

НОВЫЕ ПИРИМИДИНЫ С ПРОТЯЖЕННЫМИ ЦЕПЯМИ π -СОПРЯЖЕНИЯ

© 2020 г. А. А. Арутюнян^{a, b, *}, Г. А. Паносян^b, Г. Г. Данагулян^{a, b}

^a Российско-Армянский (Славянский) университет, 0051, Республика Армения, г. Ереван, ул. Овсена Эмина 123

^b Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения, 0014, Республика Армения, г. Ереван, пр. Азатутян 26

*e-mail: harutyunyan.arthur@yahoo.com

Поступила в редакцию 07 августа 2020 г.

После доработки 17 августа 2020 г.

Принята к публикации 20 августа 2020 г.

Взаимодействием гидрохлоридов бензамидина, 4-метил-, 4-изо-бутокси- и 4-бутоксibenзамидина с халконом и замещенными халконами в спирте в присутствии КОН синтезированы 2,4,6-триарилпириимидины. 4-Фенил-2,6-ди-*n*-толилпириимидин и 1,3-бис(4-фенил-6-{4-[(*E*)-стирил]фенил} пириимидин-2-ил)-бензол введены в реакцию с (2-хлорфенил)[(1*E*)-фенилметил]амином в системе КОН/LiH/ДМФА с получением, соответственно, 4-фенил-2,6-бис[4-[(*E*)-стирил]фенил]пириимидина и 1,3-бис(4-фенил-6-{4-[(*E*)-стирил]фенил} пириимидин-2-ил)бензола.

Ключевые слова: ариламидины, бензол-1,3-дикарбосимидамид, (*E*)-3-арил-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-оны, 2,4,6-тризамещенные пириимидины, (*E*)-*N*,1-дифенилметанимин, 2,6-бис{4-[(*E*)-2-фенилвинил]-фенил}-4-фенилпириимидин, 4-(4-метоксифенил)-2-фенил-6-{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил} пириимидин, 2,2'-(1,3-фенилен)бис[4-(4-метилфенил)-6-фенилпириимидин], 2,2-(1,3-фенилен)бис(4-фенил-6-{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил} пириимидин).

DOI: 10.31857/S0514749220110099

Замещенным пириимидинам с ненасыщенными боковыми цепями в настоящее время посвящено значительное число работ, поскольку на основе указанного класса соединений могут быть созданы новые органические оптические материалы и материалы медицинского применения [1–3]. В продолжение исследований по синтезу пириимидинов с протяженными цепями делокализованных π -связей [4–6] нами синтезированы новые 2,4-диарил-6-(*n*-толил)пириимидины, некоторые из которых введены в реакцию с (*E*)-*N*,1-дифенилметан-имином **4** с образованием целевых π -сопряженных систем.

Конструктивные особенности синтезированных соединений обусловлены комбинацией гетероциклического ядра с несколькими фенильными группами, образующими, в частности в ряду пириимидинов, протяженную цепь π -сопряжения, что

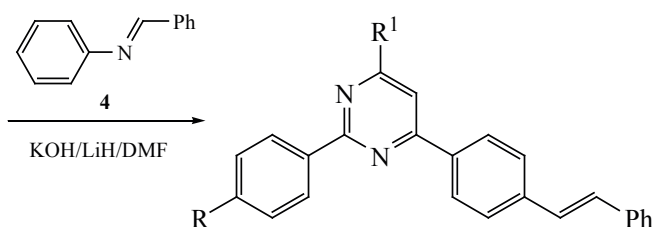
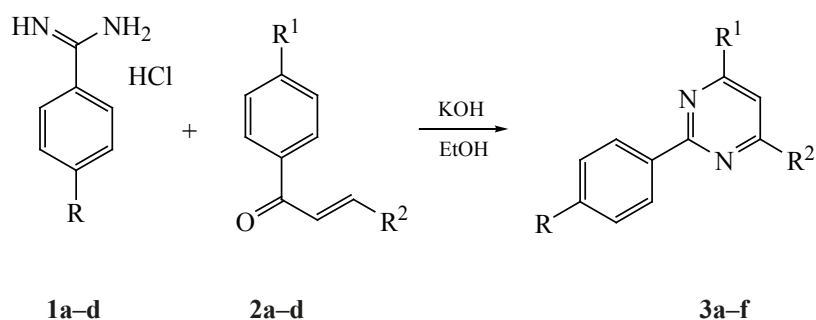
определяет их уникальное трехмерное пространственное и электронное строение и делает перспективным объектом для исследований фотофизических и биологических свойств.

