

группы (9.42–9.14 м.д.), дублеты и триплеты протонов H^7 (6.65–6.50 м.д.), H^8 (6.70–6.78 м.д.), H^9 (6.56–6.59 м.д.), мультиплеты сигнала H^6 (3.30–4.06 м.д.), а для таутомеров **2** – синглеты протона NH (10.11–10.16 м.д.) и дублет дублетов вицинальных протонов (6.26–5.12 м.д.). В двумерных спектрах COSY ($^1H/^1H$), на примере смеси **1a** и **2a**, для таутомера **2a** также найдены характерные корреляции между дублетами вицинальных протонов (6.03/5.17 м.д.). В HSQC ($^1H/^13C$) спектре **1a** и **2a** присутствуют следующие корреляции: H^7/C^7 (6.51/108.78 м.д.), H^8/C^8 (6.70/115.30 м.д.), H^9/C^9 (6.56/109.60 м.д.), $H^{6a}-H^{6b}/C^6$ (3.32–3.36/41.85 м.д.).

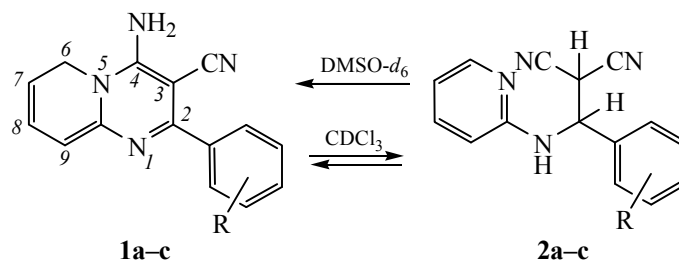
При записи спектров ЯМР 1H в растворе DMSO- d_6 таутомерное равновесие полностью смещается в сторону бициклической формы **1**, что отмечено по отсутствию дублетов вицинальных протонов формы **2**. Равновесие рассчитано в процентах по интегральной интенсивности вицинальных протонов и протона H^6 зациклизованной формы и не смещается при выдерживании продуктов в растворителях 48 ч (см. таблицу).

Преимущественное образование бициклической формы **1**, вероятно, связано с большей устойчивостью этой структуры за счет более длинной цепи сопряжения по сравнению с таутомером **2**.

4-Амино-2-арил-6H-пиридо[1,2-a]пиримидин-3-карбонитрилы и 2-[арил(пиридин-2-иламино)метил]-малононитрилы 1a-c и 2a-c (общая методика). 0.2 мл ароматического альдегида (2 ммоль), 0.13 г динитрила малоновой кислоты (2 ммоль) и 0.2 г 2-аминопиридина (2 ммоль) и 0.028 мл (10 мол %) триэтиламина кипятили с обратным холодильником в изопропиловом спирте в течение 10–12 ч. Выпавшие кристаллы промывали водой и сушили под вакуумом.

4-Амино-2-фенил-6H-пиридо[1,2-a]пиримидин-3-карбонитрил (1a) и 2-[фенил(пиридин-2-иламино)метил]-малононитрил (2a). Выход 0.25 г (47%), т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3409, 3305, 3224 ш (N–H), 3089, 3032 ср (Ar–H), 2933 с (C_{sp^3} –H), 2223 о.с. ($C\equiv N$). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: (**1a**) 3.30–3.39 м (2H, H^6), 6.50, 6.64 д.т. (1H, H^7 , J

Соотношение таутомеров 4-амино-2-арил-6H-пиридо[1,2-a]пиримидин-3-карбонитрилов **1a-c** и 2-[арил(пиридин-2-иламино)метил]-малононитрилов **2a-c** в DMSO- d_6 и $CDCl_3$ по данным ЯМР 1H .



№	R	1:2, %	
		DMSO- d_6	$CDCl_3$
1a и 2a	H	100:0	69.7:30.3
1b и 2b	4-NO ₂	100:0	84.2:15.8
1c и 2c	2-CH ₃	100:0	72.3:27.7

6.1, 8.3 Гц), 6.56 д (1H, H⁹, *J* 8.4 Гц), 6.70 т (1H, H⁸, *J* 6.2 Гц), 7.52–8.51 м (5H, C₆H₅), 9.14 с (2H, NH₂); **(2a)** 5.17 д (1H, H², *J* 9.7 Гц), 6.03 д (1H, H¹, *J* 9.7 Гц), 10.02 с (1H, NH). Спектр ЯМР COSY (¹H/¹H), (CDCl₃), δ, м.д.: **(2a)** 6.03/5.17 (H¹/H²). Спектр ЯМР HSQC (¹H/¹³C), (CDCl₃), δ, м.д.: H^{6a}–H^{6b}/C⁶ (3.32–3.36/41.85), H⁷/C⁷ (6.51/108.78), H⁹/C⁹ (6.56/109.60), H⁸/C⁸ (6.70/115.30). Вычислено, %: C 72.56; H 4.87; N 22.57. C₁₅H₁₂N₄. Найдено, %: C 71.88; H 4.69; N 22.33.

