

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЦИКЛИЗАЦИЮ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЛЛИЛ-6-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

А. С. ГАПОЯН, С. А. НЕРСЕСЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН,
Л. В. ХАЖАКЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

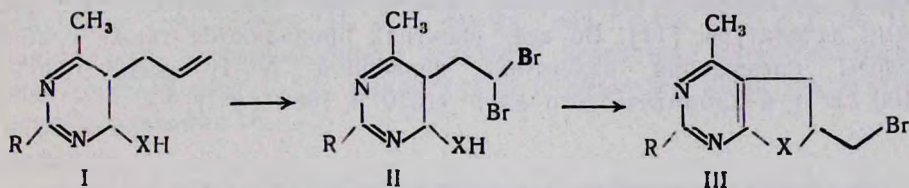
Поступило 2 IX 1988

Методом ИК спектроскопии исследовано влияние заместителя R на таутомерные превращения соединений Ia-д, обуславливающие образование II, III.

Показано, что при R=CH₃, CH₃S, NH₂ соединения Ia-в существуют в оксиформе А, в случае же R=OH и SH (Iг, д)—исключительно в форме Г.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

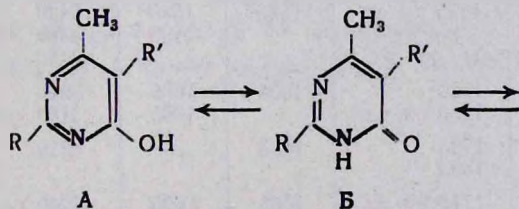
Ранее нами был разработан новый метод синтеза фууро-, тиено- и пирроло/2,3-д/пириимидинов [1—5] бромированием 5-аллилпириимидинов, содержащих в положении 6 заместитель с подвижным атомом водорода.

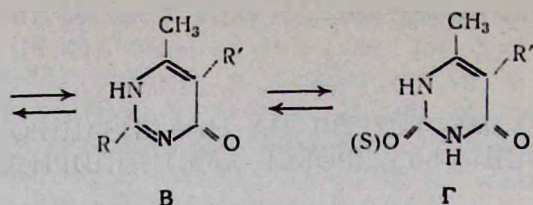


X=O, S, N-Алкил, N=N=CH-Арил
R=ClI₃ (а), CH₃S (б), NH₂ (в), OH (г), SH (д)

В случае 6-гидроксипириимидинов Ia-д было экспериментально установлено, что в зависимости от природы заместителя R бромирование протекает либо с образованием фуропириимидинов III (для Ia-в), либо дибромпроизводных II (для Iг, д). Такое поведение соединений Ia-д в этой реакции связано, вероятно, с различием в таутомерных превращениях, обусловленных характером заместителя R [5].

Известно, что 6-гидроксипириимидины, подобные Ia-в, не имеющие потенциально таутомерных групп в положении 2, могут существовать в виде форм А-В [6, 7].





Что же касается урацилов и тиюрацилов, к которым относятся соединения Iг, д, то, исходя из данных литературы [6, 8—10], наиболее предпочтительной для них является дикето-форма Г.

С целью изучения таутомерных превращений были исследованы ИК спектры соединений Ia-д в твердой фазе и хлороформном растворе. Из данных таблицы видно, что в спектрах изученных соединений присутствует поглощение как карбонильной, так и гидроксильной групп, что свидетельствует о наличии окси-оксо-таутомерных форм. В спектрах соединений Ia-в в растворах и кристаллическом состоянии, а также в спектрах Iг, д в кристаллическом состоянии $\nu_{C=O}$ проявляется в виде слабого плеча при 1700 см^{-1} на основной полосе $\nu_{C=O}$ и не является доминирующим. Вторая полоса $\nu_{C=O}$ (1750 см^{-1}) в спектре урацила Iг обусловлена наличием второй карбонильной группы. Полосы при 3400 и 3380 см^{-1} в спектре Ib соответствуют амино-форме потенциально таутомерной аминогруппы, что согласуется с данными литературы [11]. Во всех спектрах проявляются также слабые полосы поглощения валентных колебаний N—H связи ($3300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) и ароматического ядра (1610 и 1580 см^{-1}).

Таблица

ИК спектры соединений Ia-д (ν , см^{-1} ; пл. — плечо, сл. — слабое поглощение)

Соединение	Состояние	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{\text{аром}}$	ν_{NH}	ν_{OH}
Ia	крист.	1700 пл. сл.	1665	1610 1580	3310 сл.	3500—2500
	раствор	1705 пл. сл.	1665	1615 1580	3310 сл.	3500—2600
Iб	крист.	1702 пл. сл.	1663	1608 1585	3220 сл.	3500—2500
	раствор	1700 пл. сл.	1668	1605 1590	3200 сл.	3500—2550
Iв	крист.	1700 пл. сл.	1660	1610 1585	3400 3380 3185	3500—2450
	раствор	1695 пл. сл.	1665	1605 1595	3420 3380 3150	3500—2600
Iг	крист.	1750 1685 пл. сл.	1668	1605 1595	3250 3150 сл.	3300—2800
	раствор	1735 1690	1665	—	3210	3200 сл.
Id	крист.	1710 пл. сл.	1665	1605 1595	3240 сл. 3150 сл.	3300—2800
	раствор	1690	1664	—	3100	—

В спектрах соединений Ia-в поглощение гидроксильной группы проявляется в виде широкой диффузной полосы от 3500 до 2500 см^{-1} . При разбавлении растворов эта полоса сужается и приобретает вид четкого, узкого пика в области 3250 см^{-1} , что, по всей вероятности, свидетельствует об образовании внутримолекулярной водородной связи за счет аллильной группы.

