

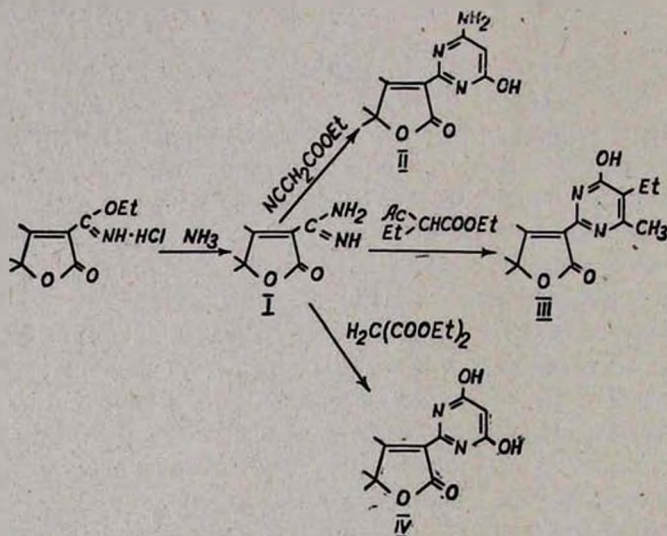
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ЛАКТОНОВСИНТЕЗ Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ПИРИМИДИНОВЫЙ ЦИКЛ

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1984

Настоящая работа посвящена синтезу соединений, сочетающих непредельный γ -лактонный и пиримидиновый циклы, обладающие в отдельности биологической активностью [1, 2]. Синтез осуществлен по схеме:



Взаимодействием гидрохлорида соответствующего иминоэфира [3] с аммиаком в среде абс. спирта при комнатной температуре получено соединение I. Реакциями его с циануксусным, малоновым и этилацетоуксусным эфирами синтезированы соответствующие замещенные пиримидины.

Строение полученных соединений установлено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР—на «Hitachi Perkin-Elmer R-20B» (60 МГц). Чистота синтезированных веществ проверена хроматографированием на силуфоле UV-254. Проявитель—лары йода.

Гидрохлорид 2-амидин-3,4,4-триметил- Δ^2 -бутенолида (I). Через раствор 2,3 г (0,01 моля) гидрохлорида иминоэтилового эфира 2-карбок-си-3,4,4-триметил- Δ^2 -бутенолида в 20 мл абс. этанола пропускали в течение 3 ч газообразный аммиак по методу [4]. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получили 6,8 г (97%) I с т. пл. 210° (из эфира). Найдено %: С 46,52; Н 6,08; N 13,20. $C_8H_{13}N_2O_2Cl$ Вычислено %: С 46,94; Н 6,35; N 13,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 1650 (C=N), 1760 (СО лакт.), 3250 (NH).

2-(4'-Амино-6'-оксипиримидил-2')-3,4,4-триметил- Δ^2 -бутенолид (II). Смесь 20,5 г (0,1 моля) I, 11,3 г (0,1 моля) циануксусного эфира и этилата натрия (4,6 г натрия в 100 мл абс. этанола) кипятили 8 ч по методу [4], отгоняли 2/3 спирта, добавляли 100 мл воды, подкисляли соляной кислотой до pH 5. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из бутилового спирта. Получили 6,0 г (43%) II с т. пл. 218—220°. R_f 0,61 (ацетон—бензол, 1:1). Найдено %: С 56,41; Н 5,12; N 17,94. $C_{11}H_{13}N_3O_3$. Вычислено %: С 56,17; Н 5,53; N 17,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=C), 1595 (пиримидин. цикл), 1755 (СО лакт.), 3170 (NH), 3480 (ОН). Пикрат, т. пл. 103—105°.

2-(5'-этил-6'-метил-4'-оксипиримидил-2')-3,4,4-триметил- Δ^2 -бутенолид (III). Аналогично из 20,5 г (0,1 моля) I, 15,8 г (0,1 моля) этилового эфира этилацетоксусной кислоты по методу [4] получили 11,6 г (47%) III с т. пл. 182° (из спирта), R_f 0,68 (ацетон, бензол, метанол 1:3:2). Найдено %: С 64,45; Н 6,32; N 10,60. $C_{14}H_{18}N_2O_3$. Вычислено %: С 64,12; Н 6,87; N 10,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (пиримидин), 1630 (C=N), 1755 (СО лакт.), 1670 (C=N) 3450 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д. (растворитель ДМСО- d_6): 2,6 с (6H, 2CH₃), 2,7 кв (2H, CH₂CH₃), 1,2 т. (3H, CH₂CH₃), 2,7 с (3H, CH₃).

2-(4'6'-Диоксипиримидил-2')-3,4,4-триметил- Δ^2 -бутенолид (IV). Аналогично методу [4] из 20,45 г (0,1 моля) I и 16,0 г (0,1 моля) малонового эфира получили 9 г (51%) IV с т. пл. 210° (эфир), R 0,54 (ацетон: бензол, 1:1). Найдено %: С 56,26; Н 5,14; N 12,31. $C_{11}H_{12}O_4N_3$. Вычислено %: С 55,93; Н 5,08; N 11,86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (пиримидин), 1620 (C=C), 1755 (СО лакт.), 1675 (C=N), 3450 (ОН).

При ацилировании IV хлористым ацетиллом получен продукт ацилирования с т. пл. 280—282°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Коннер, А. Тодд, Р. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, ИЛ, М., 1960.
2. А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Усп. хим., 7, 1250 (1977).
3. А. А. Аветисян, А. В. Галстян, Г. С. Мелигян, Арм. хим. ж., 37, 487 (1984).
4. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).