

В. В. Довлатян, М. Г. Оганисян

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ

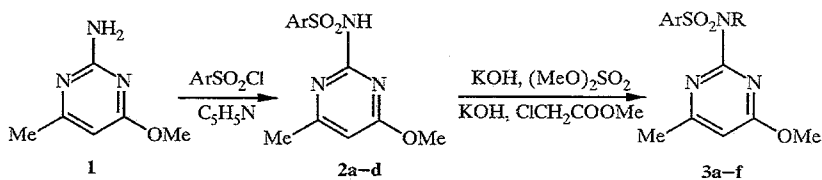
### 8\*. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АРИЛСУЛЬФАМИДО-4-МЕТОКСИ-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

Действием арилсульфохлоридов на 2-амино-4-метокси-6-метилпиримидин в пиридине получены 2-арилсульфамидо-4-метокси-6-метилпиримидины, которые алкилируются по амидному фрагменту, а под действием гидразингидрата происходит нуклеофильное замещение метоксигруппы. Полученные при этом гидразинопиримидины переведены в азидопиримидины и N-пиримидинилдитиокарбазинаты. Калиевая соль дитиокарбазината 2-*n*-толуолсульфамидо-4-метокси-6-метилпиримидина с диметилсульфатом дает S-метилпроизводное, а с хлорацетонитрилом — триазолидиниламинопиримидин. Хлорирование N-хлорсукцинимидом приводит к образованию исключительно 5-хлорпиримидинов.

**Ключевые слова:** азидопиримидины, 2-арилсульфамидопиримидины, дитиокарбазинаты, S-метилпроизводные, S-цианометилпроизводные.

Функционально замещенные пиримидины, используемые при производстве лекарственных средств и пестицидов, могут служить синтонами для получения новых физиологически активных веществ. В этой связи определенный интерес представляют 2-арилсульфамидо-4-метокси-6-метилпиримидины **2a-d**, превращения которых описаны в настоящей работе.

Соединения **2a-d**, синтезированные взаимодействием 2-амино-4-метокси-6-метилпиримидина (**1**) с арилсульфохлоридами в пиридине и являющиеся NH-кислотами, со щелочью образуют соли, которые легко подвергаются N-алкилированию.

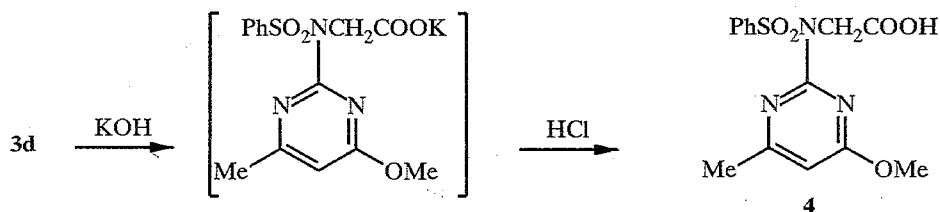


**2a** Ar = Ph; **2b** Ar = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2c** Ar = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2d** Ar = *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **3a** Ar = Ph, R = Me;  
**3b** Ar = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Me; **3c** Ar = *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Me; **3d** Ar = Ph, R = CH<sub>2</sub>COOMe;  
**3e** Ar = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>2</sub>COOMe; **3f** Ar = *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>2</sub>COOMe

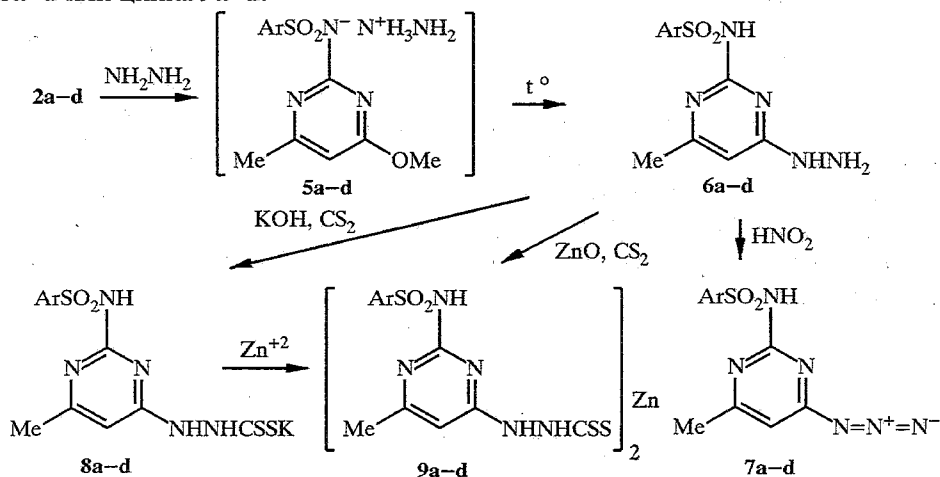
\* Сообщение 7 см. [1].

