

УДК 547.854

АНИЛ-СИНТЕЗ В КОНСТРУИРОВАНИИ ПУШ-ПУЛЬНЫХ СИСТЕМ. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2- И 4-(4-АРИЛСТИРИЛФЕНИЛ)ДИФЕНИЛПИРИМИДИНОВ

© 2020 г. А. А. Арутюнян^{a, b, *}, Г. А. Паносян^b, М. С. Сафарян^{a, b}, Г. К. Арутюнян^b,
Г. Т. Гукасян^a, 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 сентября 2019 г.

После доработки 18 октября 2019 г.

Принята к публикации 02 декабря 2019 г.

Изучены возможности анил-синтеза для получения 2,4,6-триарилзамещенных пиримидинов с протяженной цепью делокализованных π -связей. Взаимодействием (*E*)-3-фенил-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-она или халкона с гидрохлоридами бензамидина, 4-метилбензамидина или 4-изобутоксibenзамидина в этаноле в присутствии КОН синтезированы 2,4-дифенил-6-(*n*-толил)пиримидин, 4,6-дифенил-2-(*n*-толил)пиримидин и 2-(4-изобутоксифенил)-4-фенил-6-(*n*-толил)пиримидин. Взаимодействием исходных пиримидинов с (*E*)-*N*-(фенил- или 2-хлорфенил)-1-арилметанинами в ДМФА в присутствии смеси КОН/LiH получены (*E*)-4,6-дифенил-2-[(4-стирил)фенил]пиримидины и (*E*)-2,6-дифенил-4-[(4-стирил)фенил]пиримидины.

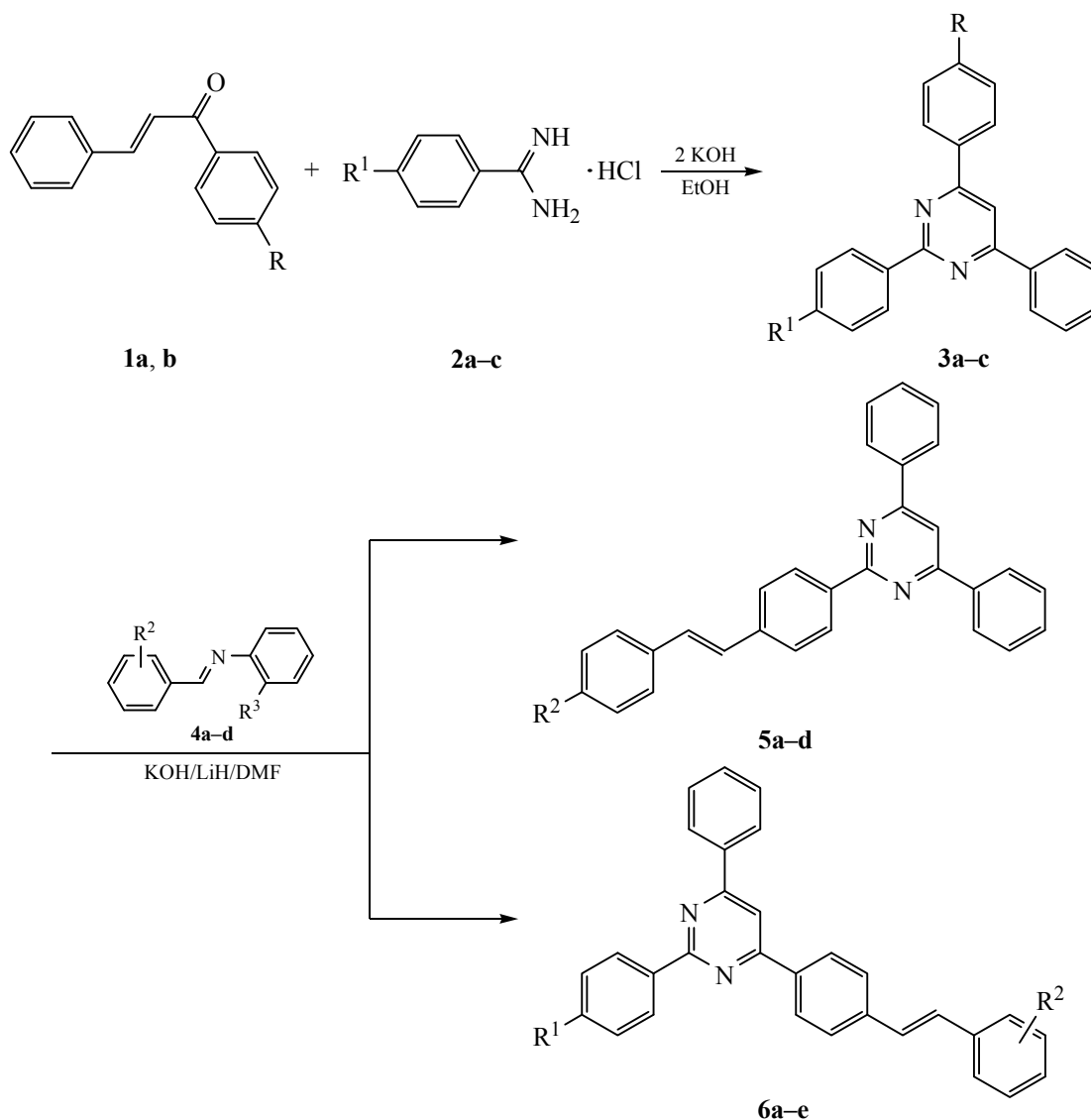
Ключевые слова: 2,4-дифенил-6-(*n*-толил)пиримидин, 4,6-дифенил-2-(*n*-толил)пиримидин, 2-(4-изобутоксифенил)-4-фенил-6-(*n*-толил)пиримидин, (*E*)-3-фенил-1-(*n*-толил)-проп-2-ен-1-он, халкон, конденсация, ДМФА/КОН/LiH, (*E*)-4,6-дифенил-2-[(4-стирил)фенил]пиримидины, (*E*)-2,6-дифенил-4-[(4-стирил)фенил]пиримидины.

