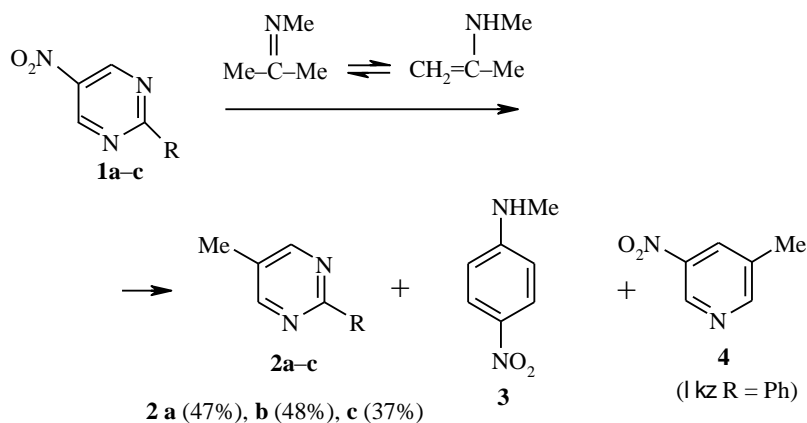


НОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-НИТРОПИРИМИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕНАМИННОЙ ФОРМЫ N-МЕТИЛАЦЕТОНИМИНА

Ключевые слова: 2-амино-, 2-гидрокси-, 2-фенил-5-нитропиримидины, 2-амино-, 2-гидрокси-, 5-метил-2-фенилпиримидины, N-метилацетонимин, нуклеофильные трансформации, [2+4]-циклоприсоединение.

Из многочисленных известных нуклеофильных трансформаций 5-нитропиримидинов в литературе описаны только два примера превращений под действием енаминов. Один из них – трансформация 5-нитропиримидина в соответствующий бициклический 3-нитропиридин под действием енамина циклододеканола [1], другой – превращение 2-фенил-5-нитропиримидина в N-алкил-*n*-нитроанилины (выходы ~30%) и метилнитропиридин (выходы ~4%) при взаимодействии с водно-ацетоновыми растворами алкил- и диалкиламинов (в этом случае можно предположить образование енаминов *in situ*) [2].

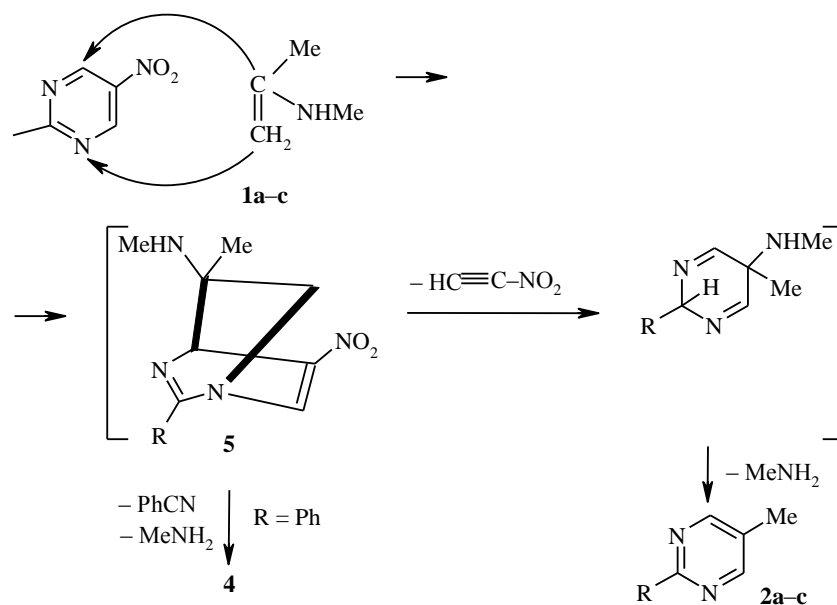
Мы впервые обнаружили новое направление трансформации 2-замещенных 5-нитропиримидинов **1a–c** под действием N-метилацетонимина в ДМФА при ~20 °С, приводящее к образованию 2-замещенных 5-метилпиримидинов **2a–c** в качестве основных продуктов реакции.



1, 2 a R = Ph, b R = NH₂, c R = OH

Так, к раствору 1 ммоль нитропиримидинов **1a–c** (синтезированных по известным методикам [3–5] соответственно) в 5 мл ДМФА добавляют 5 ммоль свежеприготовленного N-метилацетонимина [6] и выдерживают смесь 5 сут при ~20 °С. По окончании реакции соединения **2a–c** выпадают в осадок. Во всех случаях данные масс-спектров, а также идентичность констант ИК и ЯМР ¹H спектров с описанными в [7–9] подтверждают получение 2-замещенных 5-метилпиримидинов **2a–c**.

Мы предлагаем следующую схему образования соединений **2a–c**:



Реакционные смеси анализируют с помощью хроматомасс-спектрометрии (на приборе HP GC 689 Plus/MSD HP 5973N). По данным этих исследований в случае нитропиримидина **1a** образуется смесь соединений **2a**, **3** и **4** в соотношении 5:1:0.1; в случае **1b** возвращается ~50% непрореагировавшего исходного, а соединения **2b** и **3** также образуются в соотношении 5:1. Образующийся во всех случаях, видимо по механизму 4,6-*meta*-связывания, предложенному в работе [2], N-метил-*n*-нитроанилин **3** идентичен описанному в литературе.

По-видимому, большое содержание таутомерной енаминной формы N-метилацетонимина в выбранных нами условиях [6] создает возможность реализации его необычной роли электроноизбыточного диенофила в реакции Дильса–Альдера с обратными электронными требованиями с электронодефицитной азадиеновой системой 5-нитропиримидинов **1a-c**. Последовательное элиминирование из промежуточного бициклического аддукта **5** нитроацетилена (обнаружен при хроматомасс-спектральном исследовании реакционных смесей), а затем метиламина приводит к образованию 2-замещенных 5-метилпиримидинов **2a-c**.

Следует отметить, что только в случае нитропиримидина **1a** ($\text{R} = \text{Ph}$) возможно другое направление распада бициклического интермедиата **5** с элиминированием устойчивого фрагмента бензонитрила (также обнаруженного хроматомасс-спектрометрически), что и приводит к образованию именно в этом случае следовых количеств 3-метил-5-нитропиримидина **4**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. P. Shkil, R. S. Sagitullin, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2075 (1994).
2. С. П. Громов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1102 (1994).
3. Y. Rahamin, J. Sharvit, A. Mandeldaym, M. J. Sprecher, *J. Org. Chem.*, **32**, 3856 (1967).
4. W. J. Hale, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 87 (1911).
5. O. R. Roblin Jr., S. P. Winnek, J. P. S. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 567 (1942).
6. М. А. Юровская, А. З. Афанасьев, Э. М. Гизатуллина, В. А. Чертков, Ю. Г. Бундель,

- XГС, 1625 (1987).
7. M. Robba, R. Moreau, *Bull. Soc. chim. France*, 1648 (1960).
 8. Р. Н. Попова, Т. А. Протопопова, *ЖВХО*, **18**, 599 (1973).
 9. R. Wightman, R. Holly, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 1381 (1973).

М. А. Юровская, Я. А. Иваненков, А. В. Старкова

*Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: yumar@org.chem.msu.su*

Поступило в редакцию 05.06.2002

XГС. – 2002. – № 9. – С. 1298
