

УДК 547.854.4+543.51

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXXVI. СИНТЕЗ, ИК И МАСС-СПЕКТРЫ 2-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)- -4,5-ДИОКСИПИРИМИДИНОВ

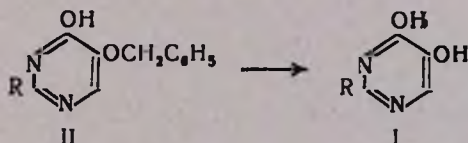
А. А. АРОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН, С. А. ХУРШУДЯН и Р. Г. МИРЗОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

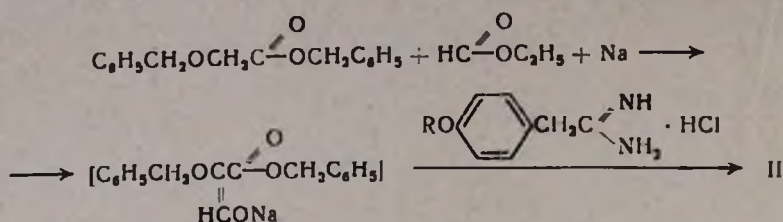
Поступило 16 VII 1973

Гидролизм 4-окси-5-бензилоксипиримидинов 6*n* соляной кислотой синтезированы 2-(*n*-алкоксибензил)-4,5-диоксипиримидины и исследованы их ИК и масс-спектры.
 Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 5.

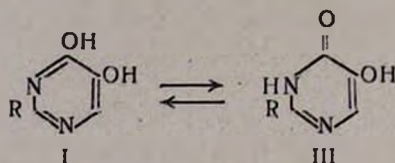
В продолжение предыдущих исследований [1] представляли определенный интерес синтез и исследование структуры 2-(*n*-алкоксибензил)-4,5-диоксипиримидинов (I), содержащих, помимо всех групп, имеющих в исследованных ранее пириминах, гидроксильную группу в положении 5, исключаящую лактим-лактамную таутомерию. Одним из возможных промежуточных соединений для синтеза 5-оксипиримидинов I могут служить пириимидин-5-эфиры (II), содержащие бензильную группу, наиболее часто применяемую в ряду гетероциклических соединений в качестве защитной группы [2]. Переход от II к I осуществлен нами гидролизом 4-окси-5-бензилоксипиримидинов (II) 6*n* соляной кислотой.



Исходными веществами для получения II служили гидрохлориды *n*-алкоксифенилацетамидинов [3] и бензиловый эфир бензилоксиуксусной кислоты [4]. Взаимодействием последнего с этилформиатом в присутствии натрия в абс. эфире получена натриевая соль бензинового эфира α -бензилокси- β -оксиакриловой кислоты, которая без выделения введена во взаимодействие с амидинами *n*-алкоксифенилуксусных кислот.



В ИК спектре 2-(*n*-метоксибензил)-4,5-диоксипиримидина наблюдается сильное поглощение в области 1670 см^{-1} , характерное для $\text{C}=\text{O}$ и показывающее большую вероятность 4-оксо-5-окси- структуры III для 4,5-диоксипиримидинов.



В области $2200\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ наблюдается сильное и очень широкое поглощение с максимумом $2800\text{—}2900\text{ см}^{-1}$, значительно превосходящее по интенсивности соответствующее поглощение 4,6-диоксипиримидинов [1] и характерное для сильно ассоциированных гидроксилсодержащих соединений. Однако в спектре имеется и небольшое поглощение в области 1580 см^{-1} , которое приписывается ароматическому пиримидиновому кольцу. Оно указывает на наличие некоторого количества и диоксиструктуры I.