DOI: 10.31857/S0514749220020159

Возрастающий интерес к синтезу замещенных пиримидинов с протяженной цепью делокализованных π -связей обусловлен возможностями создания на их основе новых разнообразных оптико-органических материалов (органических светоизлучающих диодов (OLED), полевых транзисторов (OFET), солнечных батарей, люминесцентных сенсоров и др.) [1] и препаратов медико-биологического применения [2]. π -Дефицитная азароматическая система пиримидина выполняет функцию электроакцепторной части молекулярной системы (π -акцептор), которая после связывания с электронодонорной группой (π -донор), посредством делокализованных π -связей, формирует цельную пуш-пульную систему, в которой перенос заряда между частями молекулы обуславливает появление оптико-электронных свойств.

Введение в ядро пиримидина полиненасыщенных сопряженных цепей формально может быть осуществлено двумя путями: конструированием кольца из простых предшественников, несущих требуемый набор функциональных групп и химической трансформацией имеющихся функциональных групп. Необходимо отметить, что первый упомянутый синтетический подход к целевым пиримидинам из ациклических предшественников ограничен получением 4(6)-(2-арилэтилен)пиримидинов по реакции Биджинелли из замещенных коричневых альдегидов [3]. По альтернативному пути, производные пиримидина с цепями π -сопряжения могут быть получены конденсацией метилпиримидинов с арил(гетарил)-карбальдегидами [4], реакциями кросс-сочетания на основе переходных металлов в различных вариантах [5] и на основе так называемого анил-синтеза [6, 7].

Схема 1.