Соединения **2a-d**, **3a-f** весьма стабильны в среде водной или спиртовой щелочи даже при нагревании, что, по-видимому, объясняется стерическими факторами, обусловленными наличием объемной арилсульфонильной группы, создающей пространственные затруднения и препятствующей по этой причине разрыву связи S—N. Аналогичные N-алкил-N-ацетиламидопиримидины чрезвычайно легко деацетилируются даже в разбавленной водной щелочи при комнатной температуре с образованием в N-алкилпроизводных [2].

Под действием щелочи в соединении **3d**, как и следовало ожидать, гидролизуется сложноэфирная группа, образуется водорастворимая соль, которая при подкислении переходит в свободную кислоту:

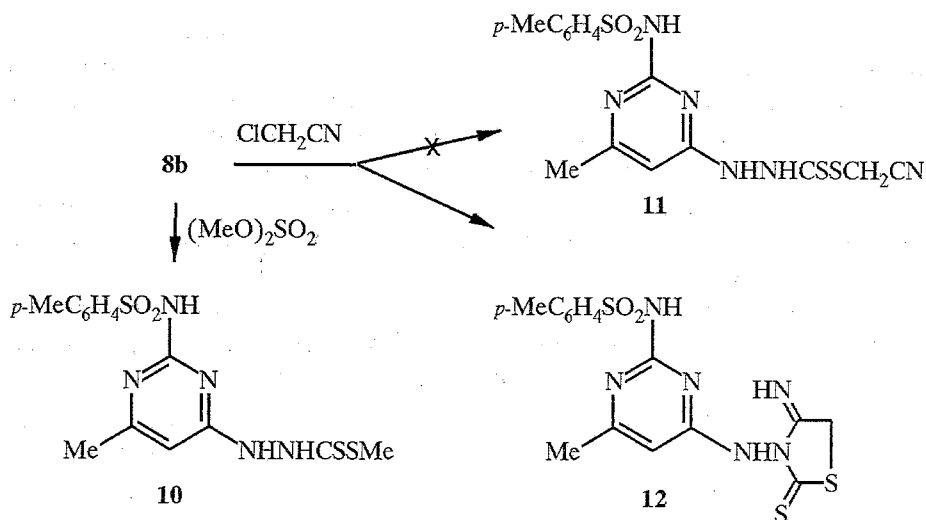


В качестве деацелирующего средства для амидов и имидов иногда применяют гидразингидрат [3–5], однако при действии гидразина на соединения **2a-d** получены соли гидразиния **5a-d**, которые при нагревании превращаются в продукты нуклеофильного замещения гидразином метоксигруппы. Полученные таким образом 4-гидразинопиримидины **6a-d** под действием азотистой кислоты образуют соответствующие азидопиримидины **7a-d**, а под действием смеси сероуглерода и едкого кали или оксида цинка — N-пиримидинилдитиокарбазинаты калия **8a-d** или цинка **9a-d**.

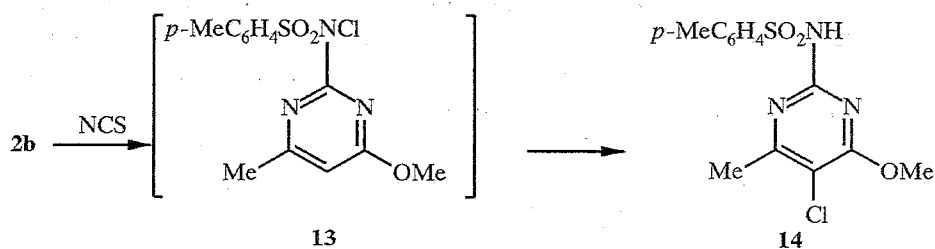


5–9 a Ar = Ph, b Ar = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, c Ar = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, d Ar = *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