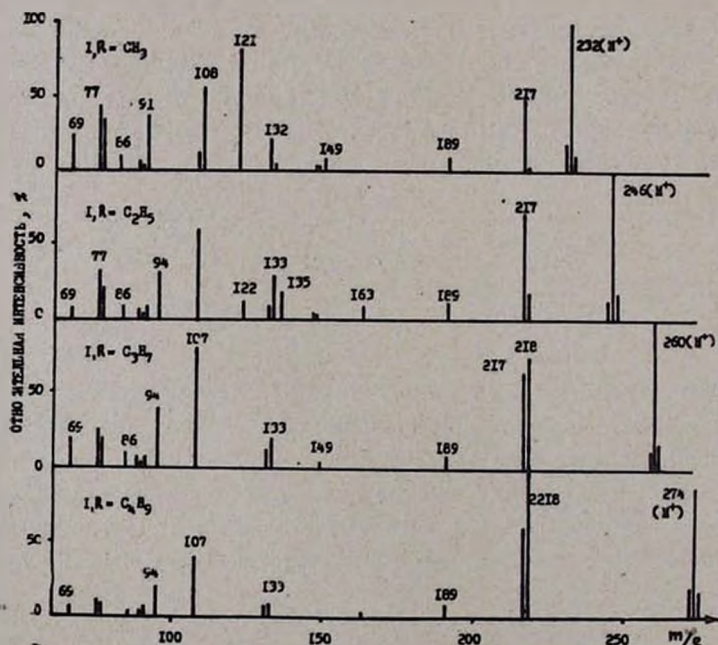
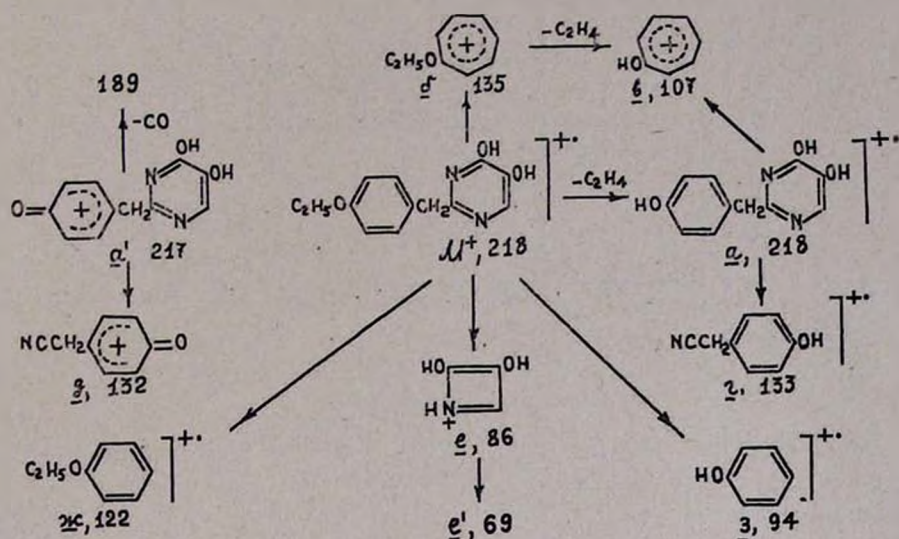


Рис. 1.

Масс-спектры I (кроме Ie) характеризуются максимальным пиком молекулярных ионов (рис. 1), диссоциативная ионизация которых преимущественно связана с распадом алкоксильного центра, разрывом С-С-пиримидил-бензильной связи и деструкцией связей пиримидинового ядра.



Ионы с массами 122, 94 и 86 являются перегруппировочными. Первые два образуются при разрыве С-С-алкоксибензильной связи с миграцией одного атома водорода. С ростом длины алкильного радикала R увеличивается интенсивность пика иона a и резко уменьшается интенсивность пиков b и $ж$. Последний в спектрах Iв-г практически отсутствует. Пики ионов $г$, $д$ и $е$, обусловленные распадом пиримидинового ядра, имеют сравнительно низкую интенсивность, что объясняется легкостью разрыва бензильной и R-O эфирной связей. Сравнение масс-спектров I и 2-метил-4,5-диоксипиримидина [5] показывает, что при замене метильного радикала алкоксибензильным существенно подавляется распад пиримидинового цикла и основные пути диссоциативной ионизации молекул I при электронном ударе определяются наличием алкоксибензильной группы в ядре пиримидина.

Максимальный пик в спектрах II (рис. 2) отвечает иону, образовавшемуся при разрыве О-С-бензильной связи (пик иона с m/e 91). Пиримидиновое ядро практически не распадается. Интенсивности пиков ионов, вызванные наличием алкоксибензильной группы, незначительны, за исключением иона с m/e 107. Высокую интенсивность имеет перегруппировочный пик иона с m/e 92, образующегося через шестичленное переходное состояние с миграцией атома водорода к заряженному фрагменту.

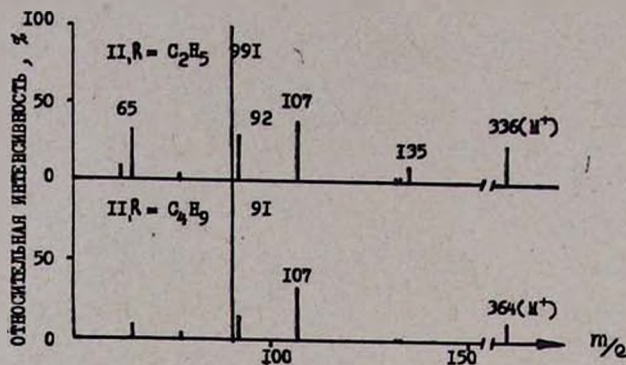
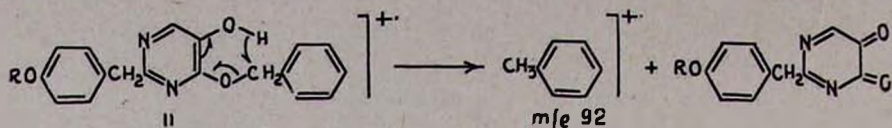
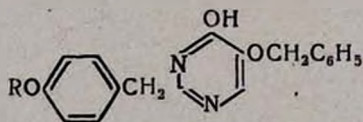


Рис. 2.