Наличие поглощений гидроксильной группы, ароматического ядра, слабое поглощение амидной связи и карбонила в спектрах соединений Ia-в свидетельствуют о присутствии значительного количества оксиформы А в кристаллическом состоянии и хлороформном растворе этих веществ.

В спектрах хлороформных растворов соединений Ig, д присутствует сильное поглощение карбонильной группы (1735, 1690 см^{-1} для Ig и 1690 см^{-1} для Id), а также амидной связи (3100—3200 см^{-1}). Практически исчезают поглощения, присущие ароматическому ядру и гидроксильной группе, что указывает на доминирующее количество формы Г.

Таким образом, изучение ИК спектров соединений Ia-д показало, что метил (Ia)-, метилмеркапто (Iб)- и аминок (Iв) группы у С 2 пиримидинового ядра в хлороформном растворе (т. е. в условиях реакции бромирования) обуславливают наличие таутомерной оксиформы А, что является необходимым условием для циклизации в соответствующие соединения III, в то время как 2-окси (Ig) и 2-тио (Id) производные в хлороформном растворе, вследствие существования в виде дикетоформы Г, не циклизуются и образуют лишь соответствующие соединения II.

Экспериментальная часть

Соединения Ia-д синтезированы по известной методике [5]. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в виде таблеток с KBr и в хлороформных растворах.

ՏԵՂԱԿԱԼԻԶԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 5-ԱԼԻԼ-6-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-4-ՄԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԶԱՑԻԱՅԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ա. Ս. ԴԱՊՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Վ. Է. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ և
Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ

2-Տեղակալված 5-ալիլ-6-հիդրօքսի-4-մեթիլպիրիմիդինների ցիկլիզացիայի ռեակցիայի վրա տեղակալիչի ազդեցության ուսումնասիրման նպատակով հետազոտված են միացությունների իկ սպեկտրները և արտահայտված է կապը տաուտոմերիայի և նրանց ցիկլիզացիայի հատկության միջև:

THE INFLUENCE OF SUBSTITUENT ON THE REACTION OF CYCLIZATION OF 2-SUBSTITUTED 5-ALLYL-6-HYDROXY-4-METHYLPYRIMIDINES

A. S. GAPOYAN, S. A. NERSESSIAN, V. E. KHACHATRIAN,
L. V. KHAZHAKIAN and R. G. MELIK-OHANJANIAN

For studing the influence of substituent on the reaction of cyclization of 2-substituted 5-allyl-6-hydroxy-4-methylpyrimidines the IR-spectra of these compounds has been investigated and dependence between tautomerism and their ability to cyclization has been discovered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С., Манукян Ж. С., Папоян С. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 1020.
2. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 1, с. 118.
3. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 12, с. 1686.
4. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1985, № 5, с. 678.
5. Гапоян А. С., Мирзоян В. С., Хачатрян В. Э., Мелик-Оганджян Р. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 339.
6. Elquero J., Marzin S., Katritzky A. R., Linda P. — The Tautomerism of Heterocycles, Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1, Acad. Press, New-York, 1976.
7. Inoue J., Furutachi H., Nakanishi K. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 175.
8. Сморгонь Н. А., Ивин Б. А. — ХГС, 1975, № 1, с. 98.
9. Angell C. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 504.
10. Stanovnik R., Tisler A. — Arzneim-Forsch., 1964, v. 14, p. 1004.
11. Helene C., Douzon P. — Compt. rend., 1964, v. 259, p. 4387, 4853.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 116—123 (1990 г.)

УДК 547.413+542.944.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. С. ГРИГОРЯН, Н. Г. МАТИРОСЯН, А. М. МКРТЧЯН, Г. Г. МКРЯН,
С. К. АКОПЯН и А. Ц. МАЛХАСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 III 1989

При низкотемпературном ($-60 \div +10^\circ$) хлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена в полярных растворителях (ДМФА, ТГФ, диоксан, вода, перекись водорода) образуются продукты аддитивного и сопряженного хлорирования. Понижение температуры в изученном интервале приводит к возрастанию содержания продуктов сопряженного хлорирования.

Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

1-Хлор-1,3-бутадиен (α -хлоропрен) является многотоннажным побочным продуктом в производстве 2-хлор-1,3-бутадиена (β -хлоропре-