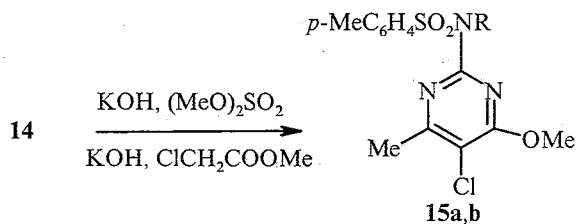
Соединение **8b** под действием диметилсульфата образует S-метилдитиокарбазинат **10**, а с хлорацетонитрилом — вместо S-цианометилпроизводного **11** образуется продукт его внутримолекулярной гетероциклизации — тиазолидиниламинопиримидин **12**.



Учитывая, что некоторые галогенпиримидины (бромацил, тербацил, кастрикс и др.) являются высокоактивными пестицидами [6, 7], представляло определенный интерес получить продукты хлорирования соединений **2b**, **3b,e**. Применение для этой цели N-хлорсукцинимид, как и следовало ожидать, обеспечивает высокую региоселективность хлорирования и образование исключительно 5-хлорпроизводных **14** [8]:



Предположение, что хлорирование соединений **2b** проходит через промежуточный хлорсульфамидопиримидин **13**, основано на том, что соединения **3b,e**, образование хлорамидов типа **13** из которых невозможно, в этих условиях не подвергаются хлорированию. Поэтому хлорпроизводные **15a,b** из N-алкилированных соединений **3b,e** получают реализацией альтернативного подхода к их синтезу — N-алкилированием соединений **14**:



## Характеристики соединений 3а-г, 15а,б

Соединение	Аг	R	R'	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. (CDCl <sub>3</sub> )	Т. пл., °C	Выход, %
					C	H	N	S	Cl			
3а	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	<u>53.17</u> 53.23	<u>5.22</u> 5.15	<u>14.48</u> 14.32	<u>11.05</u> 10.93	—	2.20 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.62 (3H, c, NCH <sub>3</sub> ); 3.62 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6.03 (1H, c, CH); 7.25–8.06 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	114–116	85
3б	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	<u>54.66</u> 54.70	<u>5.70</u> 5.57	<u>13.54</u> 13.67	<u>10.36</u> 10.43	—	2.20 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2.36 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.56 (3H, c, NCH <sub>3</sub> ); 3.62 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 6.10 (1H, c, CH); 7.23–8.23 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	89–91	68
3с	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Cl	<u>47.65</u> 47.63	<u>4.43</u> 4.30	<u>12.62</u> 12.82	<u>10.08</u> 9.78	<u>10.75</u> 10.82	2.41 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.60 (6H, c, NCH <sub>3</sub> и OCH <sub>3</sub> ); 5.90 (1H, c, CH); 7.22–8.53 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	133–135	53
3д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub>	<u>51.26</u> 51.27	<u>5.04</u> 4.88	<u>12.25</u> 11.96	<u>9.07</u> 9.13	—	2.2 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.6 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.73 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 4.96 (2H, c, NCH <sub>2</sub> ); 6.06 (1H, c, CH); 7.20–8.33 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	99–101	80
3е	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub>	<u>52.73</u> 52.59	<u>5.27</u> 5.24	<u>11.35</u> 11.50	<u>9.03</u> 8.77	—	2.2 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2.38 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.66 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.72 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 4.93 (2H, c, NCH <sub>2</sub> ); 6.06 (1H, c, CH); 7.1–8.2 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	128–130	75
3ф	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub> Cl	<u>46.61</u> 46.69	<u>4.17</u> 4.18	<u>11.13</u> 10.89	<u>8.28</u> 8.31	<u>9.42</u> 9.19	2.23 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.6 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.7 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 4.93 (2H, c, N-CH <sub>2</sub> ); 5.93 (1H, c, CH); 7.33–8.51 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	141–143	68
15а	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Cl	<u>49.15</u> 49.19	<u>4.77</u> 4.72	<u>12.17</u> 12.29	<u>9.62</u> 9.38	<u>10.55</u> 10.37	2.36 (6H, c, 2CH <sub>3</sub> ); 3.60 (3H, c, N-CH <sub>3</sub> ); 3.83 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 7.16–8.22 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	134–135	93
15б	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub> Cl	<u>48.11</u> 48.06	<u>4.47</u> 4.54	<u>10.63</u> 10.51	<u>8.21</u> 8.02	<u>8.79</u> 8.87	2.33 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2.4 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.76 (6H, c, 2OCH <sub>3</sub> ); 4.93 (2H, c, N-CH <sub>2</sub> ); 7.23–8.20 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	152–154	82