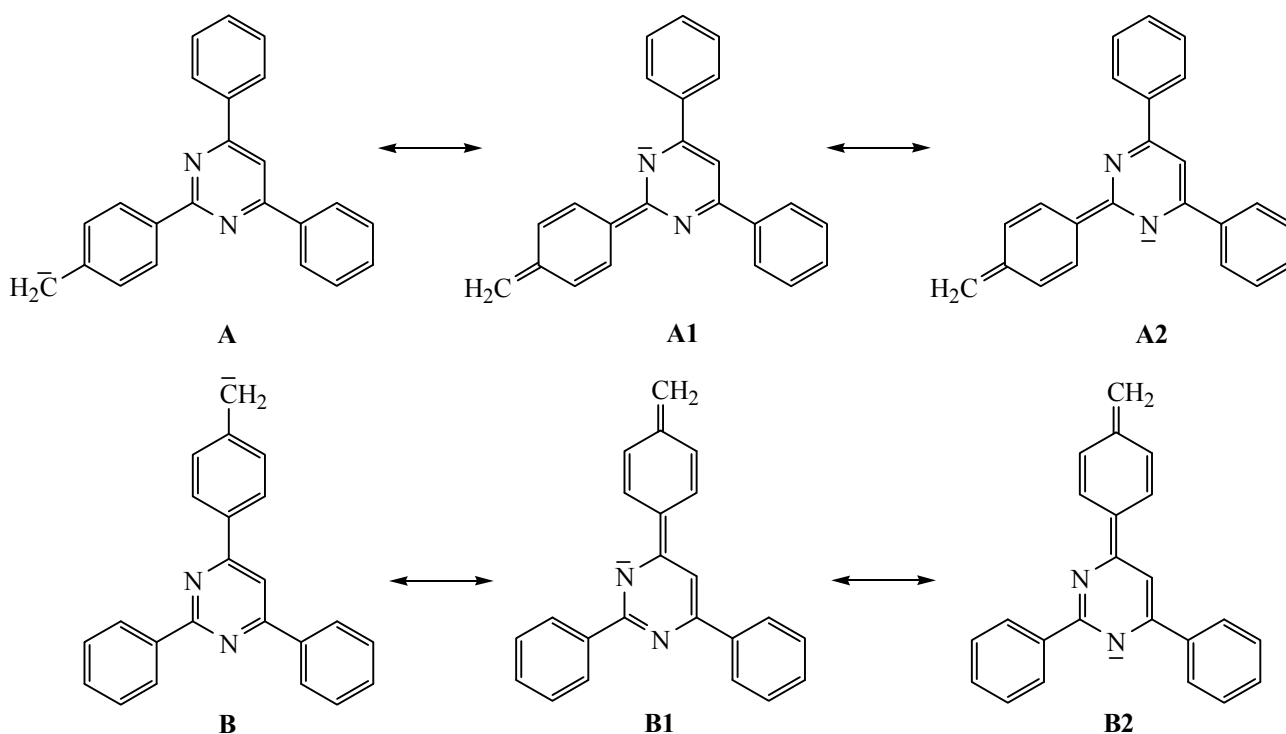


1a, b, R = H (**a**), Me (**b**). **2a-c**, R¹ = H (**a**), Me (**b**), *i*-BuO (**c**). **3a-c**, R, R¹ = H, Me (**a**), Me, H (**b**), Me, *i*-BuO (**c**). **4a-d**, R², R³ = H, H (**a**), 4-MeO, Cl (**b**), 4-*i*-Pr, Cl (**c**), 3,4-(CH₂O₂), Cl (**d**). **5a-d**, R² = H (**a**), MeO (**b**), *i*-Pr (**c**), 3,4-(CH₂O₂) (**d**). **6a-e**, R¹, R² = H, H (**a**), H, 4-MeO (**b**), H, 3,4-(CH₂O₂) (**c**), H, *i*-Pr (**d**), *i*-BuO, H (**e**).

Известно, что реакция анил-синтеза заключается во взаимодействии *para*-толилзамещенных гетероциклов и, в частности, пиримидинов с основаниями Шиффа из ароматических и гетероциклических альдегидов и анилина или 2- или 4-хлоранилинов в среде безводного ДМФА в присутствии ряда сильных оснований: щелочных металлов, их гидроксидов, алкоксидов и амидов, предпочтительнее в присутствии гидроксида- или *трет*-бутилата калия [6]. Однако несколько удивительно, что обсуждаемый метод синтеза пиримидинов с протяженными цепями π -сопря-

жения, несмотря на возможность варьирования вводимых в реакцию синтонов, доступность исходных реагентов и простоту экспериментального исполнения, не получил широкого распространения. Отметим, что синтезированные по последнему методу пиримидины с протяженными цепями π -сопряжения содержат в пиримидиновом кольце одну фенильную или одну метильную группу, либо фенильную группу в сочетании с алкильной или алкоксильной [7] и отсутствуют производные с двумя фенильными группами в пиримидиновом кольце. В связи с этим, мы

Схема 2.



сфокусировали внимание на реакции анил-синтеза как удобного и эффективного метода получения целевых пиримидинов, с вовлечением в реакцию изомерных 2,4,6-триарилзамещенных пиримидинов. Синтез проведен по схеме 1.

Взаимодействием (*E*)-3-фенил-1-арилпроп-2-ен-1-онов **1a**, **b** с гидрохлоридами бензамидина **2a**, 4-метилбензамидина **2b** или 4-изобутоксibenзамидина **2c** в этаноле в присутствии KOH синтезированы исходные пиримидины **3a**, **b** и пириимидин **3c**, причем циклоконденсация протекает одновременно с дегидрированием-ароматизацией с образованием 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **3a–c**, после чего синтезированные пиримидины введены в реакцию анил-синтеза. Гидрохлорид 4-изобутоксibenзамидина **2c** получен аналогично методу получения бензамидина [8]. Нами изучены условия проведения анил-синтеза для пиримидинов **3a–c** с основаниями Шиффа из анилина или 2- или 4-хлоранилинов и ароматических альдегидов и внесены коррективы в методику выполнения эксперимента, что позволило несколько оптимизировать и упростить процесс синтеза без уменьшения выхода целевых соединений. Описанные в литературе методы получения и выделения оснований Шиффа из анилина и 2- или 4-хлоранилина и ароматических альдегидов в очищенном состоя-

нии, за исключением (*E*)-*N*,1-дифенилметанимина (**4a**) [9] не вполне удовлетворительны [10].

Основания Шиффа **4a–d** нами синтезировались из ароматических альдегидов и 2-хлоранилина, в условиях совместного нагревания без растворителей и далее вводились в последующую реакцию без выделения и очистки. Из использованных в оригинальной прописи оснований наш выбор был сделан в пользу гидроксида калия, однако для удобства и упрощения процесса, вместо рекомендуемого 7–10 мольного избытка обезвоженного KOH в реакцию вводилась смесь 5 моль сухого KOH и 5 моль гидроксида лития в ДМФА.

Установлено, что 4,6-дифенил-2-(*para*-толил)-пириимидин (**3a**), 2,4-дифенил-6-(*para*-толил)пириимидин (**3b**) и 4,6-дифенил-2-(4-изобутоксифенил)-пириимидин (**3c**) гладко реагируют с (*E*)-*N*-(2-хлорфенил)-1-(арил)метаниминами **4a–d** в смеси KOH/LiH в ДМФА в интервале температур 95–105°C с образованием целевых тризамещенных пиримидинов **5a–d** и **6a–e**.