Синтез целевых соединений осуществлен на основе разработанных нами ранее подходов с использованием соответствующих пириимидиновых синтонов.

Вначале нами синтезированы исходные 2,4,6-тризамещенные пириимидины по схеме 1.

Взаимодействие гидрохлоридов амидинов **1a–d** с халконами **2a–d** с системе КОН–этанол происходит по типу циклоконденсации с одновременно протекающим процессом дегидрирования–ароматизации с получением целевых 2,4,6-тризамещенных пириимидинов **3a–f**.

Схема 1.



5a, b

1a-d, R = H (**a**), CH₃ (**b**), *iso*-BuO (**c**), BuO (**d**); **2a-d**, R¹ = CH₃, R² = C₆H₄ (**a**), R¹ = CH₃, R² = 4-CH₃OC₆H₄ (**b**), R¹ = CH₃, R² = фурил-2 (**c**), R¹ = H, R² = 4-PhC₆H₄ (**d**); **3a-f**, R = CH₃, R¹ = Ph, R² = 4-CH₃C₆H₄ (**a**), R = H, R¹ = 4CH₃C₆H₄, R² = 4-CH₃OC₆H₄ (**b**), R = H, R¹ = 4-CH₃C₆H₄, R² = фурил-2 (**c**), R = H, R¹ = Ph, R² = 4-PhC₆H₄ (**d**), R = *iso*-BuO, R¹ = 4-CH₃C₆H₄, R² = 4-CH₃OC₆H₄ (**e**), R = BuO, R¹ = 4-CH₃C₆H₄, R² = 4-CH₃OC₆H₄ (**f**); **5a, b**, R = PhCH=CH, R¹ = Ph (**a**), R = H, R¹ = 4-CH₃OC₆H₄ (**b**).

Пиримидины **3a, b** конденсированы с (*E*)-*N*,1-дифенилметанимином (**4**) в описанных условиях [7, 4] с образованием полностью сопряженных пиримидинов из 6 и 5 ароматических колец, соответственно, 4-фенил-2,6-бис{4-[(*E*)-стирил]фенил}пиримидина (**5a**) и (*E*)-4-(4-метоксифенил)-2-фенил-6-(4-стирилфенил)пиримидина (**5b**).

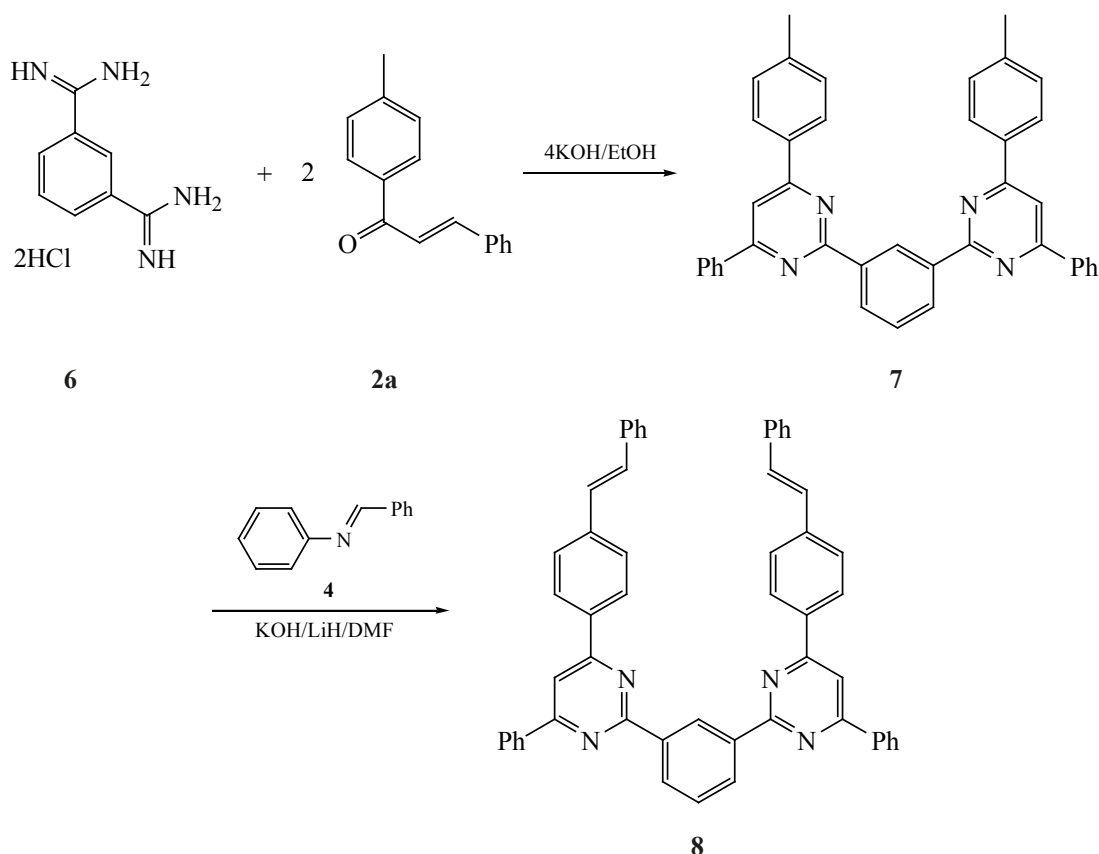
Для синтеза полностью сопряженной молекулы из 9 ароматических колец, в котором 2 фрагмента 4-фенил-6-{4-[(*E*)-стирил]фенил}пиримидина связаны посредством фенильного линкера, в вышеописанных условиях взаимодействием дигидрохлорида *m*-фталамидина (**6**) с халконом **2a** получен исходный 1,3-бис[4-фенил-6-(*n*-толил)пиримидин-2-ил]бензол (**7**).

