

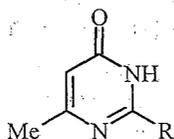
А. Ю. Иванов, В. П. Цыренов, Н. Г. Антонов, П. С. Лобанов,
А. А. Потехин

N-АМИНИРОВАНИЕ 4-ПИРИМИДОНОВ МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНИЛГИДРОКСИЛАМИНОМ

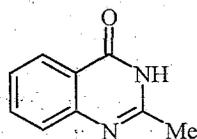
При аминировании анионов 6-метил-4-пиримидонов и 2-метил-4-хиназо-
лона мезитиленсульфонилгидроксиламином образуются исключительно
3-аминопроизводные.

Ключевые слова: пиримидоны, хиназолон, N-аминирование.

Прямое N-аминирование азотистых гетероциклов является удобным
методом получения гетероциклических систем, содержащих аминогруппу
при анулярном атоме азота. Вместе с тем регионаправленность аминиро-
вания азотистых гетероциклов двумя неэквивалентными атомами азота
изучена сравнительно мало.



1a,b

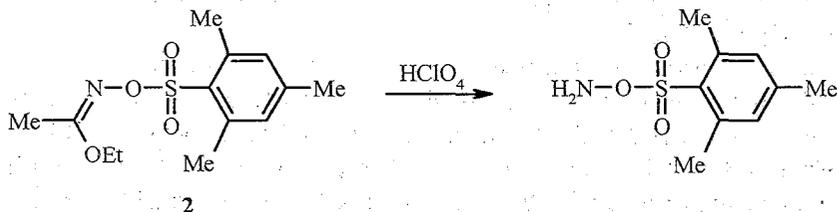


1c

1 a R = Me; b R = Ph

Нами было исследовано аминирование пиримидонов **1a,b** и хиназолона
1c мезитиленсульфонилгидроксиламином (МСГА) [1].

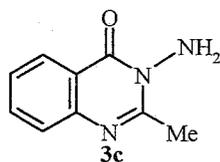
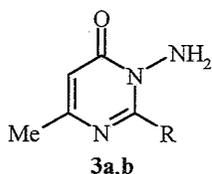
По данным [2], МСГА взрывоопасен в сухом виде, поэтому необхо-
димое для аминирования количество МСГА синтезировали из соединения
2 непосредственно перед введением в реакцию и в чистом виде не
выделяли.



2

Соединения **1a–c** аминировали в виде натриевых солей в метаноле при
комнатной температуре, используя двукратный избыток МСГА.

Во всех случаях были с высоким выходом получены единственные
продукты аминирования **3a–c**.



3 a R = Me; b R = Ph

Аминохиназолон **3c** был идентичен известному 3-амино-2-метил-3,4-дигидро-4-хиназолону, полученному по методике [3] из N-ацетилантрахиновой кислоты и гидразина.

