

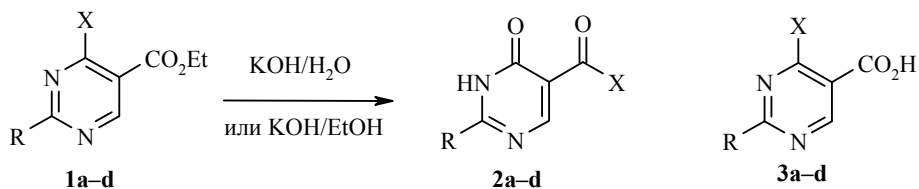
Е. С. Щербинина, Д. В. Дарьин, П. С. Лобанов\*

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЭФИРОВ  
ПИРИМИДИН-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Описанная ранее перегруппировка эфиров пириимидин-5-карбоновых кислот в 5-ацилпириимидоны на самом деле не происходит ни в одном из изученных нами случаев.

**Ключевые слова:** эфиры пириимидин-5-карбоновых кислот, гидролиз, перегруппировка пириимидинов.

В 1933 г. появилось сообщение о перегруппировке сложного эфира пириимидин-5-карбоновой кислоты (**1b**), протекающей в водно-щелочной среде и приводящей к 5-ацилпириимидону (**2b**) [1]. Наличие кетона в реакционной смеси было подтверждено образованием его оксима и фенилгидразона. В 1982–2005 гг. появилась серия сообщений, в которых утверждалось, что перегруппировка носит весьма общий характер и протекает для широкого круга разнообразно замещённых сложных эфиров пириимидин-5-карбоновых кислот **1a–d** [2–5].



**1–3 a** X = Me, R = Bn; **b** X = Me, R = OH; **c** X = Me, R = SH; **d** X = NH<sub>2</sub>, R = SH

Вместе с тем, имеется работа, в которой описан щелочной гидролиз эфиров тех же пириимидин-5-карбоновых кислот, приводящий к тривиальному результату – образованию соответствующих кислот, изомерных 5-ацетилпириимидонам. Реакции протекают в сходных условиях, а получаемые разными авторами вещества имеют очень близкие характеристики. Строение кислот доказано вполне надёжно, в том числе химическим путём. Декарбоксилирование кислот приводит к простейшим пириимидинам [6]. В то же время, доказательства строения 5-ацетилпириимидонов, приводимые в статьях [2–5], не представляются вполне надёжными.

В нашей лаборатории неоднократно предпринимались попытки синтезировать некоторые 5-ацетилпириимидоны по методикам [2–5]. Все они оказались безуспешными. В изученных случаях, вопреки утверждению авторов, получались только кислоты [7].

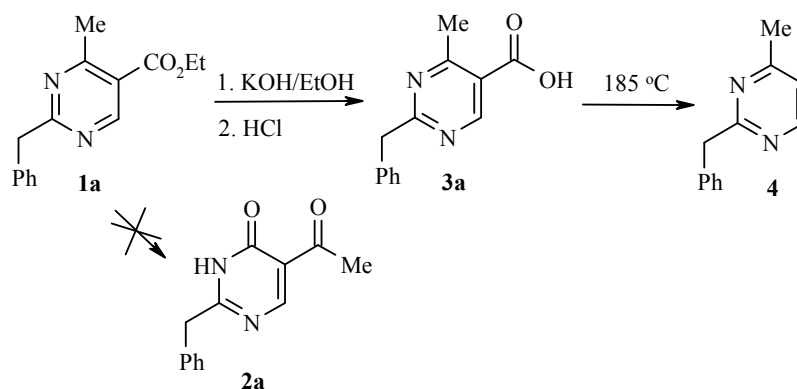
Задачей настоящей работы было изучение направления гидролиза

эфиров пиримидин-5-карбоновых кислот, который, по разным данным, может приводить либо к тривиальным продуктам – соответствующим кислотам, либо к продуктам перегруппировки – 5-ацетилпиримидонам. Мы ставили своей целью разобраться в противоречивых результатах разных авторов и установить, в каких случаях действительно возможна перегруппировка пиримидинового кольца.

Следует подчеркнуть, что возможные продукты реакции – 5-ацетилпиримидоны и пиримидин-5-карбоновые кислоты являются изомерами. Ожидаемые спектры ЯМР  $^1\text{H}$  достаточно близки и содержат одни и те же наборы сигналов, которые лишь незначительно различаются значениями химических сдвигов.