Пиримидин **7** введен во взаимодействие с метанимином **4** с получением целевого 1,3-бис(4-фенил-6-{4-[(*E*)-стирил]фенил}пиримидин-2-ил)бензола (**8**) по схеме 2.

Строение всех синтезированных соединений доказано элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектроскопией ¹H и ¹³C; при отнесении сигналов использованы 2D-спектры NOESY и HMQC. В протонном спектре соединения **8** обращает внимание слабополюный сигнал при δ 10.08 м.д., отнесенный к H² *m*-замещенного бензольного кольца. Необычайно слабополюный сдвиг этого протона, по-видимому, может быть следствием дезэкранирующего эффекта неподеленных электронных пар атомов азота 2 пиримидиновых колец. Поскольку соединение **8** весьма трудно растворяется в органических растворителях, нам не удалось получить его спектр ЯМР ¹³C.

Таким образом, взаимодействием гидрохлоридов ариламидинов с халконами с системе KOH-этанол синтезированы новые 2,4-диарил-6-(*n*-толил)-, 2,6-(*n*-толил)-4-фенилпиримидины и 2,2'-(1,3-фенилен)бис[4-(4-метилфенил)-6-фенилпиримидин]. Взаимодействием 4-(4-метокси-

Схема 2.



фенил)-6-(*n*-толил)-2-фенилпиримидина и 2,4-бис(4-метилфенил)-6-фенилпиримидина с (*E*)-*N*,1-дифенилметанимином в системе KOH/LiH/DMFA получены, соответственно, 4-(4-метоксифенил)-2-фенил-6-{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил}-пиримидин и 2,6-бис{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил}-4-фенилпиримидин. В аналогичных условиях 2,2'-(1,3-фенилен)бис[4-(4-метилфенил)-6-фенилпиримидин] реагирует с (*E*)-*N*,1-дифенилметанимином с образованием 2,2'-(1,3-фенилен)-бис(4-фенил-6-{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил} пиримидина).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием очищали перегонкой, кристаллические исходные соединения – перекристаллизацией из подходящего растворителя. ИК спектры снимали на приборе Nicolet Avatar 330 (корпорация «Thermo», США) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Varian «Mercury-300 VX» с частотой 300.80 и 75.46 МГц, соответственно, в раство-

рах $\text{DMCO-}d_6$, $\text{DMCO-}d_6\text{-CCl}_4$ (1:3), внутренний стандарт – ТМС.

Элементный анализ осуществлен на автоматическом элементном анализаторе (Euro EA 3000 (Eurovetktor, Италия). ТСХ проведена на пластинках марки «Silufol UV-254» в системе этилацетат-бензол (1:10), проявление УФ-светом.