Для объяснения реакционной способности изомерных пиримидинов **3a–c** в условиях реакции анил-синтеза, протекающей в присутствии щелочей, нами в качестве рабочей гипотезы качественно рассмотрены возможные граничные мезомерные

структуры, образующиеся при отрыве протона от *para*-толильной группы. В результате отрыва протона метильной группы толильного остатка, расположенного в положении C² пиримидинового кольца образуется карбанион **A**, в котором отрицательный заряд в обеих канонических формулах эффективно делокализуется атомами азота по цепи, включающей пять сопряженных двойных связей (граничные формулы **A1**, **A2**), в то время как карбанион **B**, образующийся за счет метильной группы толильного заместителя в положении C⁴ пиримидинового кольца, стабилизируется аналогичным образом в одной канонической формуле (граничная формула **B1**) и по цепи из четырех сопряженных двойных связей – в другой (граничная формула **B2**) (схема 2).

Можно учитывать и мезомерные формы с делокализацией отрицательного заряда на атомах углерода фенильных групп и на атоме C⁵ кольца пиримидина, хотя эти формы энергетически менее благоприятны и их относительный вклад в мезомерную стабилизацию карбанионов существенно меньше.

В ходе реакции возможно первоначальное образование карбанионов из метильных групп *para*-толильных заместителей, в которых имеет место энергетически выгодная резонансная стабилизация карбанионов с охватом широкой области π -сопряжения, которые вступают в дальнейшую реакцию с электрофильными иминами.

Строение синтезированных соединений однозначно подтверждено спектрами ИК и ЯМР ¹H и ¹³C, причем анализ последнего упомянутого спектра является весьма информативным.

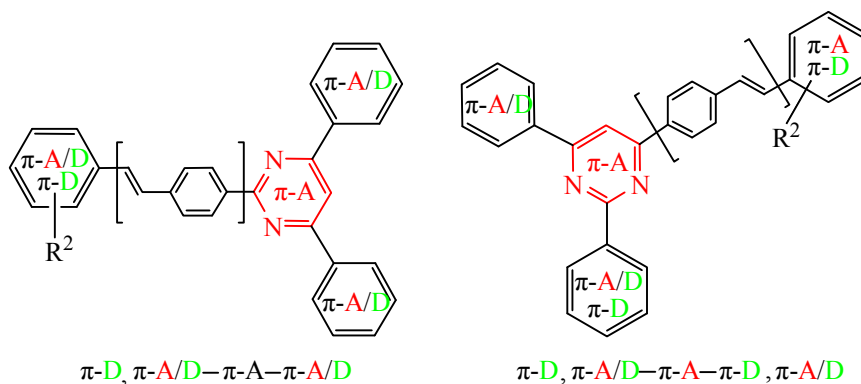
Так, исходный пиримидин **3a** и его производное **5a** с *para*-толильной группой в положении C²

кольца пиримидина обладают плоскостью симметрии, проходящей через метильную группу и атом C⁵ пиримидинового кольца (соединение **3a**) или через метильную- и 2-(4-стирилфенильную) группы (соединение **5a**), в связи с чем количество сигналов в спектре ЯМР C¹³ соединений **3a** и **5a** равно, соответственно, только 11 и 17. В то же время в спектрах ЯМР C¹³ изомерных пиримидинов **3b** и **6a**, в которых отсутствуют элементы симметрии, количество сигналов в спектре увеличивается до 17 и 22, соответственно.

Конструкционные особенности синтезированных рядов изомерных пиримидинов **5a–d** и **6a–e** содержат основные элементы V-образных пуш-пульных систем, в которых имеется сопряжение между π -акцепторной (π -A) и π -донорной (π -D) частями молекулы по типу π -A/D- π -A- π -A/D [11] (см. рисунок).

Центральное положение в молекуле в обоих рядах соединений занимает π -дефицитный пиримидиновый цикл (π -A), который непосредственно соединен с незамещенной фенильной группой, проявляющей стабилизирующий \pm M-эффект (π -A/D), с фенильной группой с \pm M-эффектом (R¹ = H, π -A/D) или +M-эффектом (R¹ = изобутил, π -D) и связанной посредством спейсера с π -сопряженной 4-(4-стирил)фенильной группой, заместители в которой определяют электронные характеристики фрагмента.

Некоторые производные из обоих рядов пиримидинов проявляют выраженную флуоресценцию, что несомненно, является результатом высокой степени подвижности электронного облака и подтверждает пуш-пульный характер синтезированных сопряженных систем.



Распределение электронного облака в синтезированных системах **5** и **6**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе «Nicolet Avatar 330» в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на приборе «Varian Mercury-300» с рабочей частотой 300 МГц и «Avance Neo 400» с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ осуществлен на автоматическом элементном анализаторе «EA 3000 Eurovector» (Италия). Восходящая тонкослойная хроматография проведена на пластинках Silufol UV-254 в системе этилацетат–гексан (1:8) (соединения **3a–c**, **5a–c**, **6a**, **6c–e**) и этилацетат–гексан (1:4) (соединение **6b**) проявление – в УФ-свете.

Гидрохлорид 4-изобутоксibenзамидина (2c). В раствор 1.75 г (0.01 моль) 4-изобутоксibenзонитрила [12] и 0.6 г (0.013 моль) абсолютного этанола в 5 мл сухого эфира при охлаждении на ледяной бане пропускают сухой HCl до привеса около 0.5 г и оставляют при комнатной температуре на ночь. Из колбы под пониженным давлением упаривают эфир и к содержимому при охлаждении на ледяной бане прибавляют 20 мл абсолютного спирта, насыщенного газообразным аммиаком. Через 2 дня упаривают этанол, остаток обрабатывают сухим эфиром и отфильтровывают осадок. Выход 1.9 г (83.1%), т.пл. 238–240°C, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3360, 3120, 2740 (NH_3^+ , NH_2^+), 1669 (NH_2), 1608 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$). Полученный продукт без очистки используют в реакции.

