

В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ  
ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ

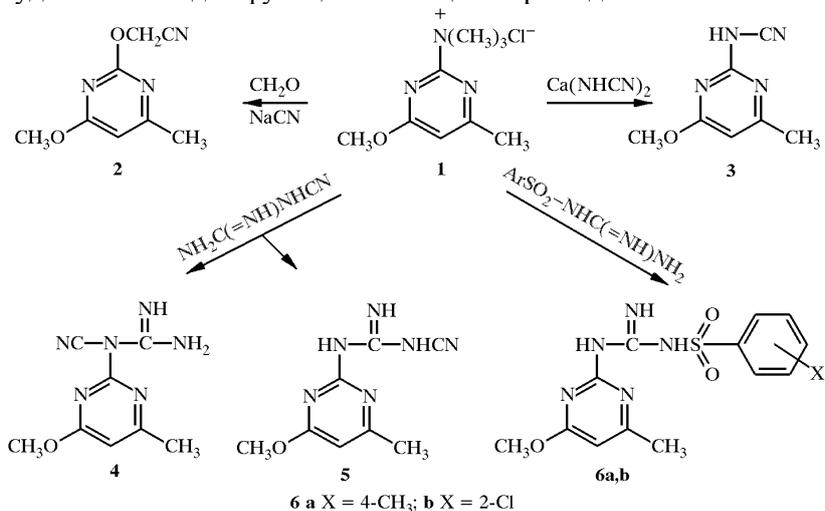
9\*. РЕАКЦИЯ ХЛОРИДА (4-МЕТИЛ-6-МЕТОКСИПИРИМИДИНИЛ-2)-  
ТРИМЕТИЛАММОНИЯ С О- И N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Реакции хлорида (4-метил-6-метоксипиримидинил-2)триметиламмония со смесью формальдегида и цианистого натрия, цианмида натрия и производными гуанидина в присутствии щелочи приводят к образованию 2-замещенных пиримидинов.

**Ключевые слова:** арилсульфогуанидин, O-, N-нуклеофилы, цианаминопиримидин, цианогуанидин, цианметилпиримидин.

При действии этиленхлоргидрина на хлориды пиримидинилтриметиламмония в присутствии щелочи образуются хлорэтоксипиримидины [2]. Гладкое образование этих соединений обусловлено, в первую очередь, осуществлением реакции при низкой температуре, что обеспечивает стабильность чувствительных к щелочи исходных веществ и их взаимодействие в желаемом направлении.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия солей указанного типа с другими O- и N-нуклеофилами, что привело бы к разработке удобных методов функционализации пиримидина.



Хлорид (4-метил-6-метоксипиримидинил-2)триметиламмония (1) под действием цианметилирующей смеси превращается в цианометоксипиримидин 2, а с цианамидом натрия – в цианаминопиримидин 3. Реакции хлорида 1 с замещенными гуанидинами носят в основном региоселективный характер. Так, цианогуанидин реагирует преимущественно по группе NH цианаминного фрагмента; при этом соединение 5 с альтернативным

\* Сообщение 8 см. [1].

строением образуется с выходом 12%. Арилсульфогуанидин, несмотря на наличие амидной функции, ведет себя как амин. В результате образуются симметричные пиримидиниларилсульфогуанидины **6a, b**.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений записаны на приборе UR-20 (в вазелиновом масле), спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – на спектрометре Mercury-300 в ацетоне- $d_6$  и ДМСО- $d_6$ .

**2-Цианметокси-4-метил-6-метоксипиримидин (2).** К цианометилирующей смеси, полученной из 0.54 г (0.011 моль) цианистого натрия и 1.0 мл (0.011 моль) 36% формалина, при 0 °С порциями добавляют 2.2 г (0.01 моль) соединения **1** [3]. Смесь перемешивают 30 мин, при 0 °С, затем 1 ч при 15–20 °С. Приливают 8 мл ледяной воды и отфильтровывают соединение **2**. Выход 1.5 г (83%), т. пл. 65–67 °С.  $R_f$  0.42 (ацетон–гексан, 1 : 1). ИК спектр: 2260 (C≡N), 1585, 1560, 1505 (C=N, C=C), 1165, 1120  $\text{cm}^{-1}$  (C–O–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ): 2.2 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.8 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.45 (2H, т,  $\text{OCH}_2$ ); 6.2 м. д. (1H, с, CH). Найдено, %: C 53.79; H 5.27; N 23.64.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 53.63; H 5.03; N 23.46.

