

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XII. ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ 2-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ МЕТОДОМ ИКС

Л. В. ХАЖАКЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и А. А. АРОЯН

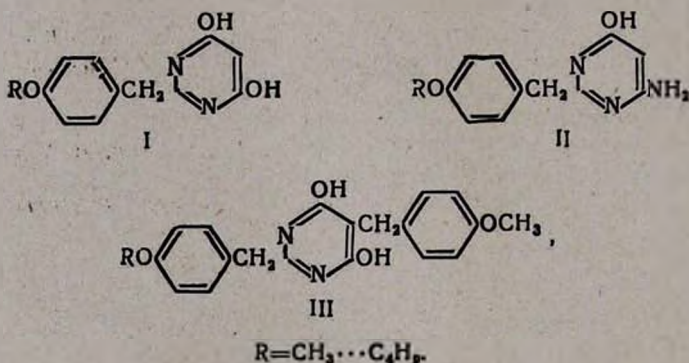
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы структуры 2-(4'-алкоксибензил)-4,6-диокси — (I), -4-окси-6-амино — (II), -4,6-диокси-5-(4'-метоксибензил) — (III), -4,6-диметокси — (IV) и -4,6-диамино — (V) пириимидинов. Описан синтез IV и V.

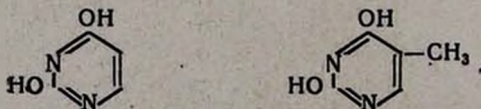
Рис. 2, библи. ссылок 13.

Ранее сообщалось [1] о синтезе некоторых производных пириимидина с формулами I, II, III



имеющих высокую температуру плавления и практически нерастворимых как в полярных, так и в неполярных растворителях. Так как окси- и аминосоединения пириимидинового ряда являются потенциальными таутомерами, то для определения их возможной структуры были исследованы ИК спектры этих веществ.

В сравнительно ранних работах для производных пириимидина, содержащих в 2,4,6-положениях кислородный атом, предлагалась, в основном, оксиформа. Так, Блоут и Филдс [2] для урацила и тимина предлагают следующие структуры:

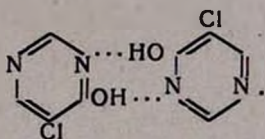


Исходя из УФ спектров, Аустин [3] для урацила предлагает оксо-окси структуру. Но уже Ангел [4] и Аридт [5] для урацила предлагают диоксостроение, а для барбитуровой кислоты—смешанную форму, т. е. наличие двух оксо- и одной оксигруппы.

Браун и Шорт [6], исследуя таутомерные превращения окси- и аминопириимидинов с помощью ИК и УФ спектров в водных растворах, приходят к выводу, что 4-оксипириимидин имеет лактамную, а 4-аминопириимидин—аминоструктуру.

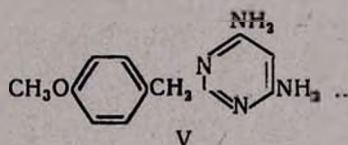
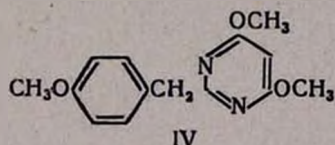
В ИК спектрах барбитуровой кислоты Шейнкер [7] находит полосы в области 1700 см^{-1} , характерные для группы $\text{C}=\text{O}$, и не находит полосы ароматических двойных связей. Эти данные автор объясняет тем, что барбитуровая кислота в кристаллическом состоянии находится в триоксоформе.

Хромов-Борисов и Хейфиц [8], исследуя различные производные пириимидина, нашли, что хлорокспипириимидин существует в виде димерной оксиформы следующего строения:



При исследовании 4,6-диокспипириимидина те же авторы [9] пришли к заключению, что в водном растворе вещество существует преимущественно как 4-окси-1Н-пириимид-6-он, который находится в таутомерном равновесии с диоксоформой, а в спиртовом растворе и в диметилсульфоксиде—в оксо-оксиформе [10].

Кроме соединений I, II, III ($\text{R}=\text{CH}_3$), с целью получения сравнительных данных мы синтезировали и исследовали также ИК спектры 2-(4'-метоксибензил)-4,6-диметокси-(IV) и -4,6-диаминопиприимидинов (V):



Вещества I, II, III очищались по описанному ранее методу [1]. ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде суспензий в вазелиновом масле или таблеток с KBr.

На рисунке 1а приведен спектр вещества IV. Здесь в области двойных связей находится поглощение 1610 см^{-1} , которое следует приписать колебанию бензольного ядра. Другие колебания, присущие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ или деформационным колебаниям NH_2 , отсутствуют. Колебание 1585 см^{-1} относится к ароматическому пириимидиновому ядру [11].

В этой области на рисунке 1б (вещество V) прибавился дуплет $1640\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ —поглощение, характерное для деформационных колебаний NH_2 . На рисунке 1в приведен спектр вещества II. Здесь область $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ отличается от спектров 1а и 1б тем, что прибавилось поглощение 1670 см^{-1} , которое приписывается ассоциированному $\text{C}=\text{O}$ [12]. Интенсивность поглощений 1585 и 1640 см^{-1} уменьшилось.