Гидрохлорид 4-бутоксibenзамидина (1d). Получен из 1.75 г (0.01 моль) 4-бутоксibenзонитрила [8] по методу, описанному для 4-изобутоксianaлога [4]. Выход 1.7 г (74.3%), т.пл 196–198°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3260, 3088, 2750 (NH_3^+ , NH_2^+), 1670 (NH_2), 1610 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$). $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$. После перекристаллизации из диоксана амидин введен в дальнейшую реакцию.

2,4,6-Тризамещенные пиримидины 3a–d (общая методика). Смесь 0.01 моль гидрохлорида бензамидина (**1a**), 4-метилбензамидина (**1b**) [9], 4-изобутоксibenзамидина (**1c**) или 4-бутоксibenзамидина (**1d**), 2.22 г (0.01 моль) (*E*)-3-фенил-1-(*n*-

толил)проп-2-ен-1-она (**2a**) [10] и 1.12 г (0.02 моль) КОН в 40 мл этанола кипятили с обратным холодильником 5 ч, упаривали растворитель, добавляли 40 мл воды, выпавший продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из 80% АсОН.

2,4-Бис(4-метилфенил)-6-фенилпиримидин (3a). Получен взаимодействием 4-метилбензамидина (**1b**) с халконом **2a**, выход 2.6 г (77.4%), т.пл. 180–182°C, R_f 0.72. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1611, 1586 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.47 уш.с (6H, 2CH₃), 7.27–7.31 м (2H, H^{3,5}, 2-C₆H₄), 7.31–7.35 м (2H, H^{3,5}, 4-C₆H₄), 7.48–7.57 м (3H, H^{3,4,5}, 6-C₆H₅), 8.18 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.25–8.30 м (2H, H^{2,6}, 4-C₆H₄), 8.34–8.39 м (2H, H^{2,6}, 6-C₆H₅), 8.53–8.57 м (2H, H^{2,6}, 2-C₆H₅). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.9 (CH₃), 21.0 (CH₃), 109.1 (CH), 126.78 (2CH), 126.83 (2CH), 127.8 (2CH), 128.1 (2CH), 128.4 (2CH), 128.8 (2CH), 130.0 (CH), 134.1, 135.0, 136.9, 139.5, 140.0, 163.3, 163.6, 163.7. Найдено, %: С 85.43; Н 6.24; N 8.17. C₂₄H₂₀N₂. Вычислено, %: С 85.68; Н 5.99; N 8.33.

4-(4-Метоксифенил)-6-(*n*-толил)-2-фенилпиримидин (3b). Получен взаимодействием бензамидина (**1a**) с (*E*)-3-(4-метоксифенил)-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-оном (**2b**) [11], выход 2.5 г (71.4%), т.пл. 147–149°C, R_f 0.83. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608, 1587 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.47 с (3H, CH₃), 3.90 с (3H, CH₃O), 7.02–7.07 м (2H, H^{3,5}, 4-C₆H₄CH₃O), 7.31–7.35 м (2H, H^{3,5}, 6-C₆H₄CH₃), 7.44–7.54 м (3H, H^{3,4,5}, 2-Ph), 8.16 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.25–8.30 м (2H, H^{2,6}, 6-C₆H₄CH₃), 8.33–8.38 м (2H, H^{2,6}, 4-C₆H₄CH₃O), 8.63–8.68 м (2H, H^{2,6}, 2-Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.9 (CH₃), 54.7 (CH₃O), 108.5 (CH), 113.6 (2CH), 126.8 (2CH), 127.6 (2CH), 127.8 (2CH), 128.4 (2CH), 128.8 (2CH), 129.1, 129.7 (CH), 134.1, 137.8, 139.9, 161.3, 163.0, 163.2, 163.4. Найдено, %: С 81.63; Н 5.95; N 8.25. C₂₄H₂₀N₂O. Вычислено, %: С 81.79; Н 5.72; N 7.95.