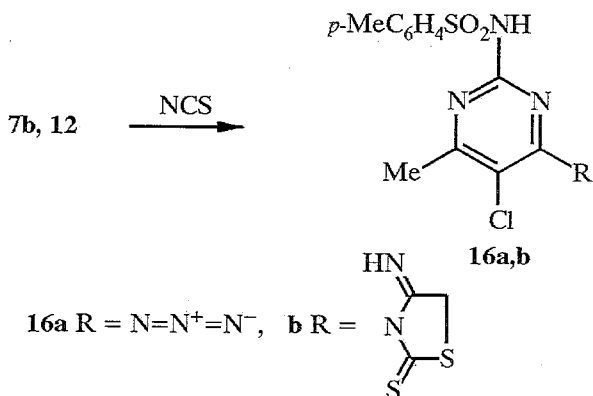
## Характеристики соединений 6a-d и 7a-d

Соединение	Аг	R	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					ИК спектр, см <sup>-1</sup>	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. Растворитель	Т. пл., °C	Выход, %
				C	H	N	S	Cl				
6a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHNH <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	<u>47.27</u> 47.30	<u>4.83</u> 4.69	<u>25.01</u> 25.07	<u>11.35</u> 11.48	—	1530, 1600 (C=C, C=N); 3200 (NH); 3520, 3600 (NH <sub>2</sub> )	—	234–236	98
6b	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NHNH <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	<u>49.24</u> 49.13	<u>5.16</u> 5.15	<u>23.74</u> 23.87	<u>11.13</u> 10.93	—	1520, 1600 (C=C, C=N); 3150 (NH); 3500, 3570 (NH <sub>2</sub> )	—	265–267	99
6c	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NHNH <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl	<u>42.14</u> 42.11	<u>3.78</u> 3.85	<u>22.51</u> 22.32	<u>10.52</u> 10.22	<u>11.18</u> 11.30	1530, 1605 (C=C, C=N); 3180 (NH); 3530, 3600 (NH <sub>2</sub> )	—	242–244	97
6d	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NHNH <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl	<u>41.94</u> 42.11	<u>3.83</u> 3.85	<u>22.44</u> 22.32	<u>10.41</u> 10.22	<u>11.26</u> 11.30	1530, 1600 (C=C, C=N); 3180 (NH); 3520, 3605 (NH <sub>2</sub> )	—	255–257	83
7a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> SO <sub>2</sub>	<u>45.53</u> 45.51	<u>3.65</u> 3.47	<u>29.17</u> 28.95	<u>11.13</u> 11.04	—	1520, 1600 (C=C, C=N); 2140 (-N=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup> ); 3100 (NH)	2.23 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6.20 (1H, c, CH); 7.32–8.1 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и NH). CD <sub>3</sub> OD	155–157	88
7b	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> SO <sub>2</sub>	<u>47.12</u> 47.36	<u>3.82</u> 3.97	<u>27.68</u> 27.62	<u>10.23</u> 10.54	—	1510, 1600 (C=C, C=N); 2140 (-N=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup> ); 3080 (NH)	2.33 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 2.36 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6.2 (1H, c, CH); 7.0 (1H, ш. c, NH); 7.22–8.13 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ). CDCl <sub>3</sub> .	126–128	71
7c	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>6</sub> SO <sub>2</sub> Cl	<u>40.73</u> 40.68	<u>2.71</u> 2.79	<u>25.84</u> 25.88	<u>9.65</u> 9.87	<u>11.12</u> 10.92	1520, 1605 (C=C, C=N); 2150 (-N=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup> ); 3100 (NH)	2.50 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.96 (1H, c, CH); 7.23–8.1 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> и NH). CDCl <sub>3</sub> .	164–166	62
7d	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>6</sub> SO <sub>2</sub> Cl	<u>40.82</u> 40.68	<u>2.74</u> 2.79	<u>26.03</u> 25.88	<u>9.85</u> 9.87	<u>10.83</u> 10.92	1520, 1600 C=C, C=N); 2130 (-N=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup> ); 3110 (NH)	2.30 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6.0 (1H, c, CH); 7.26–8.5 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> и NH). CDCl <sub>3</sub> .	153–155	93