Экспериментальная часть

2-(*p*-Алкоксибензил)-4-окси-5-бензилоксипиримидины. Смесь 12,8 г (0,05 моля) бензинового эфира бензилоксиуксуоной кислоты [4] и 3,7 г (0,05 моля) этилформиата прикапана при перемешивании к суспензии 1,15 г (0,05 г-ат) натрия в 50 мл абс. эфира. После удаления эфира к остатку прибавлялся амидин, полученный из 0,05 моля гидрохлорида *p*-алкоксифенилацетамидина и 1,15 г (0,05 г-ат) натрия в 20 мл абс. этанола. Смесь нагревалась при перемешивании 8—10 час., после чего гидролизовалась соляной кислотой до pH 5. Выделившееся вещество кристаллизуется при стоянии (табл. 1).

Таблица 1

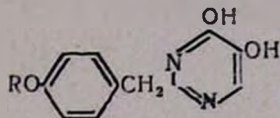


R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			C		H		N	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	34,3	138—139	70,36	70,79	5,10	5,62	8,27	8,69
C ₂ H ₅	42,8	158—159	71,44	71,40	5,82	5,99	8,47	8,32
C ₃ H ₇	62,0	147—148	72,33	71,97	6,61	6,32	7,55	7,99
<i>н</i> зо-C ₃ H ₇	43,0	145—146	72,40	71,97	6,12	6,32	8,16	7,99
C ₄ H ₉	42,0	130—131	72,67	72,22	7,02	6,63	7,99	7,68
<i>н</i> зо-C ₄ H ₉	33,5	161—162	71,95	72,22	7,08	6,63	7,11	7,68

* Перекристаллизация из этилацетата.

2-(*n*-Алкоксибензил)-4,5-диоксиимидин. Смесь 0,01 моля 2-(*n*-алкоксибензил)-4-окси-5-бензилоксиимидина и 82 мл 6 *n* соляной кислоты кипятится 6—8 час. Кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			C		H		N	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	77,0	235—236	62,00	62,06	5,82	5,20	11,55	12,06
C ₂ H ₅	68,0	200—201	63,84	63,44	6,12	5,73	11,31	11,37
C ₃ H ₇	80,0	245—246	64,97	64,60	5,94	6,10	10,64	10,76
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	75,0	230—231	64,36	64,60	6,40	6,10	10,55	10,76
C ₄ H ₉	53,9	225—226	65,92	65,67	6,56	6,61	10,65	10,22
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	71,4	251—252	65,85	65,67	6,37	6,61	10,47	10,22

Масс-спектры сняты на MX-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 120—160°

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXVI. 2-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,5-դիօքսիպիրիմիդինի սինթեզ,
իւ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐ

Զ. Ա. ՀԱՐՈՏԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴԻՎՅԱՆ, Ս. Հ. ԽՈՒՐՇՈՒԴՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ

Կառուցվածքի և կենսաքանական հատկությունների միջև եղած կապի պարզաբանման նպատակով սինթեզվել են 2-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,5-դիօքսիպիրիմիդիններ՝ համապատասխան 5-բենզիլօքսիպիրիմիդինների հիդրոլիզով: Ուսումնասիրվել են 4,5-դիօքսիպիրիմիդինների իւ և մասս-սպեկտրները:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XXXVI. SYNTHESIS, IR AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES
2-(*p*-ALKOXYBENZYL)-4,5-DIHYDROXYPYRIMIDINES

H. A. HAROYAN, M. A. KALDRIKIAN, S. A. KHURSHUDIAN
and R. G. MIRSOYAN

Some 2-(*p*-alkoxybenzyl)-4,6-dihydroxypyrimidines have been obtained by hydrolysis of corresponding 5-benzylloxypyrimidines and their IR and mass-spectrometric studies carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Л. В. Хажакян, Арм. хим. ж., 22, 24 (1969).
2. D. J. Brown, "The pyrimidines", p. 238, 1962, N. Y.—L. D. E. O'Brien, L. T. Welnsstock, R. H. Springer, C. C. Cheng, J. Heterocycl. chem., 4, 49 (1967).
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
4. J. H. Chesterfield, J. F. W. Mcomle, M. S. Tute, J. Chem. Soc., 1960, 4591.
5. K. Unthelm, G. Hultendohl, Acta Chem. Scand., 25, 3227 (1972).