С целью прояснения этого вопроса нами были синтезированы сложные эфиры **1a–d** и изучено их поведение в условиях гидролиза. Гидролиз сложных эфиров **1** проводили, как описано в статьях [1–5], стараясь максимально точно воспроизвести условия реакции. После завершения реакции регистрировались спектры ЯМР  $^1\text{H}$  необработанных реакционных смесей.

В результате гидролиза эфира **1a** с выходом 76% было получено соединение **3a**, имеющее температуру плавления примерно на 10 °C выше, чем приведённая в статье [4].



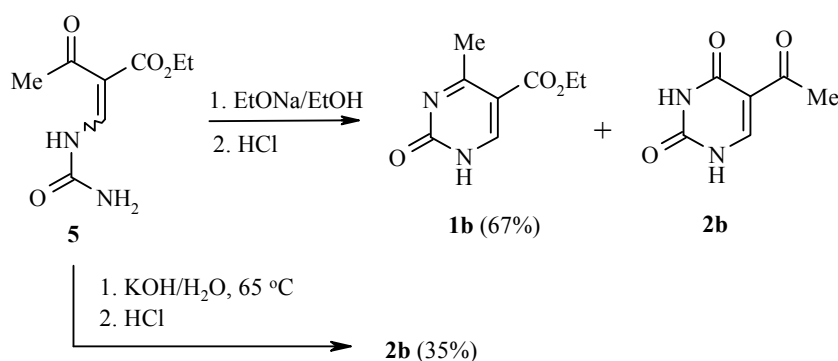
Химическое поведение и спектры ЯМР соединения **3a** ясно указывают, что оно имеет структуру кислоты, а не изомерного ей кетона **2a**. Об этом свидетельствует тот факт, что кислота **3a** декарбоксилируется до пиримидина **4**. Его строение вытекает из спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , в котором имеется два дублета ароматических протонов пиримидинового кольца. Строение пиримидина **4** подтверждается также совпадением температуры плавления его пикрата с литературными данными [8]. Другим важнейшим свидетельством в пользу структуры кислоты **3a** является химический сдвиг сигнала карбонильного атома углерода, составляющий 170.7 м. д. Это значение характерно для карбоновых кислот и их эфиров. В эфире **1a** сдвиг карбонильного углерода составляет 171.9 м. д., для кетона следовало ожидать появления сигнала в области 190–200 м. д. В спектре соединения **3a** никаких сигналов в этой области нет. Таким образом, при

гидролизе сложного эфира **1a** мы получили только кислоту **3a**, а никаких следов продукта перегруппировки – кетона **2a** – нами обнаружено не было.

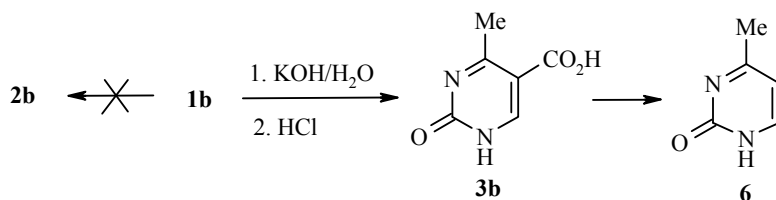
По поводу соединения, полученного авторами статьи [4], можно сказать следующее. Оно имеет температуру плавления несколько ниже найденной нами и весьма близкие нашим спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Сдвиг карбонильного атома углерода (172.4 м. д.), приведённый в статье [4], указывает на то, что её авторы держали в руках кислоту **3a**, но ошибочно приписали ей структуру кетона **2a**.

Для синтеза сложного эфира **1b** мы воспользовались методикой, описанной в работе [9]. При обработке уреидосоединения **5** этилатом натрия в этаноле при комнатной температуре мы получили смесь сложного эфира **1b** и кетона **2b**. При этом в оригинальной статье [9] авторы получают только сложный эфир **1b**. Перекристаллизацией из воды сложный эфир **1b** был выделен нами в чистом виде с выходом 67%.

Также из уреидосоединения **5** в водно-щелочной среде нами по описанной в работе [10] методике был получен кетон **2b**. Возможно, в этих условиях также образуется смесь сложного эфира **1b** и кетона **2b**. Сложный эфир **1b** под действием щёлочи гидролизуеться, а образующаяся кислота **3b** лучше растворяется в воде, чем кетон **2b**. Поэтому в этом случае мы выделяем только кетон **2b**.



