) (т. пл. 240–241 °С. [1]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 6.45 (1H, д, J = 8.2, H-9(4)); 6.72 (1H, д, J = 8.3, H-4(9)); 7.27 (1H, д, д, J = 8.5, J = 8.2, H-8(5)); 7.62 (1H, с, H-2); 8.03 (1H, д, J = 8.3, H-5(8)); 8.08 (1H, д, J = 8.5, H-7(6)); 10.58 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 62.15; Н 3.26; N 19.66. С₁₁H₇N₃O₂. Вычислено, %: С 61.97; Н 3.31; N 19.71.

2-Метил-6(7)-нитроперимидин (2b). Выход 0.184 г (81%). Т. пл. 233–235 °С (из водного спирта) (т. пл. 230–350 °С [1]). Спектр ЯМР ¹H аналогичен приведённому в работе [1].

2-Фенил-6(7)-нитроперимидин (2c). Выход 0.220 г (76%). Т. пл. 207–209 °С (из водного спирта). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 6.47 (1H, д, J = 8.2, H-9(4)); 6.74 (1H, д, J = 8.3, H-4(9)); 7.55 (4H, м, H-8(5), 3,4,5-Ph); 8.02 (1H, д, J = 8.3, H-5(8)); 8.07 (1H, д, J = 8.5, H-7(6)); 8.93 (2H, д, J = 7.3, 2,6-Ph); 10.55 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 70.71; Н 3.78; N 14.54. С₁₇H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 70.58; Н 3.83; N 14.52.

6(7)-Аминоперимидин (3a). Выход 0.126 г (69%). Т. пл. 261–262 °С (из этилацетата) (т. пл. 261–262 °С [2]). Спектр ¹H ЯМР аналогичен приведённому в работе [2].

2-Метил-6(7)-аминоперимидин (3b). Выход 0.132 г (67%). Т. пл. 274–275 °С (из этилацетата) (т. пл. 274–275 °С [2]). Дигидрохлорид, т. пл. > 310 °С (т. пл. > 310 °С [3]). Спектр ¹H ЯМР аналогичен приведённому в работе [2].

2-Фенил-6(7)-аминоперимидин (3c). Выход 0.161 г (62%). Т. пл. 288–289 °С (из этилацетата) (т. пл. 288–289 °С [4]). Спектр ¹H ЯМР аналогичен приведённому в работе [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а) и в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы" (Государственный контракт № 16.740.11.0162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, ХГС, 550 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 486 (1975)].
2. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, ХГС, 1091 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 871 (2009)].
3. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, И. В. Комиссаров, И. Т. Филиппов, *Хим.-фарм. журн.*, **10**, № 12, 34 (1976).
4. А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. И. Левина, ХГС, 591 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 468 (2010)].

**А. В. Аксенов*, А. С. Ляховненко, Т. С. Перлова,
И. В. Аксенова**

Ставропольский государственный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsru
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Поступило 31.01.2011