

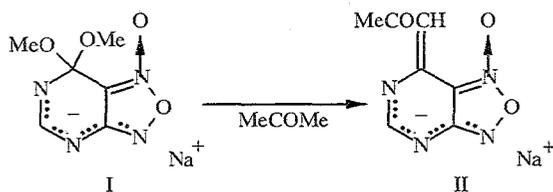
Г. Я. Ременников, В. В. Пироженко, С. И. Вдовенко, С. А. Кравченко

**$\sigma$ -КОМПЛЕКСЫ В РЯДУ ПИРИМИДИНА**

**13\*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 7- И 5-МЕТОКСИФУРОКСАНО[3,4-*d*]ПИРИМИДИНОВ С НЕКОТОРЫМИ С-НУКЛЕОФИЛАМИ**

Изучено взаимодействие изомерных 7- и 5-метоксифуроксано[3,4-*d*]пиримидинов с карбанионами некоторых СН-кислот. Показано, что независимо от положения заместителя в пиримидиновом цикле нуклеофильная атака осуществляется региоселективно по атому С(7). В результате получены продукты замещения метоксигруппы, а также анионные  $\sigma$ -комплексы и ковалентные  $\sigma$ -аддукты.

Аннелирование 1,2,5-оксадиазольного цикла к пиримидиновому значительно увеличивает  $\pi$ -дефицитность последнего. В литературе приведены немногочисленные примеры образования устойчивых анионных  $\sigma$ -комплексов и ковалентных  $\sigma$ -аддуктов при взаимодействии производных фуроксано[3,4-*d*]пиримидина с N- и O-нуклеофилами [2, 3]. При этом нуклеофильная атака осуществляется, как правило, по положению 7 пиримидинового цикла. В то же время взаимодействие фуроксано[3,4-*d*]пиримидинов с кетонами в щелочной среде сопровождается трансформацией фуроксанового цикла и приводит к ди-N-оксидам птеридина (Бейрутская реакция) [4—6]. Пиримидиновый фрагмент при этом остается без изменений. Гемиацетальный анионный  $\sigma$ -комплекс I, описанный нами ранее [3], при растворении в ацетоне превращается в соль II, типа соли Циммермана.



В спектре ПМР этого соединения (табл. 1) сигналы протонов метиновой (6,15 м. д.) и метильной групп (2,27 м. д.) наряду с синглетом протона 5-Н однозначно доказывают положение ацетонилиденового остатка. Различие максимумов поглощения в электронных спектрах соли II, зарегистрированных в ацетоне и метаноле, объясняется протонированием в последнем пиримидинового атома азота. Кроме того, положение полосы колебания карбонильной группы в ИК спектре (табл. 1) доказывает наличие сопряжения кетонного фрагмента с гетероциклом.

При взаимодействии активированных производных бензола и пиридина с карбанионом ацетона нуклеофильная атака осуществляется исключительно по незамещенному положению цикла с образованием анионных  $\sigma$ -комплексов Яновского [7, 8]. Кроме того, при изучении нуклеофильного замещения в ряду производных 5-нитропиримидина установлено, что направление атаки существенно зависит от положения заместителей в пиримидиновом

\*Сообщение 12 см. [1]

цикле, а также от природы карбаниона. При этом было показано, что карбанионы ацетона и ацетофенона селективно атакуют незамещенные положения 5-нитропиримидинового цикла с образованием устойчивых анионных  $\sigma$ -комплексов Мейзенгеймера, а карбанион ацетилацетона — замещенное положение с образованием солей Циммермана [9—11].