Общая методика получения пиримидинов 3a–c. Смесь 0.01 моль гидрохлорида амидина **2a–c**, 0.01 моль (*E*)-1-арил-3-фенилпроп-2-ен-1-она **3a–c** и 1.12 г (0.02 моль) KOH в 30 мл абсолютного этанола оставляют на ночь при комнатной температуре, кипятят 3 ч с обратным холодильником и содержимое выпаривают. К остатку приливают 50 мл воды, оставляют на холоду 3 ч и отфильтровывают содержимое.

4,6-Дифенил-2-(*n*-толил)пиримидин (3a). Получен из гидрохлорида 4-метилбензамидина [13] и (*E*)-*N*,1-дифенилметанимина (**4a**). Выход 65.0%, т.пл. 188–190°C, R_f 0.62. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605, 1595 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3), δ , м.д.: 2.47 с (3H, CH_3), 7.27–7.32 м (2H, $\text{H}^{3',5'}$, C_6H_4), 7.48–7.58 м (6H, $2\text{H}^{3',4',5'}$, C_6H_5), 8.24 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.34–8.42 м (4H, $2\text{H}^{2',6'}$, C_6H_5), 8.54–8.59 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.0 (CH_3), 109.5, 126.9, 127.8, 128.1, 128.4, 130.0, 134.9, 136.8, 139.6, 163.4, 163.7. Найдено, %: C 85.54; N

5.77; N 8.45. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 85.68; H 5.63; N 8.69.

2,4-Дифенил-6-(*n*-толил)пиримидин (3b). Получен из гидрохлорида бензамидина и (*E*)-3-фенил-1-(*n*-толил)проп-2-ен-1-она [14]. Выход 72.3%, т.пл. 150–152°C, что соответствует литературе [15]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3), δ , м.д.: 2.48 с (3H, CH_3), 7.32–7.36 м (2H, $\text{H}^{3',5'}$, C_6H_4), 7.44–7.58 м (6H, $2\text{H}^{3',4',5'}$, C_6H_5), 8.23 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.27–8.31 м (4H, $2\text{H}^{2',6'}$, C_6H_4), 8.36–8.41 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$, C_6H_5), 8.65–8.70 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.9 (CH_3), 109.4, 126.80, 126.84, 127.7, 127.8, 128.1, 128.9, 129.8, 130.0, 134.0, 136.8, 137.6, 140.1, 163.2, 163.7, 163.8.

2-(4-Изобутоксифенил)-4-фенил-6-(*n*-толил)пиримидин (3c). Выход 76.7%, т.пл. 120–122°C, R_f 0.80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1607, 1585 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3), δ , м.д. (J , Гц): 1.09 д (6H, Me_2 , J 6.7), 2.07–2.20 м (1H, CH), 2.47 с (3H, CH_3), 3.83 д (2H, CH_2 , J 6.5), 6.95–7.00 м (2H, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-i\text{-Bu}$), 7.31–7.35 м (2H, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.47–7.57 м (3H, $\text{H}^{3',4',5'}$, C_6H_5), 8.14 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.24–8.28 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 8.33–8.38 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$, C_6H_5), 8.56–8.61 м (2H, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-i\text{-Bu}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.8 (Me_2), 20.9 (CH_3), 27.7 (CH), 73.5 (CH_2), 108.6, 113.5 (2CH), 126.7 (2CH), 126.8 (2CH), 128.1 (2CH), 128.8 (2CH), 129.3 (2CH), 129.9, 130.1, 134.1, 137.0, 139.9, 160.7, 163.1, 163.5, 163.6. Найдено, %: C 82.43; H 6.52; N 7.27. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 82.20; H 6.64; N 7.10.

Пиримидины 5a–d, 6a–e. В круглодонной колбе емкостью 20 мл смешивают по 0.0055 моль ароматического альдегида и 2-хлоранилина и смесь нагревают 4 ч при 140–150°C. Охлаждают до комнатной температуры и в эту же колбу вносят 1.61 г (0.005 моль) пиримидина **3a**, **3b** или **3c**, 1.4 г (0.025 моль) однократно плавленого KOH, 0.20 г (0.025 моль) LiH, 10 мл высушенного ДМФА и смесь нагревают 3 ч при 90–100°C, причем уже через 5 мин желтоватый цвет раствора сменяется на темно-багровый. После достижения комнатной температуры смесь выливают на 50 г льда, оставляют на холоду, продукт отфильтровывают через бумажный фильтр и перекристаллизовывают из 80% AcOH.