## Характеристики соединений 8a-d и 9a-d

Соединение	Аг	Катион	Брутто-формула	Найдено, %					M <sup>+</sup>
				Вычислено, %					
				C	H	N	S	Cl	
8a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	K	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub> K	<u>36.57</u>	<u>3.15</u>	<u>17.84</u>	<u>24.28</u>	—	394
				36.63	3.07	17.80	24.45	—	
8b	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	K	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub> K	<u>38.25</u>	<u>3.49</u>	<u>17.30</u>	<u>23.53</u>	—	408
				38.32	3.46	17.19	23.61	—	
8c	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	K	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClK	<u>33.54</u>	<u>2.78</u>	<u>16.43</u>	<u>22.61</u>	<u>8.43</u>	428
				33.69	2.59	16.37	22.48	8.29	
8d	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	K	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClK	<u>33.59</u>	<u>2.64</u>	<u>16.27</u>	<u>22.62</u>	<u>8.34</u>	428
				33.68	2.59	16.37	22.48	8.29	
9a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Zn	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> S <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	<u>37.36</u>	<u>3.30</u>	<u>18.35</u>	<u>24.67</u>	—	774
				37.23	3.12	18.09	24.85	—	
9b	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Zn	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>10</sub> S <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	<u>38.86</u>	<u>3.48</u>	<u>17.55</u>	<u>23.82</u>	—	802
				38.92	3.52	17.46	23.98	—	
9c	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Zn	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> S <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Zn	<u>34.22</u>	<u>2.57</u>	<u>16.68</u>	<u>22.75</u>	<u>8.34</u>	843
				34.19	2.63	16.61	22.82	8.41	
9d	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Zn	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> S <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Zn	<u>34.15</u>	<u>2.68</u>	<u>16.54</u>	<u>22.94</u>	<u>8.35</u>	843
				34.19	2.63	16.61	22.82	8.41	

Несмотря на наличие лабильных и чувствительных к окислителям группировок, соединения **7b**, **12** в аналогичных условиях также гладко хлорируются с образованием 5-хлорпроизводных **16a,b**.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на приборе Bruker AC-300, внутренний стандарт TMS, ИК спектры — на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на спектрометре MX 1321A. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, системы растворителей: гексан-ацетон, 1 : 1 (или 1 : 2)\*; метилэтилкетон-гексан, 5 : 1<sup>2</sup>; проявление 2% AgNO<sub>3</sub> + 0.4% БФС + 4% лимонной кислоты.

**2-Бензолсульфамидо-4-метокси-6-метилпиримидин (2a).** Раствор 1.4 г (10 ммоль) пиримидина **1**, 1.8 г (10 ммоль) бензолсульфохлаорида в 5 мл пиридина выдерживают 48 ч при 20 °С. Добавляют 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой, перекристаллизовывают из пропанола-2. Получают 1.55 г (55%) пиримидина **2a**. Т. пл. 172–174 °С; *R<sub>f</sub>*\* 0.43. ИК спектр: 1510, 1620 (C=C, C=N); 3100 см<sup>-1</sup> (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 2.20 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.67 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.12 (1H, с, CH); 7.53–7.93 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 12.20 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: С 51.75; Н 5.0; N 14.88; S 11.63. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 51.60; Н 4.69; N 15.04; S 11.48.

**2-*n*-Толуолсульфамидо-4-метокси-6-метилпиримидин (2b).** Получают аналогично соединению **2a** из 1.4 г (10 ммоль) пиримидина **1**, 1.9 г (10 ммоль) *n*-толуолсульфохлаорида в 5 мл пиридина. Выход 1.5 г (51%). Т. пл. 173–175 °С; *R<sub>f</sub>* 0.45. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.20 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 2.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.60 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.06 (1H, с, CH); 7.16–8.16 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8.72 (1H, с, NH). Найдено, %: С 53.16; Н 5.24; N 14.27; S 11.04. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 53.23; Н 5.15; N 14.32; S 10.93.