Т а б л и ц а 1

Данные ПМР, ИК и УФ спектров синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, $\text{см}^{-1}$		УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ) (метанол)	Спектр ПМР*, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц
	$\nu_{\text{NH}^+2}$	$\nu_{\text{C=O}}$		
II	—	1650	383(3,77) <sup>*3</sup>	2,27 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6,15 (1H, c, CH); 7,84 (1H, c, 5-H)
Va	3430	1650	261(3,79) 384(3,77)	2,25 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6,27 (1H, c, CH); 7,90 (1H, c, 5-H); 12,22 (1H, уш. c, NH)
Vб	3440	1650	270(4,02) 395(4,21)	6,97 (1H, c, CH); 7,54...7,90 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7,99 (1H, c, 5-H); 12,65 (1H, уш. c, NH)
VI	3400	1700	216(3,77) 319(4,15)	2,32 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2,65 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 7,92 (1H, д, $J = 3,4$ , 5-H); 13,26 (1H, уш. c, NH)
VII	—	—	266(3,58)	4,27 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 8,65 (1H, c, 5-H)
IXa	3230	1715	242(3,85) 286(3,51)	2,26 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2,72...3,53 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3,92 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 5,15, 5,09 (1H, д. т, $^3J_{\text{HCH}} = 10,5$ , $^3J_{\text{HNH}} = 2,0$ , 7-H); 5,94 (1H, уш. c, NH)
IXб	3300	1680	244(4,19) 287(3,57)	3,65 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 3,81 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 5,28 (1H, м, 7-H); 7,52...7,98 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8,33 (1H, уш. c, NH)
XIa	—	1660	234(3,83) 328(4,25)	1,28 (9H, т, $J = 7,2$ ; N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2,53 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3,18 (6H, кв, $J = 7,2$ ; N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 3,84 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6,37 (1H, c, CH)
XIIa	3200	1670	333(4,17)	2,51 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3,84 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6,37 (1H, c, CH); 11,20 (1H, уш. c, NH)
XIIб	—	1637	277(3,58) 392(3,73)	4,11 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 7,12 (1H, c, CH); 7,49...8,00 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 12,43 (1H, уш. c, NH)
XIV	—	1660	280(4,38)	1,04 (4H, c, 2CH <sub>2</sub> ); 1,29 (9H, т, $J = 7,2$ , N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2,14 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 3,18 (6H, кв, $J = 7,2$ , N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 3,83 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 5,88 (1H, c, 7-H)
XV	—	1660	258(4,15)	1,21 (9H, т, $J = 7,5$ , N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2,23 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 2,98 (6H, кв, $J = 7,5$ , N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 3,83 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 5,78 (1H, уш. c, 7-H)
XVI	3322	1660	288(4,13)	1,00 (4H, c, 2CH <sub>2</sub> ); 2,24 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 3,77 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 5,82 (1H, c, 7-H); 8,19 (1H, уш. c, OH); 11,70 (1H, уш. c, NH)
XVII	3260	1690	248(4,17)	2,33 (3H, д, $J = 1,3$ , =C(OH)CH <sub>3</sub> ); 2,38 (3H, c, COCH <sub>3</sub> ); 3,61 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 5,53 (1H, $J = 1,3$ , 7-H); 8,19 (1H, уш. c, NH); 8,44 (1H, уш. c, OH)
XVIII	—	1680	220(3,970) 310(4,00)	2,52 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2,74 (3H, c, COCH <sub>3</sub> ); 7,58 (1H, c, 4-H)

\* Спектры ПМР соединений II, Va,б, IXa,б, XIIa,б, XVI, XVII сняты для растворов в ДМСО-D<sub>6</sub>, XIa, XIV, XV — в CD<sub>3</sub>OD, VI, VII — в CDCl<sub>3</sub>.

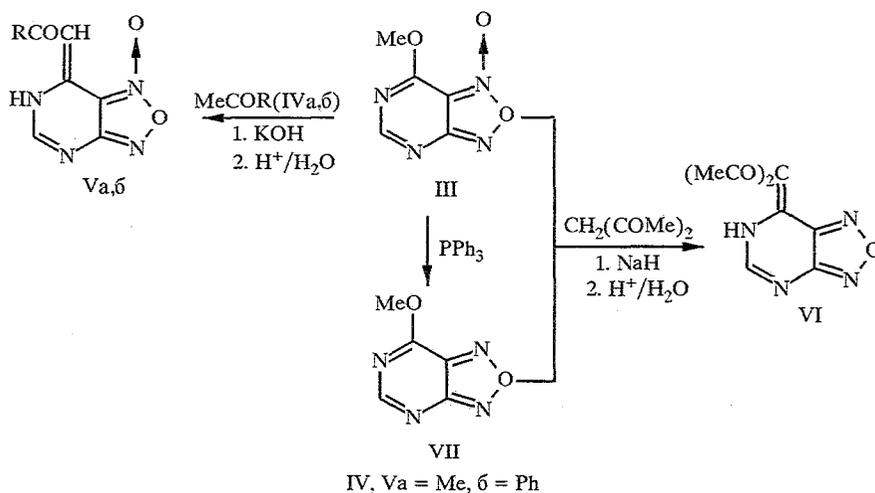
<sup>\*2</sup> Для соединений XIa, XIV и XV полоса при 2700  $\text{см}^{-1}$  принадлежит  $\nu_{(\text{N-H})}$  катиона  $\text{HN}^+\text{Et}_3$ .