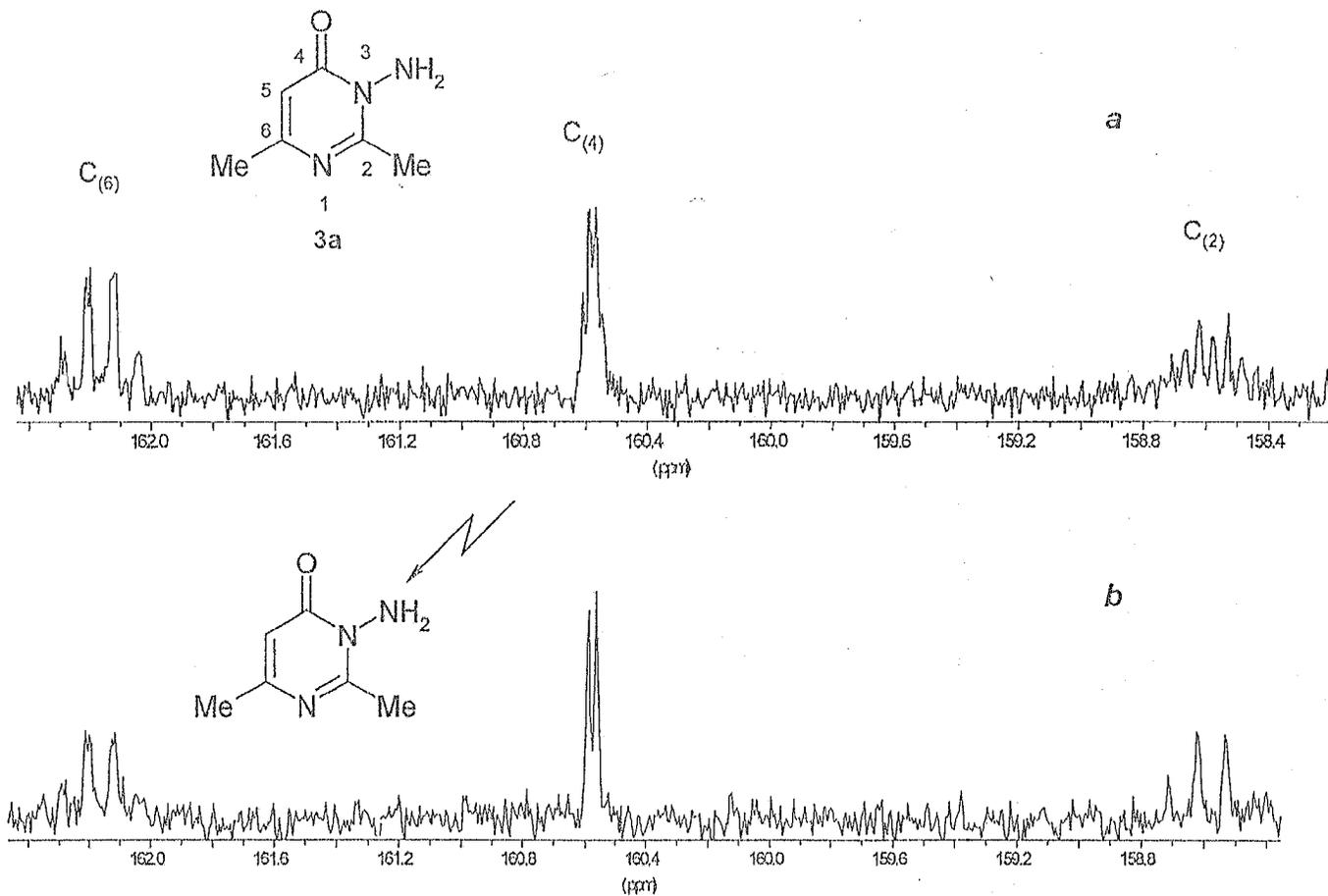
Для доказательства строения аминопиримидонов **3a,b** были использованы спектры ЯМР ^{13}C , полученные без подавления спин-спинового взаимодействия (ССВ) с протонами, а также спектры ЯМР ^{13}C с селективной развязкой от протонов (рисунок). В слабopольной области спектра ЯМР ^{13}C аминопиримидона **3a** находятся сигналы атомов $\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(2)}$. Сигнал атома $\text{C}_{(6)}$ (162.2 м. д.) в спектре, снятом без развязки от протонов (рисунок), расщеплен за счет ССВ с протонами группы $\text{C}_6\text{-CH}_3$ (6.0 Гц) и протоном $\text{C}_{(5)\text{-H}}$ (1.0 Гц). Сигнал атома $\text{C}_{(4)}$ (160.6 м. д.) представляет собой мультиплет за счет взаимодействия с протонами группы NH_2 (1.5 Гц) и протоном $\text{C}_{(5)\text{-H}}$ (2.0 Гц). Сигнал атома $\text{C}_{(2)}$ (158.6 м. д.) представляет собой мультиплет за счет взаимодействия с протонами групп NH_2 (3 Гц) и $\text{C}_{(2)\text{-CH}_3}$ (6.5 Гц).

Отнесение сигналов в спектре и положение аминогруппы подтверждается спектром ЯМР ^{13}C , снятым с селективным подавлением ССВ с протонами группы NH_2 (рисунок). В этом спектре форма сигнала $\text{C}_{(6)}$ не изменилась, а вид сигналов атомов $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ существенно упростился. Сигнал атома $\text{C}_{(4)}$ представляет собой дублет за счет только ССВ с протоном $\text{C}_{(5)\text{-H}}$, а сигнал атома $\text{C}_{(2)}$ представляет собой правильный квартет за счет только ССВ с протонами группы $\text{C}_{(2)\text{-CH}_3}$. Эти факты указывают на то, что аминогруппа находится вблизи атомов $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ и удалена от атома $\text{C}_{(6)}$, т. е. находится при атоме $\text{N}_{(3)}$.

