

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

XII. СИНТЕЗ НОВЫХ 2-СУЛЬФОНАМИДОПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. Е. АКОПЯН и М. А. КАЛДРИКЯН

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

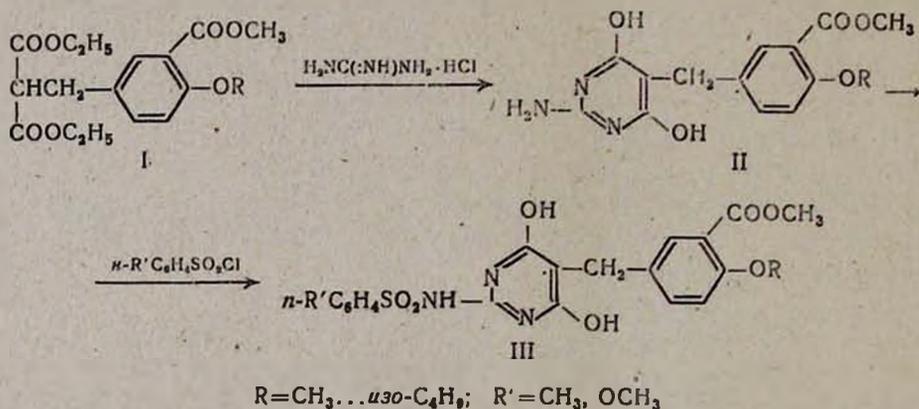
Поступило 26 I 1981

Взаимодействием 3-карбметокси-4-алкоксибензилхлоридов с малоновым эфиром синтезированы 3-карбметокси-4-алкоксибензилмалоновые эфиры, которые циклизацией с гидроксидом гуанидина переведены в 2-амино-4,6-диоксипиримидины. Введением последних в реакцию с замещенными бензолсульфохлаоридами получены соответствующие 2-сульфонамидопиримидины.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

В ряде работ [1, 2] упоминается о синтезе 2-сульфонамидопиримидинов, аналогов гипогликемического препарата «Редула» [3].

В настоящей работе описан синтез ряда 2-сульфонамидо-4,6-диокси-5-(3-карбметокси-4-алкоксибензил)пиримидинов (III), осуществленный по схеме



Взаимодействием бензилхлоридов с малоновым эфиром получены замещенные малоновые эфиры I [4]. Циклизация последних с гидроксидом гуанидина в 2-аминопиримидины II проведена в присутствии метилата натрия. Структура II доказана данными ИК и масс-спектрометрии. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1383 и 1475 (деформ. колеб. OC_2H_5 и CH_2), 1720 (сложноэфирн. карбонил), 3380—3410 (валентные колебания NH_2 и OH).

В масс-спектре II наряду с молекулярными пиками найдены ионы с m/e 219, 205, 140, 179 (II, $\text{R}=\text{CH}_3$), наличие которых объясняется распадом пиримидинового ядра по N_3-C_4 , C_5-C_6 и разрывом бензильного радикала [5].

2-Аминопиримидины обладают рядом интересных биологических свойств [6], а также служат исходными веществами для синтеза сульфонамидов. 2-Сульфонамидопиримидины III получены взаимодействием II с замещенными бензолсульфонилхлоридами в пиридине. В ИК спектре III, помимо ряда характерных полос поглощения, обнаружены валентные колебания SO_2 группы, проявляющиеся при $\nu_s = 1155$ и $\nu_{as} = 1375$ cm^{-1} . ПМР спектр III ($R=C_2H_5$, $R'=CH_3$), δ , м.д.: 1,35 т (OCH_2CH_3), 2,2 с (CH_3 толильн.), 3,75—4,35 (OCH_3 , OCH_2 , CH_2), 8,2 и 7,25 (дизамещ. бензольное кольцо), 7,0; 7,7; 8,4 (тризамещ. бензольное кольцо), 9,1—9,85 (ОН и NH).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применен ТМС. Растворитель—пиридин D_5 . Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре на 40—50° ниже температур плавления.

Диэтиловые эфиры 3-карбметокси-4-алкоксибензилмалоновых эфиров (I). К метилату натрия, приготовленному из 4,14 г (0,18 г-ат) натрия и 150 мл безводного метанола, прибавляют 57,6 г (0,36 моля) малонового эфира, 0,2 моля 3-карбметокси-4-алкоксибензилхлорида и смесь кипятят 10—12 ч. Отгоняют спирт, прибавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Диэтиловые эфиры 3-карбметокси-4-алкоксибензилмалоновых эфиров (I)

R	Выход, %	Т. кип., °С/3 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
CH_3	61	212—214*	—	—	60,02	6,85	60,34	6,55
C_2H_5	63	230—232	1,2006	1,5105	61,09	6,55	61,35	6,86
C_3H_7	61	210—202	1,1796	1,5093	62,52	7,13	62,28	7,15
C_4H_9	65	208—210	1,1454	1,5042	62,93	7,35	63,14	7,41
$изо-C_4H_9$	60	203—205	1,1458	1,5015	63,15	7,15	63,14	7,41

* Т. пл. 55—56°.