<sup>\*3</sup> УФ спектр соли II в ацетоне 472 нм (3,77).

Учитывая, что анионный  $\sigma$ -комплекс I в растворе находится в равновесии с исходным 7-метоксифуроксано [3,4-*d*]пиримидином, можно предположить, что соль II образуется в результате нуклеофильной атаки карбанионом ацетона по замещенному положению пиримидинового цикла. Поэтому в настоящей работе мы изучили взаимодействие 7- и 5-метоксифуроксано [3,4-*d*]пиримидинов, в которых предусмотрены две возможные комбинации замещенного и незамещенного положения пиримидинового цикла с карбанионами, образованными из различных по силе СН-кислот (ацетон, ацетофенон,  $\alpha$ -бромацетофенон, ацетилацетон, димедон и нитроацетон).

Действительно, взаимодействием 7-метоксифуроксано [3,4-*d*]пиримидина (III) с ацетоном (IVa) ( $pK_a$  20,0 [12]) в присутствии эквимолекулярного количества гидроксида калия с последующей нейтрализацией реакционной смеси получен 7-ацетонилиденфуроксано [3,4-*d*]пиримидин (Va), а из соединения III и карбаниона ацетофенона (IVб) ( $pK_a$  ацетофенона 15,8 [12]) — кетон (Vб). Наличие в спектрах ПМР синглетных сигналов метиновых протонов кетонных фрагментов (6,27 и 6,97 м.д., соответственно) позволяет однозначно приписать соединениям Va,б пиримидинилиденную структуру. Об этом свидетельствует также положение полосы поглощения карбонильной группы в ИК спектре (см. табл. 1), указывающее на сопряжение ее со связью C=C пиримидинилиденного фрагмента. Таким образом, приведенные превращения являются первым примером нуклеофильного *ipso*-замещения в активированных ароматических системах при действии карбаниона ацетона (или ацетофенона). Такое направление реакции определяется, очевидно, высокой электронодефицитностью положения 7 пиримидинового цикла в соединении III.

При взаимодействии фуроксанопиримидина III с ацетилацетоном ( $pK_a$  8,9 [12]) в ДМСО в присутствии гидроксида натрия получен 7-диацетилметил-иденфуроксано [3,4-*d*]пиримидин (VI). В этом случае также происходит нуклеофильное замещение метоксигруппы, а присутствие гидроксида натрия приводит к восстановлению фуроксанового цикла (по аналогии с данными [6]).



Строение продукта VI подтверждено спектральными данными (см. табл. 1), результатами элементного анализа (табл. 2), а также независимым синтезом из 7-метоксифуроксано [3,4-*d*]пиримидина (VII).

