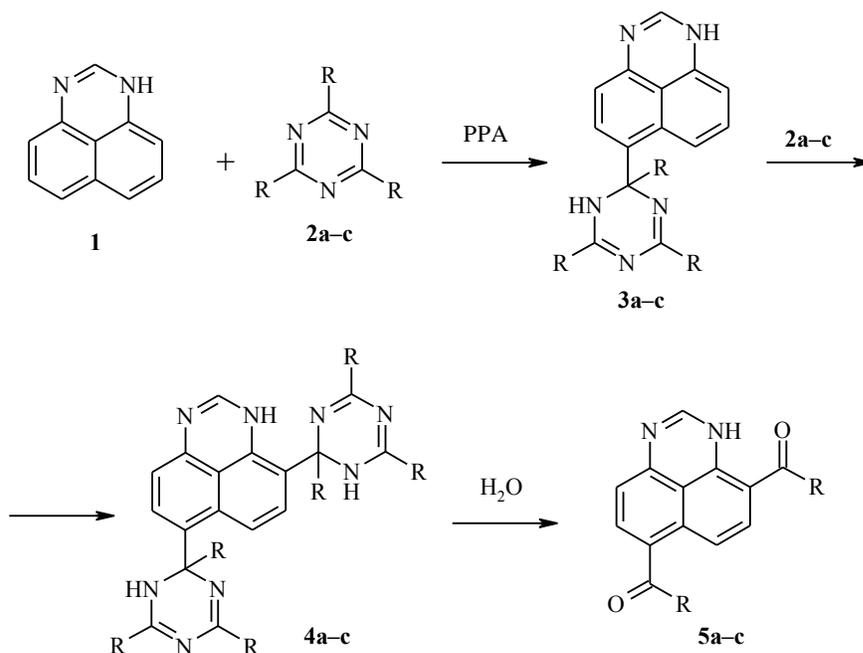


НЕОЖИДАННЫЙ РЕЗУЛЬТАТ РЕАКЦИИ ПЕРИМИДИНОВ С ИЗБЫТКОМ 1,3,5-ТРИАЗИНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: перимидины, ПФК, 1,3,5-триазины, ацилирование, формилирование.

Ранее [1] сообщалось, что при взаимодействии перимидинов **1** с 2.5-кратным избытком 1,3,5-триазинов в 80% ПФК при 80 °С в случае триазинов **2a,b** и 60 °С в случае триазина **2c** образуются продукты моноацилирования (формилирования). При использовании 1,3,5-триазинов в 86% ПФК и увеличении температуры до 100–110 °С образовывались 1,3,7-триазапирены [2]. Неожиданно при использовании 3-кратного избытка 1,3,5-триазинов в 86% ПФК при 70–75 °С и увеличении времени проведения реакции до 2–2.5 ч нами были получены продукты 4,9-диацилирования (формилирования) с выходами 41–82%. Вероятно реакция протекает по следующему механизму.



2–5 a R = Me, b R = Ph, c R = H

Как и в случае моноацилирования на первой стадии образуются соединения **3**, которые далее, вследствие стерических препятствий, создаваемых заместителем в *перу*-положении, реагируют с триазином, образуя соединения **4**, гидролиз которых приводит к соединениям **5**.

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Bruker AS-200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в этилацетате. Препаративную ТСХ проводили на силикагеле L 5/17, в системе петролейный эфир – этилацетат, 3 : 1.

Общая методика получения альдегидов и кетонов 5. Смесь 1 ммоль соединений **1** с 3 ммоль соответствующего 1,3,5-триазина **2** нагревают при перемешивании в ПФК* 2–2.5 ч при 70–75 °С. По окончании реакции смесь выливают в воду, экстрагируют этилацетатом. При упаривании растворителя выпадает осадок, который отфильтровывают и сушат. Сухой осадок растворяют в этилацетате и разделяют препаративной ТСХ, собирая соответствующую фракцию с R_f 0.6 (**5a**), 0.62 (**5b**), 0.58 (**5c**).

* Использовалась ПФК с 86% содержанием P₂O₅, полученная по методике [3].

6,9-Диацетилперимидин (5a). Выход 74%, т. пл. 168–170 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.66 (3H, с, CH₃), 2.67 (3H, с, CH₃), 7.03 (1H, д, J = 8.25, H-4), 7.92 (1H, д, J = 9.9, H-8), 8.08 (1H, с,

H-2), 8.26 (1H, д, $J = 8.25$, H-5), 8.38 (1H, д, $J = 9.9$, H-7). Найдено, %: C 71.59; H 4.67; N 11.05. $C_{15}H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: C 71.42; H 4.79; N 11.10.

6,9-Дибензоилперимидин (5b). Выход 82%, т. пл. 146–148 °С (из этил-ацетата). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 7.04 (1H, с, H-4), 7.45 (1H, д, $J = 8.8$, H-5), 7.45–7.6 (9H, м, H-8, C₆H₅(6), 3,4,5-C₆H₄(9)), 7.75 (1H, д, $J = 9.2$, H-7 Ph), 7.82 (2H, уш. д, $J = 7.7$, 2,6-C₆H₄), 12.6 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 79.93; H 4.19; N 7.37. $C_{25}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: C 79.77; H 4.28; N, 7.44.

Перимидин-6,9-дикарбальдегид (5c). Выход 41%, т. пл. 220–222 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 7.31 (1H, д, $J = 8.1$, H-4), 7.75 (1H, д, $J = 9.1$, H-8), 7.96 (1H, с, H-2), 8.10 (1H, д, $J = 8.1$, H-5), 8.79 (1H, д, $J = 9.1$, H-7), 9.92 (1H, с, 6-CHO), 10.02 (1H, с, 9-CHO), 12.5 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 69.83; H 3.53; N 12.37. $C_{13}H_8N_2O_2$. Вычислено, %: C 69.64; H 3.60; N 12.49.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, А. С. Ляховненко, И. В. Аксенова, *XГС*, 629 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 527 (2007)].
2. A. V. Aksenov, A. S. Lyakhovnenko, I. V. Aksenova, O. N. Nadein, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 1808 (2008).
3. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).

**А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, Д. А. Лобач,
С. В. Щербаков**

Ставропольский государственный университет,
Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsru

XГС. – 2008. – № 7. – С. 1107

Поступило
08.05.2008