**2-Цианамино-4-метил-6-метоксипиримидин (3).** Суспензию 3.7 г (0.046 моль) технического цианамида кальция (55% основного вещества) в 20 мл воды перемешивают 3 ч при 30–35 °С, фильтруют. К фильтрату (кислая кальциевая соль цианамида) при 5–10 °С порциями добавляют 2.2 г (0.01 моль) соединения **1**. Реакционную смесь выдерживают 24 ч при 15–20 °С, фильтруют от мути и фильтрат подкисляют HCl до pH 4. Отфильтровывают соединение **3**, промывают 5 мл воды. Получают 1.1 г (67%), т. пл. 246–248 °С (разл.). ИК спектр: 2250 (C≡N); 1560, 1545, 1510 (C=N, C=C); 1180, 1115 (C–O–C); 3200–3350  $\text{cm}^{-1}$  (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 2.2 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.8 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.9 (1H, с, CH); 11.1 м. д. (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 51.40; H 5.04; N 34.41.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 51.22; H 4.88; N 34.15.

**N-Циано-N-4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)гуанидины (4, 5).** К суспензии 0.44 г (0.01 моль) NaOH и 0.84 г (0.01 моль) диициандиамида в 15 мл ацетона после 15 мин перемешивания при 0 °С порциями добавляют 2.2 г (0.01 моль) соединения **1**. Смесь перемешивают 2–14 ч при 20 °С до прекращения выделения амина, фильтруют. Фильтр обрабатывают 5 мл воды, осадок отфильтровывают, получают 1.5 г (72%) соединения **4**, т. пл. 233–235 °С. ИК спектр: 1590, 1545 (C=N, C=C); 1625 (C=NH); 2180 (C≡N); 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 2.2 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.85 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.8 (1H, с, CH); 6.6 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ); 11.3 м. д. (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 46.91; H 5.12; N 41.00.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$ . Вычислено, %: C 46.60; H 4.85; N 40.78. Ацетоновый фильтрат упаривают, остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают и получают 0.25 г (12%) соединения **5**, т. пл. 214–216 °С.

**N-Арилсульфонил-N'-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)гуанидины (6a, b).** Соединение **6a** (X = 4- $\text{CH}_3$ ). К суспензии 0.44 г (0.01 моль) NaOH и 2.1 г (0.01 моль) *n*-толуолсульфогуанидина в 15 мл ацетона при 0 °С порциями добавляют 2.2 г (0.01 моль) соединения **1**. Смесь перемешивают 48 ч при 20 °С до прекращения выделения амина, фильтруют. Фильтрат упаривают, остаток обрабатывают 5 мл воды и отфильтровывают соединение **6a**. Выход 2.6 г (78%). Т. пл. 168–169 °С (разл.). ИК спектр: 1180–1140 (S=O); 1550, 1600 (C=N, C=C); 1620 (C=NH); 3200, 3400  $\text{cm}^{-1}$  (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 2.25 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 3.80 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.82 (1H, с, CH); 6.8 (1H, ш. с, =NH); 7.28–7.8 (4H, м, Ar); 9.3 м. д. (2H, ш. с, 2NH). Найдено, %: N 21.12; S 9.33.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: N 20.90; S 9.55.

Аналогично получают соединение **6b** (X = 2-Cl) с выходом 79%, т. пл. 177–179 °С (разл.). ИК спектр: 1550, 1590 (C=N, C=C); 1625 (C=NH); 3200, 3380  $\text{cm}^{-1}$  (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 2.2 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.8 (1H, с, CH); 6.8 (1H, ш. с, =NH); 7.35–7.85 (4H, м, Ar); 9.25 м. д. (2H, ш. с, 2NH). Найдено, %: Cl 9.68; N 19.92; S 9.34.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: Cl 9.99; N 19.69; S 9.00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Довлатян, М. Г. Оганисян, *ХТС*, 1518 (2000).
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, Э. А. Казарян, *ХТС*, 237 (1996).
3. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, *ХТС*, 262 (1977).

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван 375009

Поступило в редакцию 22.01.99  
После переработки 25.08.99