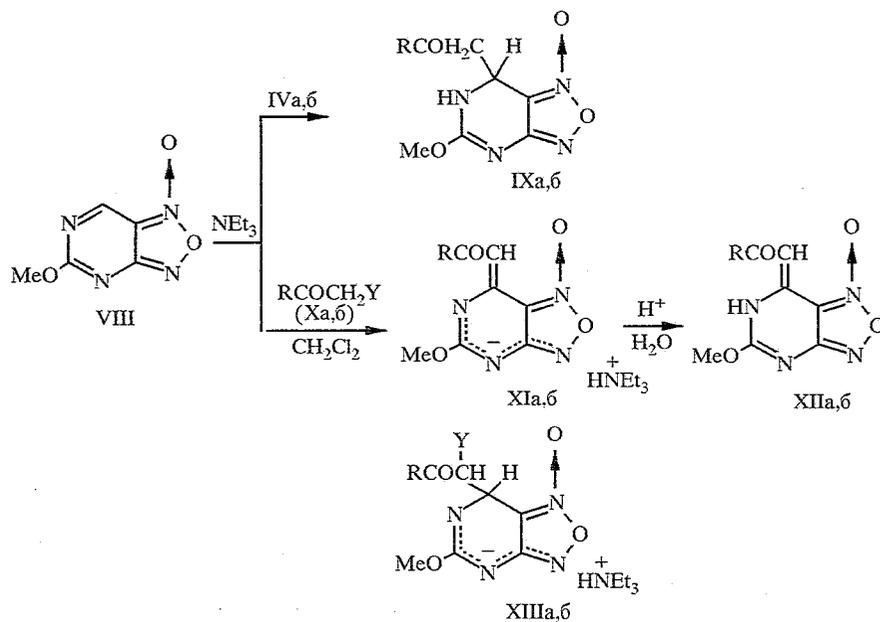
В 5-метоксифуроксано [3,4-*d*]пиримидине (VIII) наиболее электронодефицитным является незамещенное положение цикла. При взаимодействии этого соединения с ацетоном (или ацетофеноном) в присутствии триэтиламина нуклеофильная атака осуществляется по атому C(7) с

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т <sub>пл</sub> , °С*	Выход, %
		С	Н	N		
Va	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	43,4	3,1	29,1	237...238	34
		43,3	3,1	28,9		
Vб	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	56,0	3,0	21,7	205...207	27
		56,2	3,1	21,9		
VI	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	49,3	3,7	25,2	178...180	12*2
		49,1	3,6	25,4		
VII	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	39,5	2,7	36,8	51...52	81
		39,5	2,7	36,6		
IXa	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	42,6	4,4	24,7	184...185	61
		42,5	4,4	24,8		
IXб	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	54,2	4,1	19,4	194...196	57
		54,2	4,2	19,4		
XIIa	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	42,8	3,6	24,8	198...199	73
		42,9	3,6	25,0		
XIIб	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	54,6	3,6	19,4	223...225	59
		54,5	3,5	19,6		
XIV	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	50,5	5,2	18,1	168...170	73
		50,7	5,2	18,2		
XVII	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	44,7	4,5	20,6	172...174	72
		44,8	4,5	20,9		
XVIII	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	49,7	4,0	8,3	78...80	51
		49,7	4,1	8,3		

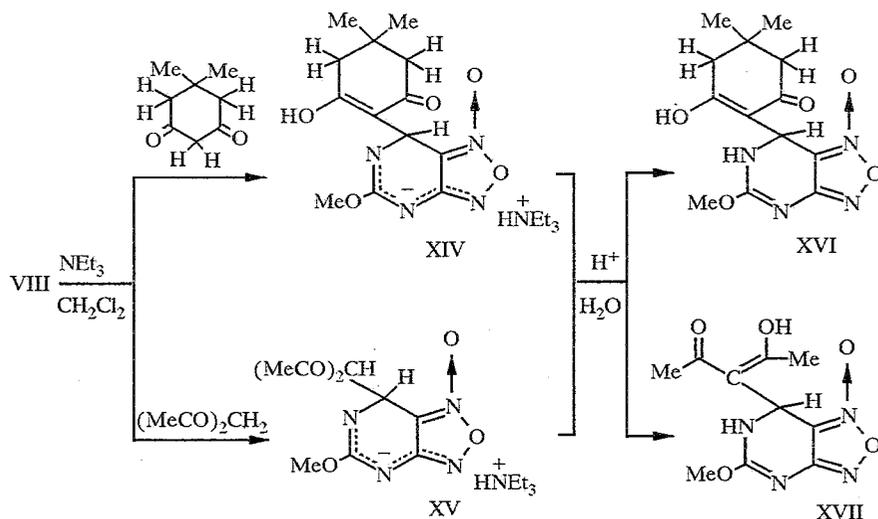
\* После перекристаллизации из этанола; все продукты плавятся с разложением.

\*2 Продукт синтезирован из соединения III.

