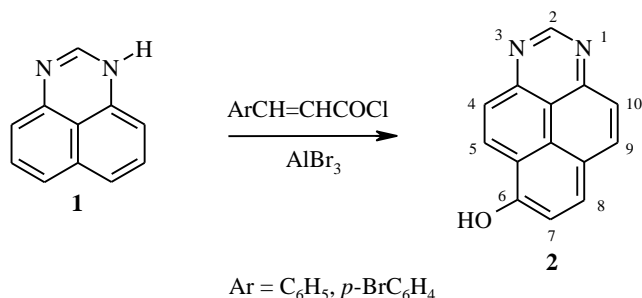


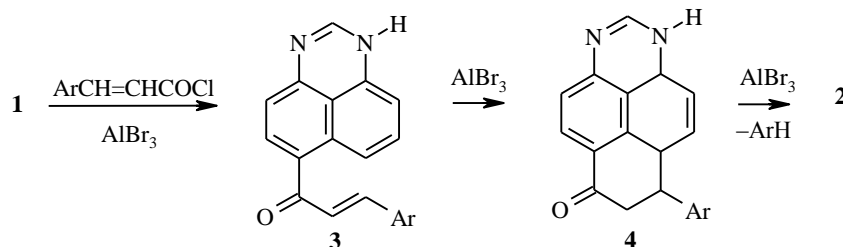
НЕОЖИДАННЫЙ РЕЗУЛЬТАТ ЦИННАМОИЛИРОВАНИЯ ПЕРИМИДИНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ–КРАФТСА

Ключевые слова: коричная кислота, перимидин, ацилирование, реакция Фриделя–Крафтса.

В продолжение работ по ацилированию перимидина (**1**) [1, 2] мы предполагали исследовать его циннамоилирование в условиях реакции Фриделя–Крафтса. Реакция **1** с хлорангидридами коричной и *n*-бромкоричной кислот легко протекает в дихлорэтано при комнатной температуре, однако при использовании большого избытка $AlBr_3$ она неожиданно завершилась образованием в обоих случаях одного и того же соединения – 6-гидрокси-1,3-дизапирена (**2**):



Мы полагаем, что это превращение представляет собой тандем-процесс, включающий стадии ацилирования с образованием соответствующих 6(7)-циннамоилперимидинов **3**, внутримолекулярного алкилирования, приводящего к 8(6)-арил-6(8)-оксо-1,6,7,8-тетрагидро-1,3-дизапиренам **4**, и последующего их дезарилрования:



Для соединения **2** возможны еще две таутомерные NH-формы, однако сравнение его спектра ЯМР 1H со спектрами ацилперимидинов [1] и 1,3-дизапиренов [3] свидетельствует в пользу 6-фенольной формы 1,3-дизапирена.

6-Гидрокси-1,3-дизапирен (2). К смеси 6 мл дихлорэтана, 0.02 моль $AlBr_3$ и 0.002 моль перимидина добавляют при перемешивании по каплям раствор 0.002 моль циннамоил-хлорида или *n*-бромциннамоилхлорида в 1 мл дихлорэтана, не допуская разогрева реакционной массы свыше 30 °С. По окончании добавления смесь перемешивают при комнатной температуре еще 30 мин, осторожно выливают в 10 мл воды. Осадок отделяют фильтрованием и сушат. Сухую смесь измельчают и экстрагируют спиртом в аппарате Сокслета. Раствор упаривают до 10 мл, добавляют 10 мл бензола, осадок отфильтровывают. Выход соединения **2** из циннамоилхлорида 84%, из *n*-бромциннамоилхлорида 57%. Красно-коричневые кристаллы с т. пл. 303-305 °С (с разл.; из этанола). Спектр ЯМР 1H (ДМФА- d_7), δ , м. д., J (Гц): 7.84 (1H, д, $J_{78} = 8.25$, 7-H); 7.99 (1H, д, $J_{109} = 8.19$, 10-H); 8.12 (1H, д, $J_{45} = 9.34$, 4-H); 8.56 (1H, д, $J_{87} = 8.25$, 8-H); 8.68 (1H, д, $J_{910} = 8.19$, 9-H); 9.00 (1H, д, $J_{54} = 9.34$, 5-H); 9.63 (1H, с, 2-H); 12.05 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 7.58 (1H, д, $J_{78} = 8.28$, 7-H); 8.05 (1H, д, $J_{109} = 9.01$, 10-H); 8.15 (1H, д, $J_{45} = 9.30$, 4-H); 8.30 (1H, д, $J_{87} = 8.28$, 8-H); 8.46 (1H, д, $J_{910} = 9.01$, 9-H); 8.92 (1H, д, $J_{54} = 9.30$, 5-H); 9.67 (1H, с, 2-H). ИК спектр (ваз. масло), cm^{-1} : 1570, 1590, 1605 (кольцо, C=N), 3350 (OH). Найдено, %: C 76.48, H 3.59, N 12.62. $C_{14}H_8N_2O$. Вычислено, %: C 76.35, H 3.66, N 12.72.

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).
3. И. В. Боровлев, А. В. Аксенов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1579 (1997).

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

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

Поступило в редакцию 23.02.2001

*^аРостовский государственный
университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: apozharskii@chimfak.rsu.ru*

ХГС. – 2001. – № 8. – С. 1136