В результате гидролиза эфира **1b** было получено соединение **3b** в смеси с хлоридом калия. Химическое поведение и спектры ЯМР соединения **3b** ясно указывают, что оно имеет структуру кислоты, а не изомерного ей кетона **2b**.



Наши попытки выделить кислоту **3b** в чистом виде не увенчались успехом. При растворении кислоты **3b** в горячем ацетонитриле или даже

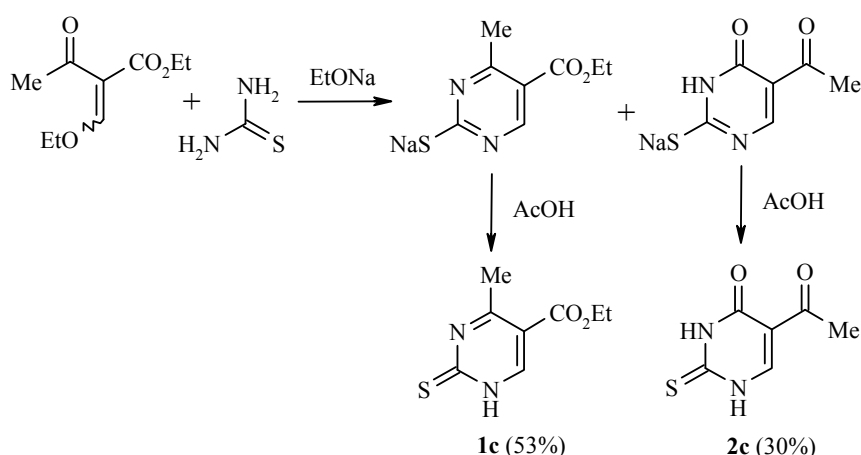
холодном ДМСО кислота очень легко декарбоксилируется с образованием 4-метилпиримидин-2-она **6** и осмоляется. Чистый пиримидон **6** выделить также не удалось, но его образование подтверждается спектром ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси, в котором наблюдаются два дублета ароматических протонов пиримидинового кольца.

Другим важнейшим свидетельством в пользу структуры кислоты **3b** является химический сдвиг карбонильного атома углерода, составляющий 172.8 м. д. В сложном эфире **1b** сдвиг карбонильного углерода составляет 165.8 м. д. Для кетона **2b** химический сдвиг карбонильного атома углерода составляет 194.4 м. д. В спектре соединения **3b** никаких сигналов в этой области нет. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей, полученных после гидролиза сложного эфира **1b**, также не имеется сигналов, которые можно было бы приписать кетону **2b**.

Таким образом, при гидролизе сложного эфира **1b** мы получили только кислоту **3b**, а образования продукта перегруппировки – кетона **2b** мы не наблюдали.

В статье [5] описана перегруппировка сложного эфира **1b** в кетон **2b**. По этому поводу можно высказать следующие соображения. По всей видимости, авторы [5] действительно выделяли кетон **2b**. На это указывает приведённая авторами температура плавления и свойство этого соединения давать гидразоны. Однако происхождение кетона **2b**, как продукта перегруппировки сложного эфира **1b** не доказано и вызывает сильные сомнения. Синтез сложного эфира **1b** в статье [5] не описан, а приведена лишь ошибочная ссылка на работу, где сложный эфир **1b** вообще не упоминается. Характеристик исходного сложного эфира **1b** авторы [5] также не приводят. Учитывая факт образования кетона **2b** в ходе циклоконденсации, можно предположить, что авторы подвергали гидролизу смесь сложного эфира **1b** и кетона **2b**. В результате ими был выделен кетон **2b** с формальным выходом 49%, а хорошо растворимая в воде кислота **3b** потеряна.