IX–XIII a R = Me, б R = Ph; XIa Y = NO<sub>2</sub>, б Y = Br

образованием 7-ацетонил-(фенацил)-5-метоксифуроксано [3,4-*d*]-6,7-дигидро-пиримидинов (IX а,б) соответственно. В спектре ПМР ковалентного  $\sigma$ -аддукта IXа метиновый протон проявляется в виде дублета триплетов (в области 5,15...5,09 м. д.), а протоны метиленовой группы, вследствие неэквивалентности, — в виде АВ-части системы АВХ. Это доказывает наличие геминального ацетонильного фрагмента в положении 7 и позволяет приписать соединению IXа 6,7-дигидропиримидиновую структуру. Аналогичные закономерности наблюдаются в спектре ПМР  $\sigma$ -аддукта IXб. При взаимодействии фуроксанопиримидина VIII с карбанионом нитроацетона ( $pK_a$  нитроацетона 5,1 [12]) образуется соль XIа типа соли Циммермана. Подкисление ее водного раствора приводит к 7-ацетонилиден-5-метоксифуроксано [3,4-*d*]пиримидину (XIIа). Эта реакция, благодаря наличию в карбанионе легко уходящей группы, осуществляется, очевидно, по механизму "викариозного нуклеофильного замещения водорода" ( $VN3^H$ ) [13, 14]. Образующийся на первой стадии анионный  $\sigma$ -комплекс (XIIIа) в результате отщепления азотистой кислоты превращается в соль XIа. Аналогично, но без выделения соли XIб, по механизму  $VN3^H$  осуществляется взаимодействие соединения VIII с карбанионом  $\alpha$ -бромацетофенона.

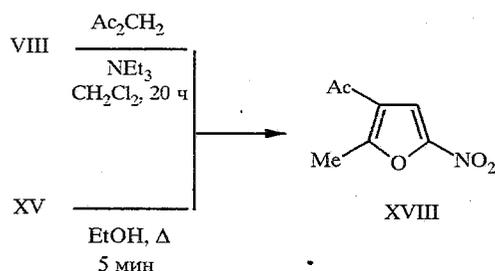
На основании данных спектров ПМР соединения XIIа,б можно приписать пиримидинилиденную структуру. Таким образом, карбанионы нитроацетона и бромацетофенона, образованные из различных по силе СН-кислот, благодаря наличию легко уходящих групп реагируют с фуроксанопиримидином VIII по одному механизму. Для соединений XIIа,б, в отличие от 6,7-дигидропиримидинов IXа,б, характерно поглощение в более длинноволновой области УФ спектра (см. табл. 1), что, очевидно, определяется увеличением цепи  $\pi$ -электронного сопряжения, включающей кетонную компоненту. Карбанион димедона, являющегося СН-кислотой, сравнимой по силе с нитроацетоном ( $pK_a$  димедона 5,21 [12]), образует с соединением VIII в аналогичных условиях устойчивый анионный  $\sigma$ -комплекс XIV типа комплекса Мейзенгеймера.



В случае диацетилметанида выделен анионный  $\sigma$ -комплекс (XV). Нейтрализация водных растворов анионных  $\sigma$ -комплексов XIV и XV приводит к фуроксано [3,4-*d*]-6,7-дигидропиримидинам XVI и XVII соответственно. По данным спектра ПМР ковалентного  $\sigma$ -аддукта XVII, метильные группы его ацетилацетонового фрагмента неравноценны (они имеют вид трехпротонных синглета и дублета 2,38 и 2,33 м. д. соответственно), что свидетельствует об енольной форме указанного