6-(4-Метилфенил)-2-фенил-4-(2-фурил)пиримидин (3c). Получен взаимодействием бензамидина (**1a**) с (*E*)-3-(фуран-2-ил)-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-оном (**2c**) [12], выход 2.5 г (71.4%), т.пл. 116–118°C, R_f 0.67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.47 с (3H, CH₃), 6.67 д.д (1H, H⁴_{фуран}, J 3.5, 1.8 Гц), 7.31–7.36 м (2H, H^{2,6}, 6-C₆H₄CH₃), 7.46 д.д (1H, H³_{фуран}, J 3.5, 0.8 Гц), 7.47–7.51 м (3H, H^{3,4,5}, 2-Ph), 7.77 д.д (1H,

H⁵_{фуран}, J 1.8, 0.8 Гц), 7.97 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.19–8.23 м (2H, H^{2,6}, 6-C₆H₄CH₃), 8.58–8.63 м (2H, H^{2,6}, 2-Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.9 (CH₃), 106.9 (CH), 111.6 (CH), 112.0 (CH), 126.6 (2CH), 127.6 (2CH), 127.8 (2CH), 128.9 (2CH), 129.9 (CH), 133.8, 137.3, 140.2, 144.5 (CH), 151.9, 155.5, 163.3, 163.6. Найдено, %: С 80.50; Н 5.37; N 9.18. C₂₁H₁₆N₂O. Вычислено, %: С 80.75; Н 5.16; N 8.97.

4-([1,1'-Бифенил]-4-ил)-2,6-дифенилпиримидин (3d). Получен взаимодействием бензамидина (**1a**) с (*E*)-1-([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-оном (**2d**) по описанному методу [13]. Выход 2.0 г (52.1%), т.пл. 178–180°C (178–179°C [13]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1589 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.34–7.40 м (1H, H⁴, C₆H₅C₆H₄), 7.44–7.60 м (8H, H^{3,4,5}, 2-Ph, H^{3,4,5}, C₆H₅C₆H₄, H^{3,4,5}, 4-Ph), 7.67–7.72 м (1H, H^{2,6}, C₆H₅C₆H₄), 7.77–7.81 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄C₆H₅), 8.34 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.40–8.45 м (2H, H^{2,6}, 6-Ph), 8.48–8.52 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄C₆H₅), 8.67–8.72 м (2H, H^{2,6}, 2-Ph). Найдено, %: С 87.66; Н 5.17; N 7.45. C₂₈H₂₀N₂. Вычислено, %: С 87.47; Н 5.24; N 7.29.

2-(4-Изобутоксифенил)-4-(4-метоксифенил)-6-(*n*-толил)пиримидин (3e). Получен взаимодействием 4-изобутоксифензамидина (**1c**) с (*E*)-3-(4-метоксифенил)-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-оном (**2b**). Выход 3.2 г (76.2%), т.пл. 157–159°C, R_f 0.81. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1607, 1585 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.09 д (6H, Me₂, J 6.7 Гц), 2.04–2.22 м (1H, CHMe₂), 2.47 с (3H, CH₃), 3.83 д (2H, CH₂, J 6.4 Гц), 3.90 с (3H, CH₃O), 6.95–7.00 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄CH₃O), 7.01–7.06 м (1H, H^{3,5}, C₆H₄, *изо*-BuO), 7.30–7.35 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄CH₃), 8.07 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.23–8.27 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄CH₃), 8.30–8.35 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄CH₃O), 8.55–8.60 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄, *изо*-BuO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.8 (Me₂), 20.9 (Me), 27.7 (CH), 54.7 (CH₃O), 73.5 (CH₂O), 107.7, 113.47 (2CH), 113.50 (2CH), 126.7 (2CH), 128.3 (2CH), 128.8 (2CH), 129.28 (2CH), 129.31, 130.2. Найдено, %: С 79.47; Н 6.47; N 6.83. C₂₈H₂₈N₂O₂. Вычислено, %: С 79.22; Н 6.65; N 6.60.