Аналогично выглядят спектры ЯМР ^{13}C аминопиримидона **3b**. Сигнал атома $\text{C}_{(6)}$ (162.6 м. д.) в спектре, снятом без развязки от протонов, представляет собой мультиплет за счет ССВ с протонами группы $\text{C}_{(6)\text{-CH}_3}$ (6 Гц) и протоном $\text{C}_{(5)\text{-H}}$ (1 Гц). Сигнал атома $\text{C}_{(4)}$ (161.6 м. д.) представляет собой мультиплет за счет взаимодействия с протонами группы NH_2 (1.5 Гц) и протоном $\text{C}_{(5)\text{-H}}$ (2 Гц). Сигнал атома $\text{C}_{(2)}$ (158.7 м. д.) представляет собой сложный мультиплет за счет взаимодействия с протонами групп NH_2 и $\text{C}_{(2)\text{-C}_6\text{H}_5}$.

В спектре ЯМР ^{13}C , снятом с селективным подавлением ССВ с протонами группы NH_2 , форма сигнала $\text{C}_{(6)}$ не изменилась, а вид сигналов атомов $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ упростился. Сигнал атома $\text{C}_{(4)}$ представляет собой дублет за счет только ССВ с протоном $\text{C}_{(5)\text{-H}}$, а сигнал атома $\text{C}_{(2)}$ представляет собой мультиплет за счет только ССВ с протонами группы $\text{C}_{(2)\text{-C}_6\text{H}_5}$. Это указывает на то, что аминогруппа находится вблизи атомов $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ и удалена от атома $\text{C}_{(6)}$, т. е. находится при атоме $\text{N}_{(3)}$.

Таким образом, нами установлено, что при аминировании всех трех изученных соединений, реакция направляется по атому азота, соседнему с карбонильной группой.



Спектр ЯМР ^{13}C аминопиримидона 3a: *a* – без развязки от протонов; *b* – с селективным подавлением ССВ с протонами группы NH_2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР получены на приборе Bruker DPX-300 (300 МГц). Растворитель ДМСО- d_6 .

3-Амино-2,6-диметил-4-пиримидон (3a). К раствору 1.0 г (8 ммоль) пиримидона **1a** в 8 мл метанола добавляют 8 ммоль метилата натрия в 2.1 мл метанола и МСГА, полученный из 2,8 г (10 ммоль) соединения **2**. На следующий день добавляют в раствор еще такое же количество метилата натрия в метаноле и МСГА. Через 2 дня растворитель отгоняют, а остаток обрабатывают хлороформом. Отфильтровывают осадок мезитиленсульфоната натрия, фильтрат упаривают в вакууме. Твердый остаток промывают эфиром и получают 0.9 г (6.5 ммоль, 80%) 3-аминопиримидона **3a**. Т. пл. 134 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.16 (3H, с, CH_3); 2.46 (3H, с, CH_3); 5.86 (2H, с, NH_2); 6.21 (1H, с, 5-H). Найдено, %: С 51.79; Н 6.46; N 30.31. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 51.79; Н 6.52; N 30.20.

3-Амино-6-метил-2-фенил-4-пиримидон (3b) получают аналогично соединению **3a**. Выход 84%. Т. пл. 143 °С (MeOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.22 (3H, с, CH_3); 5.73 (2H, с, NH_2); 6.38 (1H, с, 5-H); 7.3–7.9 (5H, м, Ph). Найдено, %: С 65.63; Н 5.69; N 20.63. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 65.66; Н 5.51; N 20.88.

3-Амино-2-метил-3,4-дигидро-4-хиназолон (3c) получают аналогично соединению **3a**. Выход 78%. Т. пл. 146 °С (Т. пл. 148 °С [3]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, *Synthesis*, 1 (1977).
2. R. Y. Ning, N. J. Nutley, *Chem. Eng. New.*, Dec. 17, 36 (1973).
3. R. S. Atkinson, M. J. Grimhire, B. J. Kelly, *Tetrahedron*, **45**, 2875 (1989).

Санкт-Петербургский государственный
университет,
Санкт-Петербург 198904, Россия
e-mail: psl@pisem.net

Поступило в редакцию 12.03.2001