Спектр вещества I (рис. 1г) содержит такие же группы в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, что и спектр вещества II с той лишь разницей, что

поглощение 1585 см^{-1} совсем исчезло, а 1640 см^{-1} стало еще меньше. Эти данные говорят о присутствии группы $\text{C}=\text{O}$ в I (а также в небольшом количестве в II) и отсутствии ароматического пиримидинового ядра в веществе I.

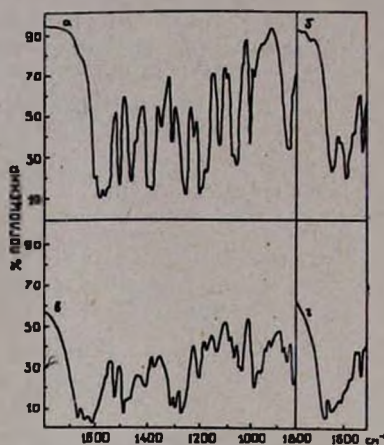


Рис. 1. ИК спектры (таблетки с KBr):
а — вещество IV; б — вещество V;
в — вещество II; г — вещество I.

В области валентных колебаний групп OH и NH ($2600\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) для вещества II (рис. 2а) характерны частоты $3140, 3320, 3450\text{ см}^{-1}$. При замене OH в II на NH_2 (V) появляются новые полосы $3470, 3120\text{ см}^{-1}$ (рис. 2б).

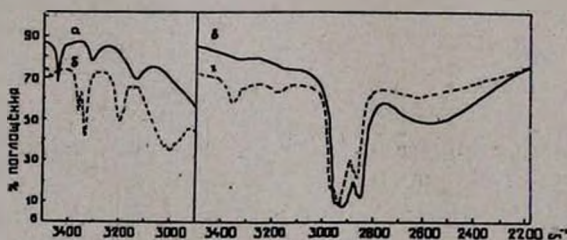
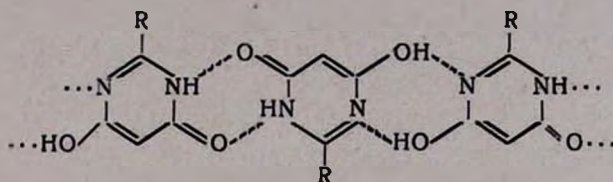


Рис. 2. ИК спектры в (вазелиновом масле): а — вещество II; б — вещество V; в — вещество I; г — вещество III.

Спектр вещества I имеет другой вид. На рисунке 2в в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ нет сильных поглощений, соответствующих валентным колебаниям OH и NH , видны лишь еле заметные следы поглощения $3150, 3350\text{ см}^{-1}$ и очень сильная и широкая полоса 2600 см^{-1} . Такое поглощение обычно имеют вещества с сильными межмолекулярными или внутримолекулярными ассоциациями типа жирных кислот. Причиной такого понижения поглощения группы NH надо считать перенос протона в ассоциированной молекуле [13]. Появление только одной широкой полосы для вещества I с OH и NH (в цикле)

группами показывает, что обе группы поглощают примерно в одной области.

Исходя из этих данных, а именно, наличия сильного поглощения ОН и NH, смещенного около 1000 см^{-1} в сторону меньших частот, наличия ассоциированного $\text{C}=\text{O}$, отсутствия ароматического пиримидинового ядра и наличия еле заметных полос 3150 и 3350 см^{-1} , а также учитывая высокую температуру плавления и практическую нерастворимость вещества I, можно предполагать, что 2-(4'-метоксибензил)-4,6-диоксипиримидин в кристаллическом состоянии имеет оксо-окси структуру в виде полимерных ассоциаций приведенного строения, где связь между молекулами осуществляется через водородные мостики.



Группы NH и OH, образующие эти мостики, поглощают в области 2600 см^{-1} , карбонил — 1670 см^{-1} , концевые группы цепочек — 3150 и 3350 см^{-1} . Очень слабая интенсивность последних двух поглощений указывает на то, что цепочки полимеров очень длинные и, следовательно, мало и количество концевых групп.

На рисунке 2г приведен спектр вещества III в области 2600—3600 см^{-1} . Сравнение рисунков 2в и 2г показывает увеличение интенсивности поглощения концевых групп 3150—3350 см^{-1} и уменьшение количества ассоциированных групп NH и OH, участвующих в образовании водородных мостиков. Это, по-видимому, следует объяснить тем, что введение в 5-ое положение I второго 4-метоксибензильного радикала приводит к пространственным затруднениям, препятствующим образованию длинных цепочек. В результате увеличивается количество концевых групп OH и NH.

Нами были исследованы ИК спектры соединений I, II, III, V, и с другими значениями R, однако было установлено, что величина алкоксильного радикала в бензольном ядре не влияет на поведение замещенного пиримидинового кольца.