2-(4-Бутоксифенил)-4-(4-метоксифенил)-6-(*n*-толил)пиримидин (3f). Получен взаимодействием 4-бутоксифензамидина (**1d**) с (*E*)-3-(4-метоксифенил)-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-оном (**2b**). Выход 3.4 г (80.2%), т.пл. 140–142°C, R_f 0.69. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 1607, 1584 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.03 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.4 Гц), 1.50–1.63 м (2H, CH_3CH_2), 1.77–1.86 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.47 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 3.90 с (3H, OCH_3), 4.06 т (2H, OCH_2 , J 6.4 Гц), 6.94–6.99 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBu}$), 7.01–7.06 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 7.30–7.35 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 8.06 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.22–8.27 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 8.30–8.35 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 8.55–8.60 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBu}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.4 (CH_3 , Bu), 18.7 (CH_2), 20.9 (CH_3), 30.7 (CH_2), 54.7 (OCH_3), 66.8 (OCH_2), 107.7 (CH), 113.4 (2CH), 113.5 (2CH), 126.7 (2CH), 128.3 (2CH), 128.8 (2CH), 129.3 (2CH), 129.3, 130.2, 134.3, 139.7, 160.5, 161.2, 162.9, 163.1, 163.2. Найдено, %: С 79.38; Н 6.73; N 6.42. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 79.22; Н 6.65; N 6.60.

2,6-Бис{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил}-4-фенилпиримидин (5a). Смесь 1.68 г (0.005 моль) пиримидина **3a**, 2.7 г (0.0125 моль) (*E*)-*N*,1-дифенилметанимина (**4**) [14], 1.96 г (0.035 моль) сухого КОН и 0.12 г (0.015 моль) LiH в 20 мл высушенного ДМФА нагревали 5 ч при 90–100°C. После охлаждения до комнатной температуры суспензию багрово-красного цвета выливали на 50 г льда, дожидались разложения избытка LiH и маслообразный остаток кристаллизовали из 80% АсОН. Выход 1.7 г (66.4%), т.пл. 235–237°C, R_f 0.75. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1677, 1602 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.20–7.29 м (6H, $\text{H}^{3,4,5}$, 2- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}$, $\text{H}^{3,4,5}$, 6- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}$), 7.32–7.39 м (4H, $\text{H}^{2,6}$, 2- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}$, $\text{H}^{2,6}$, 6- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}$), 7.53–7.60 м (7H, $\text{H}^{3,4,5}$, 4- C_6H_5 , 2- $\text{CH}=\text{CH}$ C_6H_5 , 6- $\text{CH}=\text{CH}$ C_6H_5), 7.67–7.71 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, 2- C_6H_4), 7.71–7.76 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, 6- C_6H_4), 8.29 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.39–8.45 м (4H, $\text{H}^{2,6}$, 4- C_6H_5 , $\text{H}^{2,6}$, 6- C_6H_4), 8.66–8.70 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, 2- C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 109.5, 125.9, 126.1, 126.2, 126.3, 126.9, 127.1, 127.20, 127.24, 127.4, 127.8, 128.00, 128.04, 128.13, 129.1, 129.6, 130.1, 135.7, 136.5, 136.6, 136.7, 136.8, 138.9, 139.2, 163.0, 163.3, 163.8. Найдено, %: С 88.85; Н 5.78; N 5.30. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 89.03; Н 5.51; N 5.46.

4-(4-Метоксифенил)-2-фенил-6-{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил}пиримидин (5b). Смесь 3.52 г (0.01 моль) пиримидина **3b**, 2.7 г (0.0125 моль) (*E*)-*N*,1-дифенилметанимина (**4**), 3.92 г (0.07 моль) сухого КОН и 0.24 г (0.03 моль) LiH в 30 мл высушенного ДМФА нагревали 3 ч при 90–100°C. После

охлаждения до комнатной температуры суспензию багрово-красного цвета выливали на 100 г льда, дожидались разложения избытка LiH и маслообразный остаток кристаллизовали из 80% АсОН. Выход 3.1 г (70.5%), т.пл. 164–166°C, R_f 0.78. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608, 1587 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.91 с (3H, CH_3O), 7.02–7.07 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, 6- C_6H_4), 7.23 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 16.1 Гц), 7.21–7.27 м (1H, H^4 , C_6H_5), 7.28 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 16.1 Гц), 7.32–7.38 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, C_6H_5), 7.45–7.54 м (3H, $\text{H}^{3,4,5}$, C_6H_5), 7.55–7.59 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 7.69–7.73 м (2H, $\text{H}^{3,5}$, C_6H_4), 8.22 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.35–8.40 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{MeO}$), 8.38–8.42 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, C_6H_4), 8.64–8.69 м (2H, $\text{H}^{2,6}$, 2- C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 54.7 (CH_3), 108.7 (CH), 113.6 (2CH, $\text{C}^{3,5}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{MeO}$), 126.2 (2CH), 126.3 (2CH), 127.2 (2CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (2CH), 127.8 (2CH), 128.1 (2CH), 128.4 (2CH), 129.1, 129.5 (CH), 129.8 (CH), 135.9, 136.5, 137.8, 139.1, 161.4, 169.0, 169.1, 169.4. Найдено, %: С 84.73; Н 5.27; N 6.22. $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 84.52; Н 5.49; N 6.36.