**2-(4-Хлорбензолсульфамидо)-4-метокси-6-метилпиримидин (2c).** Получают аналогично соединению **2a** из 1.4 г (10 ммоль) пиримидина **1**, 2.1 г (10 ммоль) 4-хлорбензолсульфохлаорида в 5 мл пиридина. Выход 1.35 г (43%). Т. пл. 158–160 °С; *R<sub>f</sub>* 0.52. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.20 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.71 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.93 (1H, с, CH); 7.16–8.10 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и NH). Найдено, %: С 45.88; Н 3.82; N 13.12; S 9.96; Cl 11.43. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Cl. Вычислено, %: С 45.94; Н 3.85; N 13.39; S 10.22; Cl 11.30.

**2-(2-Хлорбензолсульфамидо)-4-метокси-6-метилпиримидин (2d).** Получен по методике [9], но мы получили аналогично соединению **2a**. Выход 1.5 г (49%). Т. пл. 208–210 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.46 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.03 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.93 (1H, с, CH); 7.23 (1H, с, NH); 7.25–8.50 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: С 45.75; Н 3.90; N 13.08; S 10.0; Cl 11.17. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>SO<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. Вычислено, %: С 45.94; Н 3.85; N 13.39; S 10.22; Cl 11.30.

**2-*n*-Толуолсульфамидо-4-метокси-5-хлор-6-метилпиримидин (14).** Смесь 2.9 г (10 ммоль) пиримидина **2b**, 1.3 г (10 ммоль) *N*-хлорсукцинимид в 10 мл хлороформа нагревают 3–4 ч при 55–60 °С. Растворитель упаривают, осадок промывают теплой водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 3.2 г (97%) хлорпиримидина **14**. Т. пл. 162–

163 °C;  $R_f$  0.5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.33 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.36 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.80 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.06–8.0 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 8.66 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: С 47.57; Н 4.35; N 12.67; S 9.84; Cl 11.04.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Cl}$ . Вычислено, %: С 47.63; Н 4.30; N 12.82; S 9.78; Cl 10.82.

**Метилирование соединений 2a,b,d и 14.** К суспензии 10 ммоль калиевой соли пиримидина **2** (или **14**) в 10–15 мл ацетона, полученной из 0.7 г (10 ммоль) KOH и 10 ммоль пиримидина, при 20 °C добавляют по каплям 1.5 г (12 ммоль) диметилсульфата. Полученную смесь нагревают 3–4 ч при 50–55 °C. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовывают из этанола (соединения **3a,c**; **15a**) или из смеси этанол–вода, **2** : **1** (соединение **3b**) (табл. 1).

**N-Карбометоксиметилирование соединений 2a,b,d и 14.** К раствору 10 ммоль калиевой соли пиримидина **2** (или **14**) в 10 мл ДМФА добавляют 1.3 г (12 ммоль) метилового эфира хлоруксусной кислоты и 1.8 г (12 ммоль) иодистого натрия. При перемешивании смесь нагревают 5–6 ч при 55–60 °C. Охлаждают, добавляют 20 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (соединения **3d–f**, **15b**) (табл. 1).

**2-(N-Карбоксиметил)бензолсульфамидо-4-метокси-6-метилпиримидин (4).** Смесь 3.5 г (10 ммоль) пиримидина **3d**, 0.8 г (20 ммоль) NaOH в 10 мл воды при перемешивании нагревают 3 ч при 65–70 °C. Охлаждают, нейтрализуют уксусной кислотой, осадок отфильтровывают, дважды промывают водой. Получают 3 г (89%) пиримидина **4**. Т. пл. 178–180 °C;  $R_f^{22}$  0.53. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1510, 1600 (C=C, C=N); 1710 (C=O); 3400 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.61 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.82 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.20 (1H, с, CH); 7.43–8.26 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 11.60 (1H, ш. с, OH). Найдено, %: С 49.9; Н 4.52; N 12.08; S 9.75.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 49.84; Н 4.48; N 12.46; S 9.50.

**2-Арилсульфамидо-4-гидразино-6-метилпиримидины (6a–d).** Смесь 10 ммоль пиримидина **2**, 1 мл конц. гидразингидрата в 15 мл сухого диоксана нагревают при перемешивании 6–7 ч при 100–110 °C. После охлаждения осадок отфильтровывают, дважды промывают водой (табл. 2).

**2-Арилсульфамидо-4-азидо-6-метилпиримидины (7a–d).** Растворяют 10 ммоль пиримидина **6** в растворе 1 мл конц. HCl в 10 мл воды, при перемешивании и при 0–5 °C по каплям добавляют раствор 1 г (15 ммоль)  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл воды. Продолжают перемешивание еще 4–5 ч при 20 °C. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой (табл. 2).