Экспериментальная часть

2-(4'-Метоксibenзил)-4,6-диметоксипиримидин (IV). К раствору 5,38 г (0,02 моля) 2-(4'-метоксibenзил)-4,6-дихлорпиримидина в 50 мл абсолютного метанола добавляют метилат натрия, приготовленный из 0,92 г (0,04 г-ат.) натрия и 25 мл абсолютного метанола. Отфильтровывают выпавший хлористый натрий и отгоняют метанол в вакууме водоструйного насоса. К маслообразному остатку добавляют 25 мл

воды и экстрагируют эфиром. Отгоняют растворитель и остаток сушат в вакуум-эксикаторе. Выход маслообразного IV 90%. Хроматографированием в тонком слое силикагель—гипс (система: бензол—этилацетат, 3,5:1,5) выявлено одно пятно $R_f = 0,65$. Найдено %: С 64,48; Н 6,06; N 10,58. $C_{14}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: С 64,60; Н 6,20; N 10,58.

2-(4'-Метоксибензил)-4,6-диаминопиримидин (V). В стальной автоклав емкостью 100 мл помещают 2,7 г (0,01 моля) 2-(4'-метоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 50 мл абсолютного этанола, содержащего 0,05—0,06 моля аммиака, и нагревают при 300° около 8 часов. Затем к охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси приливают 30 мл 10%-ного раствора едкого натра и отгоняют спирт. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 91,3%; т. пл. 211—212°. Найдено %: С 62,54; Н 6,32; N 23,95. $C_{12}H_{14}N_4O$. Вычислено %: С 62,59; Н 6,12; N 24,33.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XII. 2-(4'-ԱԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-4,6-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐԻ ՏԱՌԵՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ ԻԿՍԷ ՄԵՔՈՂՈՎ

Լ. Վ. ԿԱԺԱԿՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ,

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ինֆրակարմիր սպեկտրասկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է 2-(4'-ակօքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսի—(I), -4-օքսի-6-ամինա—(II), -4,6-դիօքսի-5-(4'-մեթօքսիբենզիլ)—(III), -4,6-դիմեթօքսի—(IV) և -4,6-դիամինա—(V) պիրիմիդինների կառուցվածքը:

Սպեկտրները նկարահանված են UR-10 սարքի վրա, իբրև սուպենդիաներ վազելինի լուղի մեջ և կալիումի բրոմիդի հետ, հաբերի ձևով, IV նյութի սպեկտրը պարունակում է 1610 սմ⁻¹ (բենզոլի օղակի կրկնակի կապերը) և 1585 սմ⁻¹ (արոմատիկ պիրիմիդինային օղակ) կլանումները, V նյութի սպեկտրը, բացի նշված կլանումներից, պարունակում է NH₂-ին բնորոշ 1640—1650 սմ⁻¹ դուպլետը, II նյութի սպեկտրում նկատվում է 1585 և 1640 սմ⁻¹ կլանումների նվազում և նոր կլանում 1670 սմ⁻¹ տիրույթում (ասոցված C=O), իսկ I նյութի սպեկտրում չկա 1585 սմ⁻¹, ավելի փոքր է դարձել 1640 սմ⁻¹ կլանումը և պահպանվել են կլանումները 1600—1700 սմ⁻¹ տիրույթում:

Ելնելով այս տվյալներից, կարելի է ենթադրել, որ I նյութը բյուրեղային վիճակում ունի օքսո-օքսի կառուցվածք՝ պոլիմեր ասոցիացիայի ձևով, III նյութն ունի մոտավորապես նույն սպեկտրը ծալրային խմբերի համար բնորոշ՝ 3150—3350 սմ⁻¹ տիրույթում ավելի ինտենսիվ կլանումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 21, 868 (1968).
2. E. R. Blout, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., 72, 479 (1950).
3. J. E. Austin, J. Am. Chem. Soc., 56, 2141 (1934).
4. C. L. Angell, J. Chem. Soc., 1961, 505.
5. F. Arndt, Rev. Fac. Sci., Istanbul, 1944, 2A, 19; L. N. Short, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1952, 168.
6. D. J. Brown, L. N. Short, J. Chem. Soc., 1953, 331.
7. Ю. Н. Шейнкер, ЖФХ, 30, 79 (1956).
8. Н. В. Хромов-Борисов, Г. М. Хейфиц, ЖОХ, 34, 1321 (1964).
9. Г. М. Хейфиц, Н. В. Хромов-Борисов, ЖОХ, 34, 3134 (1964).
10. Г. М. Хейфиц, Н. В. Хромов-Борисов, ЖОрХ, 2, 1516 (1966).
11. W. K. Thompson, J. Chem. Soc., 1962, 617.
12. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гортинская, Т. П. Сычева, ЖФХ, 31, 599 (1957).
13. L. F. Bellamy, P. G. Rogasch, Proc. Roy. Soc., A 257, 98 (1960).