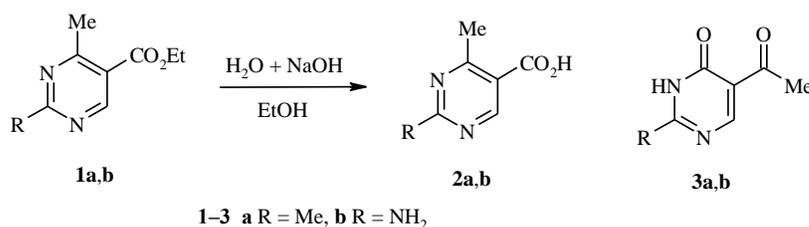


О НАПРАВЛЕНИИ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ ПИРИМИДИН-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: пиримидин-5-карбоновые кислоты, перегруппировка.

Со времени первого сообщения о перегруппировке эфира пиримидин-5-карбоновой кислоты [1] эта реакция многократно описана. Сообщалось, что щелочной гидролиз эфиров пиримидин-5-карбоновых кислот **1** может протекать с образованием тривиальных продуктов (пиримидин-5-карбоновых кислот **2**) [2, 3] или с перегруппировкой, приводящей к ацетил-пиримидинам **3** [4–6].



Кислоты **2** и кетоны **3** образуются в сходных условиях, а температуры плавления и спектральные характеристики кислоты **2a** и кетона **3a**, а также кислоты **2b** и кетона **3b** весьма близки. В работе [2] строение кислот **2a,b** доказано декарбоксилированием их до соответствующих ди-замещенных пиримидинов. В то же время доказательства строения кетонов **3a,b**, приведенные в статьях [4–6], представляются не вполне убедительными.

Мы провели гидролиз эфира **1a** в условиях, описанных обеими группами авторов. При проведении гидролиза в воде (как в работе [2]) мы получили соединение с т. пл. 150–152 °С (154–155 °С [2]), а после проведения гидролиза в этаноле (как в работе [5]) – вещество с т. пл. 148–150 °С (146–148 °С [5]). Эти два соединения оказались идентичными. Они имеют тождественные спектры ЯМР, спектры ЯМР смеси двух препаратов содержат один комплект сигналов. Спектры ЯМР полученного нами вещества близки к описанным в статьях [2, 5]. Согласно данным спектра ЯМР ¹³С, δ, м. д.: 24.7, 26.5, 122.1, 159.3, 167.1, 168.5, 169.9), это соединение является кислотой **2a**, но не кетоном **3a**. Появление сигнала карбонильного атома углерода кетона **3a** следовало ожидать в области 195–210 м. д. Например, в спектре ЯМР ¹³С 5-ацетил-4,6-дихлорпиримидина, синтезированного нами по методике [7], сигнал карбонильного атома углерода находится при 201.7 м. д.

Декарбоксилирование соединения, полученного нами как описано в [2], дало 2,4-диметилпиримидин. Судя по приведенному в статье [5] спектру ЯМР ¹³С (сигнал карбонильного атома углерода ~168 м. д.), авторы этой работы также получили кислоту **2a**, которой ошибочно приписали строение кетона **3a**.

Аналогично был изучен гидролиз эфира **1b**. Была получена только кислота **2b**. Т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹³С, δ, м. д.: 25.1, 112.7, 162.1, 164.6, 167.3, 170.7.

Следовательно, можно утверждать, что перегруппировка эфиров пиримидин-5-карбоновых кислот в основной среде не имеет общего характера и, по крайней мере, в двух изученных нами случаях, не реализуется.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³С записаны на приборе Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО-d₆; внутренние стандарты остаточные сигналы 2.50 (ДМСО-d₅) для ¹H и 39.7 м. д. (ДМСО-d₆) для ¹³С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Bergmann, T. B. Johnson, *Ber.*, **66**, 1492 (1933).
2. P. Schenone, L. Sansebastiano, L. Mosti, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 295 (1990).
3. T. J. Kress, *Heterocycles*, **38**, 1375 (1994).
4. P. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, *ХГС*, 1558 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 1212 (1982)].

5. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, Л. Г. Саакян, ХГС, 294 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 262 (2005)].
6. R. S. Vardanyan, V. J. Hruby, G. G. Danagulyan, A. D. Mkrtychyan, *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 557 (2005).
7. J. Clark, B. Parvizi, R. Colman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1004 (1976).

**С. Ф. Ян, А. Ю. Иванов, Д. В. Дарьин,
П. С. Лобанов, А. А. Потехин**

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: pslob@mail.ru

Поступило 05.10.2007

ХГС. – 2007. – № 11 – С. 1735