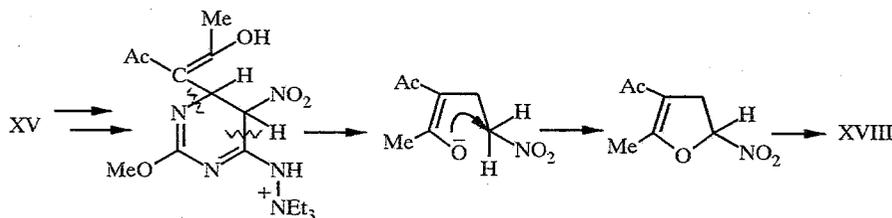
фрагмента. Это согласуется с литературными данными [15] для  $\sigma$ -аддукта 4,6-динитробензофуоксана с ацетилацетоном.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие основные выводы. Фуоксановый цикл в соединениях III и VIII в значительной степени активирует двойную связь N(6)=C(7) азиdienового фрагмента, что приводит к нуклеофильной атаке карбанионами по положению 7. Кроме того, возросшая по сравнению с 5-нитропиримидинами [9 — 11] общая  $\pi$ -дефицитность фуоксанопиримидинового цикла позволяет расширить границы СН-кислот, карбанионы которых способны нуклеофильно атаковать пиримидиновый цикл, и приблизить их нижний предел к значениям рK<sub>a</sub> сопряженных кислот, анионы которых образуют  $\sigma$ -комплексы с 1,3,5-тринитробензолом [16]. Нами показано [17], что фуоксанопиримидин VIII при действии карбанионов метилового и этилового эфиров ацетоуксусной кислоты рециклизуется в соответствующие эфиры 2-метил-5-нитро-3-фуранкарбоновой кислоты. Аналогично, при взаимодействии соединения VIII с ацетилацетоном в хлористом метиле в присутствии пятикратного избытка триэтиламина в течение 20 ч (метод А) образуется 3-ацетил-2-метил-5-нитрофуран (XVIII).



Устойчивый анионный  $\sigma$ -комплекс XV при кипячении в этаноле также рециклизуется в нитрофуран XVIII (метод Б), строение которого подтверждено спектральными характеристиками и данными элементного анализа (см. эксперим. часть и табл. 2).

Рассмотренный тип трансформации фуоксанопиримидинового цикла в производные нитрофурана в литературе не описан. Это позволяет утверждать, что приведенные превращения являются новым типом рециклизации такой гетероциклической системы. Механизм и границы применения реакции требуют дальнейшего изучения, однако на основании установленного строения производных нитрофурана можно предположить следующий механизм их образования:



Не вызывает сомнения тот факт, что на первой стадии реакции карбанион атакует наиболее электродефицитное положение 7 пиримидинового цикла с образованием анионного  $\sigma$ -комплекса XV, который под действием избытка триэтиламина в результате раскрытия фуоксанового цикла трансформируется в неустойчивые 5-нитро-4,5-дигидропиримидины. Разрыв пиримидинового цикла по связям N(3) — C(4) и C(5) — C(6) и последующая циклизация образовавшихся нитроенолов по методу Фейста — Бенари [18, 19] приводят

к 5-нитрофурану XVIII. Кроме того, как следует из приведенной схемы, необходимым условием осуществления рециклизации является присутствие в геминальном центре заместителя или его фрагмента в енольной форме. Об этом свидетельствует тот факт, что ковалентный  $\sigma$ -аддукт IXб, содержащий в геминальном узле кетонный фрагмент, в условиях метода Б не рециклизуется, а в результате ароматизации превращается в 7-фенацилденфуроксано[3,4-*d*]пиримидин XIIб.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WP-200 в растворах  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-D}_6$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$ , внутренний стандарт ТМС. УФ спектры сняты на приборе Specord M-40 (в этаноле). ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord M-80 (в таблетках KBr) (для соединений II, V, IX, XI, XII, XIV — XVII характерно наличие "фуроксановой" полосы поглощения в области  $1600 \dots 1640 \text{ см}^{-1}$ , ср. [6]).

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей хлороформ—метанол, 50:1 (проявление в УФ свете). Продукты VI, VII, IXа,б, XIIб и XVIII очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — хлороформ. Анионный  $\sigma$ -комплекс I, а также фуроксано[3,4-*d*]пиримидины III и VIII получены по методикам, описанным в работе [3]. Спектральные данные для синтезированных соединений приведены в табл. 1, характеристики этих продуктов — в табл. 2.

**7-Метоксифуразано[3,4-*d*]пиримидин (VII).** К раствору 0,3 г (1,78 ммоль) соединения III в 10 мл хлористого метилена добавляют 0,5 г (1,90 ммоль) трифенилфосфина. Через 40 мин реакционную смесь упаривают досуха, из остатка с помощью хроматографии выделяют продукт VII.