4-Амино-2-(4-нитрофенил)-6H-пиридо[1,2-а]-пиримидин-3-карбонитрил (1b) и 2-[4-нитрофенил(пиридин-2-иламино)метил]-малонитрил (2b). Выход 0.29 г (55%), т.пл. 253–255°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3352, 3313, 3211 ш (N–H), 3109, 3078 ср (Ar–H), 2927, 2854 с (C_{sp3}–H), 2208 о.с (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: **(1b)** 3.99–4.06 м (2H, H⁶), 6.59, 6.64 д.т (1H, H⁷, *J* 6.1, 8.3 Гц), 6.70 д (1H, H⁹, *J* 8.4 Гц), 6.78 т (1H, H⁸, *J* 6.2 Гц), 7.54–8.40 м (4H, C₆H₄), 9.42 с (2H, NH₂); **(2b)** 5.12 д (1H, H², *J* 9.7 Гц), 6.26 д (1H, H¹, *J* 9.7 Гц), 10.16 с (1H, NH). Спектр ЯМР COSY (¹H/¹H), (CDCl₃), δ, м.д.: **(2b)** 6.26/5.12 (H¹/H²). Вычислено, %: C 61.43; H 3.78; N 23.88. C₁₅H₁₁N₅O₂. Найдено, %: C 60.93; H 3.23; N 23.69.

4-Амино-2-(2-метилфенил)-6H-пиридо[1,2-а]-пиримидин-3-карбонитрил (1c) и 2-[2-метилфенил(пиридин-2-иламино)метил]-малонитрил (2c). Выход 0.24 г (45%), т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3343, 3301, 3225 ш (N–H), 3079, 3065 ср (Ar–H), 2927, 2892, 2864 с (C_{sp3}–H), 2212 о.с (C≡N).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: **(1c)** 3.90–3.97 м (2H, H⁶), 6.52, 6.64 д.т (1H, H⁷, *J* 6.1, 8.3 Гц), 6.58 д (1H, H⁹, *J* 8.4 Гц), 6.72 т (1H, H⁸, *J* 6.2 Гц), 7.50–8.39 м (4H, C₆H₄), 9.20 с (2H, NH₂); **(2b)** 5.03 д (1H, H², *J* 9.7 Гц), 5.81 д (1H, H¹, *J* 9.7 Гц), 10.11 с (1H, NH). Спектр ЯМР COSY (¹H/¹H), (CDCl₃), δ, м.д.: **(2c)** 5.81/5.03 (H¹/H²). Вычислено, %: C 73.26; H 5.38; N 21.36. C₁₆H₁₄N₄. Найдено, %: C 72.75; H 4.93; N 21.33.

Спектры ЯМР ¹H, HSQC, HMBC получены на спектрометре Varian 400 (400 МГц, CDCl₃, DMSO-*d*₆), внутренний стандарт – тетраметилсилан. Спектры ЯМР ¹³C записаны на спектрометре Varian MRS-400 (100 МГц для ¹³C) в CDCl₃, DMSO-*d*₆. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube. ИК спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре IRAFFINITY-1 (Shimadzu, Япония) в таблетках KBr (CAS: 7758-02-3, Merck Germany).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорохов В.А., Баранин С.В., Сташина Г.В., Жулин В.М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1990**, *39*, 2107–2113. [Dorokhov V.A., Baranin S.V., Stashina G.A., Zhulin V.M. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1990**, *39*, 1918–1923.] doi 10.1007/BF00958262

Three-Component Synthesis and Ring-Chain Tautomerism of Pyrido[1,2-*a*]pyrimidinecarbonitriles

M. A. Ivonin* and V. V. Sorokin

Saratov State University, 410012, Russia, Saratov, ul. Astrakhanskaya 83
*e-mail: ivonin.m@list.ru

Received July 17, 2019; revised November 21, 2019; accepted November 27, 2019

Three-component condensation of malononitrile, 2-aminopyridine and benzaldehydes obtained 4-amino-2-aryl-6H-pyrido[1,2-*a*]pyrimidine-3-carbonitriles that exist in tautomeric equilibrium with the chain form – 2-[aryl-(pyridine-2-ylamino)-methylmalononitriles.

Keywords: pyrido[1,2-*a*]pyrimidinecarbonitriles, 2-[aryl(pyridin-2-ylamino)methyl]malononitrile, ring-chain tautomerism, malononitrile, 2-aminopyridine, benzaldehydes