(E)-4,6-Дифенил-2-(4-стирилфенил)пиримидин (5a). Получен взаимодействием пиримидина **3a** с (*E*)-*N*,1-дифенилметанимином (**4a**). Выход 64.3%, т.пл. 202–204°C, R_f 0.64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585, 1574 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 -

CCl₄, 1:3), δ , м.д.: 7.21–7.27 м (1H, H⁴, C₆H₅CH=CH), 7.25 с (2H, C₆H₅CH=CH), 7.32–7.38 м (2H, H^{3,5}, C₆H₅CH=CH), 7.50–7.60 м (8H, H^{3,4,5}, 2C₆H₅ и H^{2,6}, C₆H₅CH=CH), 7.66–7.71 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄), 8.27 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.38–8.43 м (4H, H^{2,6}, 2C₆H₅), 8.66–8.71 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 109.7, 125.9, 126.1, 126.9, 127.1, 127.8, 128.0, 128.1, 128.2, 129.2, 130.1, 136.6, 136.7, 136.8, 138.9, 163.1, 163.8. Найдено, %: С 88.15; Н 5.32; N 6.64. C₃₀H₂₂N₂. Вычислено, %: С 87.77; Н 5.40; N 6.82.

(E)-4,6-Дифенил-2-[4-(4-метоксистирил)фенил]-пиримидин (5b). Получен взаимодействием пиримидина **3a** с (E)-N-(2-хлорфенил)-1-(4-метоксифенил)метанимином (**4b**). Выход 77.6%, т.пл. 234–236°C, R_f 0.24. ИК спектр, ν , см⁻¹: (C=C–C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆–CCl₄, 1:3), δ , м.д. (J, Гц): 3.83 с (3H, OCH₃), 6.86–6.91 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄MeO), 7.08 д (1H, CH=CH, J 16.3), 7.20 д (1H, CH=CH, J 16.3), 7.48–7.60 м (8H, H^{2,6}, C₆H₄MeO, H^{3,4,5}, 2C₆H₅), 7.62–7.66 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄), 8.26 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.38–8.42 м (4H, H^{2,6}, 2C₆H₅), 8.63–8.67 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 54.5 (OCH₃), 109.6 (C⁵_{пиримидин}), 113.6 (2CH, C^{3,5}, C₆H₄MeO), 125.5 (CH), 125.6 (2CH), 126.9 (4CH), 127.4 (2CH), 128.1 (2CH), 128.2 (4CH), 128.8 (CH), 129.3, 130.1 (2CH), 136.2, 136.8, 139.3, 158.9, 163.1, 163.8. Найдено, %: С 84.35; Н 5.63; N 6.44. C₃₁H₂₄N₂O. Вычислено, %: С 84.52; Н 5.49; N 6.36.

(E)-4,6-Дифенил-2-[4-(4-изопропилстирил)фенил]пиримидин (5c). Получен взаимодействием пиримидина **3a** с (E)-N-(2-хлорфенил)-1-(4-изопропилфенил)метанимином (**4e**). Выход 72.2%, т.пл. 172–174°C, R_f 0.52. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1583, 1574 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆–CCl₄, 1:3), δ , м.д. (J, Гц): 1.29 д (6H, Me₂), 2.92 септет (1H, CHMe₂, J 6.9), 7.18 д (1H, CH=CH, J 16.3), 7.18–7.22 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄C₃H₇), 7.23 д (1H, CH=CH, J 16.3), 7.46–7.51 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄C₃H₇), 7.52–7.60 м (8H_{аром}), 7.64–7.68 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄), 8.26 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.38–8.43 м (4H, H^{2,6}, 2C₆H₅), 8.64–8.68 м (2H, H^{2,6}, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 23.5 (Me₂), 33.2 (CH), 109.6, 125.8, 126.0, 126.2, 126.8, 126.9 (4CH), 128.1, 128.2 (4CH), 129.1, 130.1, 134.2, 136.5, 136.8, 139.1, 147.6, 163.1, 163.8. Найдено, %: С 87.73; Н 6.17; N 6.37. C₃₃H₂₈N₂. Вычислено, %: С 87.57; Н 6.24; N 6.19.

(E)-2-[4-[2-(Бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)винил]фенил]-4,6-дифенилпиримидин (5d). Получен конденсацией пиримидина **3a** с (E)-1-бензо[d][1,3]диоксол-5-ил-N-(2-хлорфенил)метанимином (**4d**).

Выход 73.1%, т.пл. 183–185°C, R_f 0.28. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1586, 1573 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆–CCl₄, 1:3), δ , м.д. (J, Гц): 6.01 с (2H, CH₂), 6.80 д (1H, H⁷, C₆H₃, J 8.0), 7.01 д.д (1H, H⁷, C₆H₃, J 8.0, 1.7), 7.08 д (1H, CH=CH, J 16.3), 7.18 д (1H, CH=CH, J 16.3), 7.18 д (1H, H⁴, C₆H₃, J 1.7), 7.50–7.60 м (6H, H^{3,4,5}, 2C₆H₅), 7.62–7.66 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄), 8.27 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.38–8.43 м (4H, H^{2,6}, 2C₆H₅), 8.63–8.67 (2H, H^{2,6}, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 100.5 (CH₂), 105.1 (CH), 107.7 (CH), 109.6 (CH), 121.3 (CH), 125.7 (2CH), 126.0 (CH), 126.9 (4CH), 128.1 (2CH), 128.2 (4CH), 128.9 (CH), 130.1 (2CH), 131.1, 136.3, 136.8, 139.1, 146.9, 147.6, 163.1, 163.8. Найдено, %: С 81.78; Н 4.75; N 6.31. C₃₁H₂₂N₂O₂. Вычислено, %: С 81.92; Н 4.88; N 6.16