2,2'-(1,3-Фенилен)бис[4-(4-метилфенил)-6-фенилпиримидин] (7). Смесь 1.18 г (0.005 моль) дигидрохлорида бензол-1,3-дикарбоксимидамида (**6**) [15], 2.22 г (0.01 моль) (*E*)-1-(4-метилфенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она (**2**) и 1.12 г (0.02 моль) КОН в 50 мл этанола кипятили 8 ч с обратным холодильником. После упаривания растворителя остаток обрабатывали 50 мл воды, отфильтровывали и кристаллизовали из 80% АсОН. Выход 2.0 г (70.7%), т.пл. 257–259°C, R_f 0.79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610, 1588 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.51 с (6H, 2 CH_3), 7.36–7.41 м (4H, 2 $\text{H}^{3,5}$, C_6H_4), 7.54–7.63 м (6H, 2 $\text{H}^{3,4,5}$, C_6H_5), 7.69 т (1H, H^5 , *m*- C_6H_4), 8.30 с (2H, 2 $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.37–8.42 м (4H, 2 $\text{H}^{2,6}$, C_6H_4), 8.47–8.52 м (4H, 2 $\text{H}^{2,6}$, C_6H_5), 8.82 д.д. (2H, $\text{H}^{4,6}$, *m*- C_6H_4 , J 7.7, 1.8 Гц), 10.08 т (1H, H^2 , *m*- C_6H_4 , J 1.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.9, 109.2, 126.86, 126.91, 127.8, 128.1, 128.9, 129.7, 130.1, 134.0, 136.8, 137.7, 140.1, 163.1, 163.6, 163.7. Найдено, %: С 84.63; Н 5.60; N 10.12. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 84.78; Н 5.34, N 9.89.

2,2'-(1,3-Фенилен)бис(4-фенил-6-{4-[(*E*)-2-фенилвинил]фенил}пиримидин) (8). Смесь 2.83 г (0.005 моль) пиримидина **7**, 2.7 г (0.0125 моль) (*E*)-*N*,1-дифенилметанимина (**4**), 1.96 г (0.035 моль)

