



ДМФА при 70...80 °С и с выходом 78 % получен 2-(N-циан-N-карбэтоксиметиламино)-4,6-диметилпиримидин (II). Для превращения эфира II в свободную кислоту была предпринята попытка его гидролиза КОН в спирте при 20 °С. Однако при этом вместо ожидаемой калиевой соли производного N-пиримидинилглицина получен 2-(3-калий-2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (III).

Такой результат можно, по-видимому, объяснить образованием промежуточного производного мочевины, которое элиминирует этанол и циклизуется в соединение III. При взаимодействии последнего с диметилсульфатом или метилоацетатом получены 3-метил- (IV) или 3-карбметоксиметил-(2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (V) соответственно. Соединение II в результате аммонолиза, происходящего при его продолжительном выдерживании в 25% растворе NH₄OH при 20 °С, почти полностью превращается в 2-(2-имино-4-оксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (VI). В ИК спектре соединения VI отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы NH₂, что свидетельствует о практически полном смещении имин-аминного таутомерного равновесия в сторону иминной формы. В аналогичных условиях соединение II легко подвергается и гидразинолизу, что приводит к образованию 2-(2-амино-2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидина (VIII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле или в таблетках КВг. Спектры ПМР сняты на приборе Varian T-60 (60 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на спектрометре МХ-1303 методом прямого ввода образца в источник, энергия ионизирующих электронов 50 эВ. ТСХ выполнена на пластинках Silufoi UV-254.

Данные элементных анализов синтезированных соединений на С, Н, N соответствуют расчетным.

2-(N-Циано-N-карбэтоксиметил)амино-4,6-диметилпиримидин (II, C₁₁H₁₄N₄O₂). К 1,86 г (0,01 моль) соединения I в 3 мл ДМФА при перемешивании прибавляют по каплям раствор 2,14 г (0,01 моль) этилового эфира йодусной кислоты в 10 мл ДМФА. Смесь выдерживают при 70...80 °С в течение 6 ч, затем отгоняют ДМФА в вакууме при 70...80 °С (80 мм рт. ст.). Остаток

обрабатывают 20 мл воды и отфильтровывают соединение II. Выход 1,8 г (78%). $T_{пл}$ 107...108 °С. R_f 0,45 (гептан—ацетон, 1 : 2). ИК спектр: 1730 (C=O), 2210 $см^{-1}$ (C≡N). Найдено: M^+ 234.

2-(3-Калий-2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (III, $C_9H_9KN_4O_2$). К раствору 0,7 г (0,01 моль) 84% KOH в 20 мл этанола прибавляют 2,34 г (0,01 моль) соединения II и смесь перемешивают при 20 °С 6 ч. Выпавший осадок продукта III отфильтровывают. Выход 1,76 г (73%). $T_{пл} > 270$ °С. Спектр ПМР (D_2O): 2,42 (6H, с, 2CH₃), 4,42 (2H, с, CH₂), 6,95 м. д. (1H, с, CH).

2-(3-Метил-2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (IV, $C_{10}H_{12}N_4O_2$). К суспензии 2,44 г (0,01 моль) соединения III в 20 мл ацетона при -5...0 °С и перемешивании добавляют по каплям 1 мл (0,01 моль) диметилсульфата. Смесь выдерживают 3 ч при 45...50 °С, отгоняют ацетон, к остатку приливают 10 мл воды и отфильтровывают соединение IV. Выход 1,2 г (59%). $T_{пл}$ 54...55 °С. R_f 0,52 (октан—ацетон, 1 : 2,5). Спектр ПМР (ацетон- D_6): 2,40 (6H, с, 2CH₃), 3,77 (3H, с, NCH₃), 4,70 (2H, с, CH₂), 6,95 м. д. (1H, с, CH).

2-(3-Карбметоксиметил-2,4-диоксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (V, $C_{12}H_{14}N_4O_4$). Смесь 1,18 г (0,01 ммоль) метилхлорацетата и 1,5 г (0,01 моль) йодистого натрия в 10 мл ДМФА выдерживают 24 ч при 20 °С. Далее реакционную смесь фильтруют и фильтрат (раствор метилйодацетата) прибавляют по каплям к суспензии 2,44 г (0,01 моль) соединения III в 10 мл ДМФА. Смесь выдерживают 4 ч при 70...80 °С, отгоняют ДМФА (80 мм рт. ст.), остаток обрабатывают 5 мл воды и отфильтровывают соединение V. Выход 1,6 г (67%). $T_{пл}$ 58...60 °С. R_f 0,47 (гептан—этилацетат, 4 : 2). ИК спектр: 1560, 1605 (C=C, C=N), 1700 (C=O цикл), 1760 $см^{-1}$ (C=O). Найдено: M^+ 248.

2-(2-Имино-4-оксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (VI, $C_9H_{11}N_5O$). Смесь 2,34 г (0,01 моль) соединения II и 8...10 мл 20% NH_4OH перемешивают 24 ч при 20 °С. Прибавляют 10 мл воды и отфильтровывают соединение VI. Выход 2,0 г (90%). $T_{пл} > 270$ °С. ИК спектр: 1550, 1600 (C=C, C=N), 1660 (C=NH), 1700 (C=O), 3300 $см^{-1}$ (NH). Спектр ПМР ($CDCl_3 + CD_3OD$): 2,40 (6H, с, 2CH₃), 4,40 (2H, с, CH₂), 6,77 м. д. (1H, с, CH).

2-(3-Амино-2-имино-4-оксоимидазолидинил-1)-4,6-диметилпиримидин (VII, $C_9H_{12}N_6O$). К раствору 2,34 г (0,01 моль) соединения II в 151 мл воды при -5...0 °С прибавляют по каплям 3,4 мл 55% гидразингидрата. Смесь выдерживают 5 ч при 20 °С и отфильтровывают осадок соединения VII. Выход 2,1 г (91%). $T_{пл} > 270$ °С. R_f 0,40 (гексан—ацетон, 1 : 1). Найдено: M^+ 220. ИК спектр: 1560, 1605 (C=C, C=N), 1690 (C=O цикл), 3375 $см^{-1}$ (NH₂). Спектр ПМР ($CDCl_3 + CD_3OD$): 2,42 (6H, с, 2CH₃), 4,43 (2H, с, CH₂), 6,75 м. д. (1H, с, CH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown D. J. The Pyrimidines. — New York; London, 1962.
2. Birtwell S. // J. Chem. Soc. — 1953. — P. 1725.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1980. — № 4. — С. 311.
4. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1982. — № 12. — С. 799.
5. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. М. // Арм. хим. журн. — 1982. — № 5. — С. 322.
6. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. М., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1984. — № 6. — С. 817.
7. Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1990. — № 11. — С. 710.
8. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. В., Акопян А. М. // ХГС. — 1993. — № 6. — С. 818.
9. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. М., Амазаспян Г. С. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1114.
10. Ritthausen H. // Ber. — 1896. — Bd 29. — S. 2108.