**Натриевая соль аниона 7-ацетонилденфуроксано[3,4-*d*]пиримидина (II,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaN}_4\text{O}_3$ ).** Раствор 0,7 г (3,15 ммоль)  $\sigma$ -комплекса I в 30 мл ацетона выдерживают при комнатной температуре 1 ч. Растворитель упаривают досуха под уменьшенным давлением, остаток обрабатывают абсолютным эфиром (3 x 50 мл). Получают красную кристаллическую соль II, которую сушат в вакууме. Выход 0,59 г (84%).

**7-Ацетонилденфуроксано[3,4-*d*]пиримидин (Va).** К раствору 0,3 г (1,78 ммоль) соединения III в 5 мл ацетона добавляют при интенсивном перемешивании 0,1 г (1,78 ммоль) мелкозернистого гидроксида калия. Реакционную смесь перемешивают 1 ч, добавляют еще 0,1 г (1,78 ммоль) гидроксида калия, продолжают перемешивание 45 мин и далее фильтруют. Фильтрат упаривают при уменьшенном давлении, остаток обрабатывают абсолютным эфиром (3 x 50 мл). Полученный красный кристаллический осадок растворяют в 5 мл воды, раствор нейтрализуют 0,6н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , продукт Va экстрагируют хлороформом (500 мл). Экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удаляют в вакууме и остаток кристаллизуют.

**7-Фенацилденфуроксано[3,4-*d*]пиримидин (Vб)** получают аналогично соединению Va из соединения III и ацетофенона.

**7-Диацетилметилденфуразано[3,4-*d*]пиримидин (VI).** К раствору 0,26 мл (2,53 ммоль) ацетил-ацетона в 2 мл ДМСО добавляют порциями 0,06 г (2,50 ммоль) гидрида натрия. Через 2 ч после полного выделения водорода к реакционной массе добавляют по каплям раствор 0,3 г (1,78 ммоль) соединения III в 5 мл ДМСО. Смесь выдерживают при комнатной температуре 20 ч, разбавляют водой (100 мл), нейтрализуют 0,6н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , экстрагируют этилацетатом, экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривают, из остатка с помощью хроматографии выделяют продукт VI.

Соединение VI получают по описанной выше методике также из фуразано-пиримидина VII, выход 80%.

**7-Ацетонил-5-метоксифуроксано[3,4-*d*]-6,7-дигидропиримидин (IXа).** К раствору 0,27 мл (1,94 ммоль) триэтиламина в 5 мл безводного ацетона добавляют 0,1 г (0,59 ммоль) соединения VIII. Через 18 ч реакционную массу упаривают при пониженном давлении, из остатка с помощью хроматографии выделяют продукт IXа.

**7-Бензоилметил-5-метоксифуроксано[3,4-*d*]-6,7-дигидропиримидин (IXб)** получают из фуроксано-пиримидина VIII и ацетофенона по методике, описанной для соединения IXа.

**7-Ацетонилден-5-метоксифуроксано[3,4-*d*]пиримидин (XIIа).** К смеси 0,16 г (0,95 ммоль) соединения VIII и 0,13 г (1,26 ммоль) нитроацетона в 5 мл сухого, свободного от этанола хлористого метилена добавляют 0,43 мл (3,08 ммоль) триэтиламина. Через 30 мин отфильтровывают кристаллический осадок триэтиламонийной соли аниона 7-ацетонилден-5-метоксифу-

роксано[3,4-*d*]пиримидина (XIa). Выход 0,26 г (84%),  $T_{пл}$  175...177°C (разл.). Растворяют 0,16 г (0,49 ммоль) XIa в 5 мл воды и нейтрализуют 0,6н. раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют.

7-Фенацилиден-5-метоксифуросано[3,4-*d*]пиримидин (XIIb). К смеси 0,16 г (0,95 ммоль) соединения VIII и 0,2 г (1,00 ммоль) бромацетофенона в 5 мл сухого, свободного от этанола хлористого метилена добавляют 0,43 мл (3,08 ммоль) триэтиламина. Через 20 ч реакционную массу упаривают досуха, из остатка с помощью хроматографии выделяют продукт XIIb.