(E)-2,4-Дифенил-6-(4-стирилфенил)пиримидин (6a). Получен конденсацией пиримидина **3b** с (E)-N,1-дифенилметанимином (**4a**). Выход 63.8%, т.пл. 186–188°C, R_f 0.59. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1589 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆–CCl₄, 1:3), δ , м.д. (J, Гц): 7.24 д (1H) и 7.29 д (1H, CH=CH, J 16.0), 7.22–7.27 м (1H_{аром}), 7.32–7.39 м (2H_{аром}), 7.48–7.60 м (8H_{аром}), 7.70–7.75 м (2H_{аром}), 8.30 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.39–8.44 м (4H_{аром}), 8.66–8.71 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 109.6, 126.2, 126.3, 126.9, 127.2, 127.3, 127.4, 127.7, 127.8, 128.06, 128.14, 129.6, 129.9, 130.1, 135.7, 136.5, 136.8, 137.6, 139.2, 163.28, 163.32, 163.8. Найдено, %: С 87.62; Н 5.27; N 6.93. C₃₀H₂₂N₂. Вычислено, %: С 87.77; Н 5.40; N 6.82.

(E)-2,6-Дифенил-4-[4-(4-метоксистирил)фенил]-пиримидин (6b). Получен конденсацией пиримидина **3b** с (E)-N-(2-хлорфенил)-1-(4-метоксифенил)метанимином (**4b**). Выход 78.5%, т.пл. 162–164°C, R_f 0.42. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1601, 1590 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆–CCl₄, 1:3), δ , м.д. (J, Гц): 3.83 с (3H, CH₃), 6.87–.92 м (2H, H^{3,5}, C₆H₄MeO), 7.08 д (2H, CH=CH, J 16.3), 7.24 д (2H, CH=CH, J 16.3), 7.45–7.60 м (8H_{аром}), 7.66–7.71 м (2H_{аром}), 8.30 с (1H, H⁵_{пиримидин}), 8.38–8.43 м (4H_{аром}), 8.66–8.71 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 54.5 (OCH₃), 109.5 (CH), 113.6 (2CH), 125.1 (CH), 126.0 (2CH), 126.9 (2CH), 127.1 (2CH), 127.4 (2CH), 127.7 (2CH), 127.8 (2CH), 128.1 (2CH), 129.1, 129.3 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 135.1, 136.8, 137.6, 139.7, 159.0, 163.2, 163.4, 163.7. Найдено, %: С 84.67; Н 5.33; N 6.52. C₃₁H₂₄N₂O. Вычислено, %: С 84.52; Н 5.49; N 6.36.

(E)-2,6-Дифенил-4-[4-(4-изопропилстирил)фенил]пиримидин (6c). Получен конденсацией пи-

римидина **3b** с (*E*)-*N*-(2-хлорфенил)-1-(4-изопропилфенил)метанимином (**4c**). Выход 73.0%, т.пл. 150–152°C, R_f 0.67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1588 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3), δ , м.д. (*J*, Гц): 1.28 д (6H, CH_3 , *J* 6.9), 2.91 септет (1H, CH, *J* 6.9), 7.17 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *J* 16.4), 7.18–7.23 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.26 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *J* 16.4), 7.46–7.59 м ($8\text{H}_{\text{аром}}$), 7.69–7.73 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.31 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.40–8.44 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.67–8.71 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.6 (Me_2), 33.3 (CH), 109.6 (CH), 126.2 (2CH), 126.30 (2CH), 126.32 (2CH), 126.5 (CH), 127.0 (2CH), 127.3 (2CH), 127.8 (2CH), 127.9 (2CH), 128.3 (2CH), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 134.2, 135.5, 136.9, 137.7, 139.5, 147.9, 163.3, 163.4, 163.8. Найдено, %: C 87.40; H 6.35; N 6.07. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 87.57; H 6.24; N 6.19.

(*E*)-4-{4-[2-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)винил]-фенил}-2,6-дифенилпиримидин (**6d**). Получен конденсацией пиримидина **3b** с (*E*)-1-бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил-*N*-(2-хлорфенил)метанимином (**4d**). Выход 60.4%, т.пл. 173–174°C, R_f 0.45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1589 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3), δ , м.д. (*J*, Гц): 6.06 с (2H , CH_2), 6.95 д (1H, H^7 , C_6H_3 , *J* 8.0), 7.12 д.д. (1H, H^6 , C_6H_3 , *J* 8.0, 1.5), 7.25 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *J* 16.5), 7.35 д (1H, H^4 , C_6H_3 , *J* 1.5), 7.38 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *J* 16.5), 7.58–7.65 м ($6\text{H}_{\text{аром}}$), 7.77–7.81 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.49–8.54 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.55 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.64–8.69 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 101.1 (CH_2), 105.4 (CH), 108.4 (CH), 110.1 (CH), 122.1 (CH), 125.9 (CH), 126.6 (2CH), 127.3 (2CH), 127.7 (2CH), 128.0 (2CH), 128.6 (2CH), 128.9 (2CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 131.1 (CH), 131.4, 135.1, 136.6, 137.5, 140.2, 147.3, 147.9, 163.3, 163.7, 164.1. Найдено, %: C 82.15; H 4.65; N 5.98. $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 81.92; H 4.88; N 6.16