сухого КОН и 0.12 г (0.015 моль) LiH в 20 мл высушенного ДМФА нагревали 6 ч при 100–110°C. После охлаждения до комнатной температуры суспензию темнокрасного цвета выливали на 50 г льда, дожидались разложения избытка LiH и маслообразный остаток кристаллизовали из ДМФА. Выход 2.4 г (65.0%), белый порошок, т.пл. 275–277°C после двукратной перекристаллизации из ДМФА, раствор в ДМФА проявляет фиолетовую флуоресценцию, R_f 0.85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1602, 1591 (C=C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.30–7.34 м (2H, 2Hⁿ, Ph), 7.38–7.43 (4H, 2Hⁿ, Ph), 7.43 д (2H, 2CH=C $\underline{\text{H}}$, J 16.4 Гц), 7.48 д (2H, 2CH=C $\underline{\text{H}}$, J 16.4 Гц), 7.65–7.70 м (10H), 7.82 т (1H, H⁵, m -C₆H₄, J 7.7 Гц), 7.87–7.91 м (4H), 8.57–8.63 м (10H), 8.84 д.д (2H, H^{4,6}, m -C₆H₄, J 7.7 Гц), 10.08 т (1H, H², m -C₆H₄, J 1.7 Гц). Найдено, %: С 87.45; Н 5.07; N 7.67. C₅₄H₃₈N₄. Вычислено, %: С 87.30; Н 5.16; N 7.54.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках проекта тематического финансирования Гос. Ком. Науки РА (грант № 18Т-1D249) и субсидии МОН РФ исследовательской деятельности Российско-Армянского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Achelle S., Malval J.P., Aloise S., Barsella A., Spangenberg A., Mager L., Akdas-Kilig H., Filaut J.L., Caro B., Robin-Le Guen F. *ChemPhysChem*. **2013**, *14*, 2725–2736. doi 10.1002/cphc.201300419
2. Svirpa V.M., Zhang W., Balia A.G., Tsodikov O.V., Nickell J.R., Gizard F., Yu T., Lee E.Y., Dwoskin L.P., Watt D. S. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 6083–6091. doi 10.1021/jm5004864
3. Verbitskiy E.V., Dinastiya E.M., Baranova A.A., Khokhlov K.O. Chuvashov R.D., Yakovleva Y.A., Makarova N.I., Vetrova E.V., Metelitsa A.V., Slepukhin P.A., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 35–44. doi 10.1016/j.dyepig.2018.05.075
4. Harutyunyan A.A., Panosyan H.A., Ghukasyan G.T., Danagulyan G.G. *Хим. ж. Арм.* **2018**, *71*, 634–637.
5. Harutyunyan A.A., Ghukasyan G.T., Danagulyan G.G. *Org. Med. Chem Int. J.* **2018**, *8*, 1. doi 10.19080/OMCIJ.2018.08.555729
6. Арутюнян А.А., Паносян Г.А., Сафарян М.С., Арутюнян Г.К., Гукасян Г.Т., Данагулян Г.Г. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 269–276. [Harutyunyan A.A., Panosyan H.A., Safaryan M.S., Harutyunyan G.K., Gukasyan G.T., Danagulyan G.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 269–275.] doi 10.1134/S1070428020020153
7. Burdeska K., Fuhrer H., Kabas G., Siegrist A.E. *Helv. Chim. Acta.* **1981**, *64*, 113–152. doi 10.1002/hlca.19810640114
8. Partridge M. W. *J. Chem. Soc.* **1949**, 3043–3046. doi 10.1039/JR9490003043
9. *Beilst.* Н. 9, 489.
10. *Beilst.* Н. 7, 490.
11. *Beilst.* 8, II, 227.
12. *Beilst.* Н. 17, 353.
13. Dodson R.M., Seyler J.K. *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 461–465. doi 10.1021/jo01143a020
14. Синтезы орг. преп. **1949**, *1*, 75.
15. *Beilst.* Н. 9, 836.

New Pyrimidines with Extended π -Conjugation Chains

A. A. Harutyunyan^{a, b, *}, H. A. Panosyan^b, and G. G. Danagulyan^{a, b}

^a Russian-Armenian (Slavonic) University, 0051, Republic of Armenia, Yerevan, ul. Hovsep Emina 123

^b Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry (STCOPHCH),
0014, Republic of Armenia, Yerevan, pr. Azatutyan 26

*e-mail: harutyunyan.arthur@yahoo.com

Received August 7, 2020; revised August 17, 2020; accepted August 20, 2020

The interaction of benzamidines hydrochlorides, 4-methyl-, 4-*iso*-butoxy- and 4-butoxybenzamidines with chalcone and substituted chalcones in alcohol in the presence of KOH yielded 2,4,6-triarylpyrimidines. 4-Phenyl-2,6-di-*p*-tolylpyrimidine and 1,3-bis(4-phenyl-6-{4-[(*E*)-styryl]phenyl}pyrimidin-2-yl)benzene were reacted with (2-chlorophenyl)[(1*E*)-phenylmethylene]amine in the system KOH/LiH/DMF to give, respectively, 4-phenyl-2,6-bis{4-[(*E*)-styryl]phenyl}pyrimidine and 1,3-bis(4-phenyl-6-{4-[(*E*)-styryl]phenyl}pyrimidin-2-yl)benzene.

Keywords: arylamidines, benzene-1,3-dicarboximidamide, (*E*)-3-aryl-1-(*p*-tolyl)prop-2-en-1-ones, 2,4,6-trisubstituted pyrimidines, (*E*)-*N*,1-diphenylmethanimine, 2,6-bis{4-[(*E*)-2-phenylvinyl]phenyl}-4-phenylpyrimidine, 4-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-6-{4-[(*E*)-2-phenylvinyl]phenyl}pyrimidine, 2,2'-(1,3-phenylene)bis[4-(4-methylphenyl)-6-phenylpyrimidine], 2,2'-(1,3-phenylene) bis(4-phenyl-6-{4-[(*E*)-2-phenylvinyl]phenyl}pyrimidine)