Триэтиламмонийная соль аниона 7-(5',5'-диметил-3'-гидроксициклогексан-1'-он-2'-ил)-5-метоксифуросано[3,4-*d*]пиримидина (XIV, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>). Соль XIV получают из соединения VIII и димедона по методике синтеза соли XIa. Выход 85%,  $T_{пл}$  163...165°C (разл.).

Триэтиламмонийная соль аниона 7-диацетилметил-5-метоксифуросано[3,4-*d*]пиримидина (XV, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>). Соль XV получают из соединения VIII и ацетилацетона по методике соли XIa. Выход 78%,  $T_{пл}$  95...97°C (разл.).

7-(5',5'-Диметил-3'-гидроксициклогексан-1'-он-2'-ил)-5-метоксифуросано[3,4-*d*]-6,7-дигидропиримидин (XVI). Продукт XVI получен нейтрализацией водного раствора соли XIV, как описано для соединения XIIa.

7-Диацетилметил-5-метоксифуросано[3,4-*d*]-6,7-дигидропиримидин (XVII) получают нейтрализацией водного раствора соли XVI, как описано для соединения XIIa.

3-Ацетил-2-метил-5-нитрофуран (XVIII). А. К смеси 0,37 г (2,20 ммоль) соединения VIII и 0,37 мл (3,60 ммоль) ацетилацетона в 5 мл сухого, свободного от этанола хлористого метилена добавляют 1,1 мл (7,88 ммоль) триэтиламина. Через 20 ч реакционную массу упаривают досуха при пониженном давлении, из остатка с помощью хроматографии выделяют продукт XVIII. ИК спектр: 1510, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 191,98 (CO); 160,73, (C<sub>8</sub>); 150,08 (C<sub>3</sub>); 123,48 (C<sub>5</sub>); 111,08 (C<sub>4</sub>); 28,94 (COCH<sub>3</sub>); 14,68 (CH<sub>3</sub>).

Б. Раствор 0,24 г (0,65 ммоль) σ-комплекса XV кипятят в 5 мл этанола 5 мин, растворитель удаляют в вакууме, из остатка выделяют продукт XVIII, как описано в методике А. Выход 0,05 г (45%).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишневский С. Г., Пироженко В. В., Ременников Г. Я. // ХГС. 1996. — № 1. — С. 77.
2. Teppant G., Yasoteni C. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1982. — N 1. — P. 60.
3. Ременников Г. Я., Пироженко В. В., Дяченко И. А. // ХГС. — 1992. — № 1. — С. 101.
4. Ger. Offen. 2,703,369 / Binder D. // С. А. — 1977. — Vol. 87. — 152274.
5. Binder D., Noe C. R., Prager B. C., Turnovsky F. // Arzneim.-Forsch. — 1983. — Bd 33. — S. 803.
6. Хмельницький Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. // Химия фуросанов (реакции и применение). — М.: Наука, 1983. — С. 312.
7. Гитис С. С., Каминский А. Я. // Успехи химии — 1978. — Т. 47. — С. 1970.
8. Illuminati G., Stegel F. // Advances in Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky. — Orlando; San Diego; New York; London; Toronto; Montreal; Sydney; Tokyo: Acad. Press, 1983. — P. 305.
9. Черкасов В. М., Ременников Г. Я., Романенко Е. А. // ХГС. — 1978. — № 10. — С. 1389.
10. Черкасов В. М., Ременников Г. Я., Кисиленко А. А., Романенко Е. А. // ХГС. — 1980. — № 2. — С. 239.
11. Ременников Г. Я., Кисиленко А. А., Черкасов В. М. // ХГС. — 1983. — № 10. — С. 1393.
12. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. // СН-Кислоты. — М.: Наука, 1980. — С. 248.
13. Макоша М. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 1298.
14. Makosza M. // Chimia. — 1994. — Vol. 48. — P. 499.
15. Terrier F., Simonnin M. P., Pouet M. J., Strauss M. J. // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 3537.
16. Артамкина Г. А., Егоров М. П., Белецкая И. П., Реутов О. А. // ДАН — 1978. — Т. 242. — С. 846.
17. Ременников Г. Я. // ХГС. — 1997. — № 7. — С. 1001.
18. Feist F. // Ber. — 1902. — Bd 35. — S. 1545.
19. Benary E. // Ber. — 1911. — Bd 44. — S. 493.