(*E*)-2-(4-Изобутоксифенил)-4-(4-стирилфенил)-6-фенилпиримидин (**6e**). Получен конденсацией пиримидина **3c** с (*E*)-*N*,1-дифенилметанимином (**4a**). Выход 64.7%, т.пл. 162–164°C, R_f 0.61. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1607 (C=C–C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3), δ , м.д. (*J*, Гц): 1.09 д (6H, 2CH_3 , *J* 6.7), 2.14 м (1H, CH), 3.84 д (2H, CH_2 , *J* 6.4), 6.96–7.01 м (2H , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-i\text{-Bu}$), 7.20–7.28 м ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.32–7.38 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.50–7.60 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$), 7.69–7.74 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.21 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиримидин}}$), 8.35–8.42 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.57–8.62 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.9 (Me_2), 27.7 (CH), 73.6 (OCH_2), 108.8, 113.6 (2CH), 126.2 (2CH), 126.4 (2CH), 126.9 (2CH), 127.2 (2CH), 127.3, 127.5, 128.1 (2CH), 128.2 (2CH), 128.3, 129.4 (2CH), 129.6, 130.1, 135.9, 136.6, 137.0, 139.2, 160.8,

163.2, 163.3, 163.7. Найдено, %: C 84.80; H 6.06; N 5.64. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 84.61; H 6.27; N 5.80.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках гранта 18-Т-1D249 тематического финансирования Гос. Ком. Науки Республики Армения и субсидии МОН РФ исследовательской деятельности Российско-Армянского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Achelle S., Nooira I., Pfaffinger B., Ramondenc Y., Ple N., Rodriguez-Lopez J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3711–3717. doi 10.1021/jo900107u
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. Dhanalakshmi P., Shanmugam S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29493–29501. doi 10.1039/C4RA02891K
4. Арутюнян А.А. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Ереван. **2017**.
5. Hadad C., Achelle S., Garcia-Martinez J.C., Rodriguez-Lopez J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3837–3845. doi 10.1021/jo200204u
6. Siegrist A.E. *Helv. Chim. Acta.* **1967**, *50*, 91, 906–957.
7. Burdeska K., Fuhrer H., Kabas G., Siegrist A. E. *Helv. Chim. Acta.* **1981**, *64*, 12, 113–152.
8. *Синтезы орг. преп.* **1949**, *1*, 67.
9. *Синтезы орг. преп.* **1949**, *1*, 75.
10. Порай-Кошиц Б.А., Познанская Э.М., Шевченко В.С., Павлова Л.А. *ЖОХ.* **1947**, *17*, 1774–1777.
11. 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
12. *Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 3933i.
13. *Beilst.* H. 9, 194.
14. *Beilst.* H. 7, 490.
15. Vadagaonkar K.S., Kalmode H.P., Murugan K.M., Chaskara A.C. *Lett. Org. Chem.* **2015**, *12*, 447–458. doi 10.2174/1570178612666150425000023

Anil-Synthesis in the Design of Push-Pull Systems. Synthesis of Substituted 2- and 4-(4-Arylstyrylphenyl)diphenylpyrimidines

A. A. Harutyunyan^{a, b, *}, H. A. Panosyan^b, M. S. Safaryan^{a, b},
G. K. Harutyunyan^b, G. T. Gukasyan^a, 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 September 7, 2019; revised October 18, 2019; accepted December 2, 2019

The possibilities of anil-synthesis for the preparation of 2,4,6-triarylsubstituted pyrimidines with an extended chain of delocalized π -bonds were studied. By the interaction of (*E*)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)prop-2-en-1-one or chalcone with benzamidine, 4-methylbenzamidine or 4-isobutoxybenzamidine hydrochlorides in ethanol in the presence of KOH, 2,4-diphenyl-6-(*p*-tolyl)pyrimidine, 4,6-diphenyl-2-(*p*-tolyl)pyrimidine and 2-(4-isobutoxyphenyl)-4-phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrimidine were synthesized. By reacting the starting pyrimidines with (*E*)-N-(phenyl- or 2-chlorophenyl)-1-arylmethanimines in DMF in the presence of a KOH/LiH mixture, (*E*)-4,6-diphenyl-2-[(4-styryl)phenyl]pyrimidines and (*E*)-2,6-diphenyl-4-[4-(4-styryl)phenyl]pyrimidines were obtained.

Keywords: 2,4-diphenyl-6-(*p*-tolyl)pyrimidine, 4,6-diphenyl-2-(*p*-tolyl)pyrimidine, 2-(4-isobutoxyphenyl)-4-phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrimidine, (*E*)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)prop-2-en-1-one, chalcon, condensation, DMF/KOH/LiH, (*E*)-4,6-diphenyl-2-[(4-styryl)phenyl]pyrimidine, (*E*)-2,6-diphenyl-4-[4-(4-styryl)phenyl]pyrimidine