Сложный эфир **1c** мы получали, используя методику, описанную в статье [5]. При проведении реакции этоксиметиленацетоуксусного эфира с тиомочевинной в растворе этилата натрия нами была получена смесь



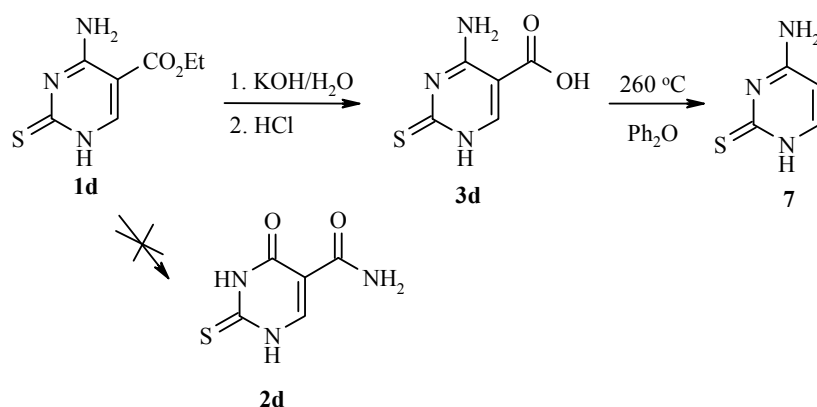
сложного эфира **1c** и кетона **2c**. Кетон **2c** и в этом случае вполне вероятно

образуется непосредственно в результате циклоконденсации, а не путем перегруппировки. При этом в оригинальной статье [5] авторы получают только сложный эфир **1c**. Оба вещества нами выделены в индивидуальном виде. Они были разделены на стадии образования натриевых солей.

В результате гидролиза эфира **1c** была получена сложная смесь, которую не удалось разделить или идентифицировать. Данные сравнения спектров ЯМР  $^1\text{H}$  кетона **2c** и полученной смеси позволяют уверенно утверждать, что в условиях гидролиза кетон **2c** из сложного эфира **1c** не образуется.

Таким образом, при гидролизе сложного эфира **1c** нами и авторами статьи [5] получены принципиально разные результаты. В статье [5] описано индивидуальное вещество, которому бездоказательно приписана структура кетона **2c**. По нашему мнению, это вещество, скорее всего, не являлось кетоном, так как значительно отличается от полученного нами кетона по температуре плавления и спектру ЯМР  $^1\text{H}$ . Объяснить полученный в статье [5] результат мы не можем.

В результате гидролиза эфира **1d** с выходом 80% было получено соединение **3d**. Спектры ЯМР в данном случае не позволяют уверенно различать кислоту **3d** и амид **2d**.



Химическое поведение соединения **3d** ясно указывает, что оно имеет структуру кислоты, а не изомерного ей амида **2d**. Кислота **3d** декарбоксилируется до пиримидина **7**. Его строение подтверждено спектром ЯМР  $^1\text{H}$ , в котором имеется два дублета ароматических протонов пиримидинового кольца. Молекулярная масса пиримидина **7** подтверждена масс-спектром. Декарбоксилирование кислоты **3d** сопровождается сильным осмолением, выход пиримидина **7** невысок, и выделить его в чистом виде не удалось. Однако факт его образования не вызывает сомнений. Таким образом, при гидролизе сложного эфира **1d** мы получили только кислоту **3d**, а образование продукта перегруппировки – амида **2d**, нами не наблюдалось. Учитывая совпадение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для продуктов гидролиза сложного эфира **1d** в нашем случае и для описанного в работе [5], и тот факт, что гидролиз проводился в одинаковых условиях, остаётся констатировать, что и в этом случае перегруппировки не происходит, хотя авторы работы [5] бездоказательно о ней сообщают.

Подводя итог, мы можем утверждать, что рециклизация этиловых эфиров пиримидин-5-карбоновых кислот **1a–d** в соответствующие 5-аце-

тилпиримидины **2a–c** и амид **2d** под действием щёлочи не происходит. В результате щелочного гидролиза этих сложных эфиров образуются лишь соответствующие кислоты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$ , в качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы ДМСО- $d_5$  ( $\delta$  2.50 м. д.) для ядер  $^1\text{H}$  и ДМСО- $d_6$  ( $\delta$  39.7 м. д.) для ядер  $^{13}\text{C}$ . КССВ в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  измерены в приближении первого порядка. Элементный анализ выполнен на С, Н, N-анализаторе Hewlett-Packard HP-185В.