**N-(2-Арилсульфамидо-6-метилпиримидинил-4)дитиокарбазинаты калия (8a–d) и цинка (9a–d).** К раствору 10 ммоль пиримидина **6**, 0.7 г (10 ммоль) KOH или 0.8 г (10 ммоль) ZnO в 10 мл спирта при перемешивании и при 65–70 °C по каплям добавляют 0.9 г (20 ммоль)  $\text{CS}_2$ . Продолжают перемешивание в этих условиях 6–8 ч. Охлаждают, отфильтровывают, промывают этанолом (табл. 3).

**Метилирование дитиокарбазината 8b (10).** К раствору 4 г (10 ммоль) дитиокарбазината калия **8b** в 7 мл ДМФА добавляют по каплям 1.5 г (12 ммоль) диметилсульфата. Полученную смесь нагревают 4–5 ч при 60–65 °C. Охлаждают, добавляют 20 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой. Получают 3.5 г (91%) соединения **10**. Т. пл. 85 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.60 (3H, с,  $\text{SCH}_3$ ); 6.42 (1H, с, CH); 7.23–7.83 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 43.77; Н 4.50; N 18.27; S 24.87.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 43.85; Н 4.47; N 18.26; S 25.08.

**4-N-(2-Тиоксо-4-имино-1,3-тиазолидинил-3)-2-*n*-толуолсульфамидо-6-метилпиримидин (12).** К раствору 4 г (10 ммоль) дитиокарбазината калия **8b** в 5 мл воды при перемешивании при 0–5 °C по каплям добавляют 0.9 г (12 ммоль) хлорацетонитрила. Через 30 мин продолжают перемешивание при 20 °C 4–5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой. Получают 4 г (99%) пиримидина **12**. Т. пл. 161–162 °C. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1520, 1600 (C=C, C=N); 3200 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.36 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.40 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.56 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.22 (2H, с, 2NH); 6.70 (1H, с, CH); 7.33–8.0 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 44.34; Н 4.15; N 20.76; S 23.58.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 44.10; Н 3.95; N 20.57; S 23.55.

**Хлорирование соединений 7b и 12.** Получают аналогично соединению **14** из 10 ммоль соединения **7b** (или **12**), 1.3 г (10 ммоль) N-хлорсукцинимид в 10 мл хлороформа.



**Соединение 16а**, выход 2.9 г (96%). Т. пл. 191–193 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.4 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.43 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.2–8.16 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: С 42.51; Н 3.29; N 24.67; S 9.61; Cl 10.35. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>Cl. Вычислено, %: С 42.54; Н 3.27; N 24.81; S 9.46; Cl 10.46.

**Соединение 16б**, выход 2.5 г (56%). Т. пл. 176–178 °С; R<sub>f</sub>\*<sup>2</sup> 0.68. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2.06 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.16 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.26 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.40 (3H, с, 3NH); 7.03–8.60 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: С 40.57; Н 3.33; N 19.14; S 21.57; Cl 7.93. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вычислено, %: С 40.67; Н 3.41; N 18.97; S 21.71; Cl 8.00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, *ХТС*, 1667 (1997).
2. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Т. А. Гомкцян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, Пат. РА 339; *Пром. собственность, Бюл.*, № 1, 27 (1997).
3. H. R. Ing, H. F. Manske, *J. Chem. Soc.*, 2348 (1926).
4. Л. Смит, О. Эмерсон, *Синтез органических препаратов*, ИЛ, Москва, 1953, Сб. 4, 105.
5. J. C. Sheehan, W. A. Bolhofer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2786 (1950).
6. K. N. Mahdi, M. S. Arafa, N. T. Nasr, *Int. Pest. Contr.*, **13**, 23 (1971).
7. Н. Н. Мельников, *Химия и технология пестицидов*, Химия, Москва, 1974, 646.
8. T. Nishiwaki, *Tetrahedron*, **22**, 2401 (1966).
9. E. R. Gesing, H. I. Santel, R. R. Schmidt, H. Strang, Eur. Pat. 372226: *Chem. Abstr.*, **113**, 212021 (1991).

Армянская сельскохозяйственная  
академия, Ереван 375009  
e-mail: agacad@arminco.com  
hov tara@hragir.aaa.am

Поступило в редакцию 24.09.99