2-Амино-4,6-диокси-5-(3-карбметокси-4-алкоксибензил)пиримидины (II). Смесь метилата натрия (2,3 г (0,09 г-ат) натрия и 60 мл безводного метанола), 0,03 моля I и 2,5 г (0,03 моля) гидрохлорида гуанидина при перемешивании кипятят 10 ч. Отгоняют метанол, прибавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром и водный слой подкисляют уксусной кислотой. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси вода-уксусная кислота (1:1) (табл. 2).

2-Сульфонамидопиримидины III. К 0,003 моля 2-аминопиримидина II в 3 мл сухого пиридина, предварительно охлажденного до $-1 \div -2^\circ$, постепенно прибавляют 0,003 моля соответствующего сульфонилхлорида и смесь оставляют при комнатной температуре 12—14 ч. Прибавляют 50 мл холодной воды и образовавшийся осадок отфильтровывают. Перекристаллизацию проводят из спирта (табл. 3).

Таблица 2

2-Амино-4,6-диокси-5-замещенные пиримидины (II)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
CH ₃	94	281—283	54,80	5,21	13,68	55,07	4,95	13,76
C ₂ H ₅	96	268—270	56,02	5,52	12,84	56,42	5,36	13,16
C ₃ H ₇	95	242—244	57,81	5,60	12,43	57,64	5,74	12,66
C ₄ H ₉	97	255—257	58,71	6,10	12,47	58,77	6,09	12,09
изо-C ₄ H ₉	90	250—252	59,05	6,30	12,39	58,77	6,09	12,09

Таблица 3

2-Сульфонамидопиримидины III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
CH ₃	CH ₃	42	208—210	9,41	6,89	9,14	6,97
C ₂ H ₅	.	58	198—200	9,02	6,48	8,87	6,77
C ₄ H ₉	.	68	166—168	8,04	6,72	8,37	6,39
изо-C ₄ H ₉	.	62	184—186	8,72	6,69	8,37	6,39
CH ₃	OCH ₃	40	179—181	9,44	6,34	9,14	6,74
C ₂ H ₅	.	45	172—174	8,84	6,28	8,58	6,55
C ₃ H ₇	.	56	193—195	8,57	6,10	8,34	6,37
C ₄ H ₉	.	68	188—190	8,08	5,82	8,11	6,19
изо-C ₄ H ₉	.	66	155—157	8,33	6,01	8,11	6,19

ԱՐԻՍՈՒՆԱԹՔՎԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XII. ՆՈՐ 2-ՍՈՒՆԱՄԻՆՈԳԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱԿՐԻԿՅԱՆ

3-Կարբամեթոքսի-4-ալկոքսիբենզիլմալոնաթթվի էսթերների և գուանիդինի ցիկլացմամբ սինթեզված են 2-ամինա-4,6-դիօքսիպիրիմիդիններ, որոնք համապատասխան սուլֆոքլորիդների ազդեցությամբ փոխարկված են 2-սուլֆամիդածանցյալների:

ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

L. A. GRIGORIAN, M. E. AKOPIAN and M. A. KALDRIKIAN

2-Sulphamidopyrimidines have been prepared by the interaction of 2-amino-4,6-dioxypyrimidines and the corresponding benzosulphochlorides in a pyridine solution. 2-Aminoderivatives have been obtained by the condensation of guanidine with diethyl 3-carbmetoxy-4-alkoxybensylmalonates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Hildman, R. Schulmann, *Arzn.-Forsch.*, 16, 568 (1966). Бельг. пат., 609270 (1962); [С. А., 53Р, 536 (1963)]. Южно-Афр. пат., 6806929 (1967); [С. А., 72Р 12760 (1970)]; Пат. ФРГ, 1445028 (1970); [С. А., 73Р, 392в (1970)].
2. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, *Арм. хим. ж.*, 28, 703, 824 (1975).
3. Сб. тр. ВНИХФИ, вып. 2, М., 1971, стр. 120.
4. А. А. Ароян, М. А. Калдрикан, Р. Г. Мелик-Оганджян, *Арм. хим. ж.*, 20, 61 (1967).
5. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, *Арм. хим. ж.*, 28, 198 (1975).
6. А. А. Ароян, М. А. Калдрикан, Л. А. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 24, 721 (1971); А. А. Кропачева, Н. В. Сазонов, *ЖОХ*, 32, 3796 (1962).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 337—338 (1982 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314.2:546.562

О ПОРЯДКЕ РЕАКЦИИ ПО АЦЕТИЛЕНУ ПРИ ЕГО ДИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

А. С. ТАРХАНЫН, Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН,
М. Г. ГАЛОЯН и Л. О. КОЧАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

Рядом авторов показано [1—6], что в катализаторе Ньюленда наблюдаемая скорость димеризации ацетиленов первого порядка по ацетилену. В представленной Ньюлендом схеме



где $C_2H_2^*$ —активированная одновалентной медью форма ацетиленов, скорость образования винилацетиленов зависит только от концентрации этой формы ацетиленов [1, 2]. Такая закономерность может быть при концентрации $C_2H_2^*$ по крайней мере, на 2—3 порядка меньше концентрации свободного ацетиленов (около 0,01 моля в исследуемых условиях).

Общая растворимость ацетиленов в растворе не зависит от концентрации H^+ -ионов [5, 7, 8], в то время как скорость образования винилацетиленов проходит через максимум при рН раствора 0,25 и быстро умень-