**Гидролиз этилового эфира 2-бензил-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты (1a).** К раствору 1.96 г (35 ммоль) гидроксида калия в 39 мл этанола при перемешивании прибавляют 3.0 г (12 ммоль) сложного эфира **1a**. Перемешивают при комнатной температуре 10 мин. Этанол упаривают, остаток растворяют в минимальном количестве воды. К раствору добавляют соляную кислоту до pH 3–4. Образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают. Выход 2-бензил-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты (**3a**) 2.03 г (76%). Т. пл. 173–174 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 10.18 (1H, ш. с, OH); 9.27 (1H, с, Н-6); 7.42–7.25 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.37 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.89 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 170.7 (CO); 168.1 (C-2); 166.2 (C-4); 158.9 (C-6); 137.9 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.1, 128.4 (*o*- + *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 126.5 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 121.6 (C-5); 45.1 ( $\text{CH}_2$ ); 24.1 ( $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 228  $[\text{M}]^+$  (48), 227 (100), 121 (8), 91 (23). Найдено, %: С 68.36, 68.20; Н 5.21, 5.21; N 11.90, 11.85.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 68.41; Н 5.30; N 12.27.

**Декарбокислирование кислоты (3a).** Нагревают 1.96 г (8.6 ммоль) кислоты **3a** при 180–185 °С в течение 6 ч. После охлаждения к остатку добавляют метил-*трет*-бутиловый эфир. Органическую фазу промывают раствором поташа, насыщенным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия, растворитель удаляют. Остаток очищают флеш-хроматографией, элюируя метил-*трет*-бутиловым эфиром. Растворитель упаривают. Выход 2-бензил-4-метилпиримидина (**4**) в виде бесцветного подвижного масла 1.27 г (33%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.52 (1H, д,  $J = 5.1$ , Н-6); 7.39–7.22 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.99 (1H, д,  $J = 5.1$ , Н-5); 4.27 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2.52 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ).

**Пикрат 2-бензил-4-метилпиримидина 4.** Раствор 238 мг (1 ммоль) пикриновой кислоты в минимальном количестве этанола прибавляют к 242 мг (1.3 ммоль) пиримидина **4**. Кипятят 2–3 мин, охлаждают, этанол упаривают. Кристаллы промывают эфиром, отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве ацетонитрила и пересаживают эфиром. Т. пл. 125–126 °С (т. пл. 126 °С [8]).

**Этиловый эфир 4-метил-2-оксо-1H-пиримидин-5-карбоновой кислоты (1b).** Смешивают растворы 9.3 г (43 ммоль) уреидометиленацетоуксусного эфира **5** [9] в 60 мл абсолютного этанола и этилата натрия (1.3 г натрия в 50 мл абсолютного этанола). Реакционную смесь выдерживают 3 дн при комнатной температуре, упаривают этанол, остаток растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют соляной кислотой до pH 3–4. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 5.25 г (67%). Т. пл. 248–249 °С (т. пл. 248–250 °С [1]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 12.4 (1H, с, NH); 8.72 (1H, с, Н-6); 4.23 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.55 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.27 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 165.8 (CO); 164.3 (C-4); 156.4 (C-6); 153.4 (C-2); 106.9 (C-5); 61.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 18.7 ( $\text{CH}_3$ ); 14.9 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 183 (5), 182  $[\text{M}]^+$  (43), 181 (5), 154 (40), 137 (100), 110 (24), 96 (35), 82 (18), 67 (19).

**5-Ацетилурацил (2b).** К 70 мл 7.5% водного раствора гидроксида калия прибавляют при перемешивании порциями 7.0 г (35 ммоль) уреидометилен-

ацетоуксусного эфира **5** при 65 °С. Через 1 мин реакционную смесь подкисляют соляной кислотой до pH 5, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 1.89 г (35%). Т. пл. 293–295 °С (т. пл. 293–294 °С [10]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 11.37 (1H, с, NH); 8.05 (1H, с, H-6); 2.42 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 194.4 (CO); 163.1 (C-4); 151.5, 149.4 (C-6 + C-2); 111.9 (C-5); 30.9 (CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 155 (7), 154 [M]<sup>+</sup> (76), 139 (100), 91 (29), 69 (51).

**Гидролиз этилового эфира 4-метил-2-оксо-1H-пиримидин-5-карбоновой кислоты (1b).** К 33 мл 10% раствора гидроксида калия прибавляют 1.5 г (8.3 ммоль) сложного эфира **1b** и кипятят 1 ч. Прибавляют 8 мл конц. HCl. Воду упаривают, остаток сушат на воздухе. Получают 5.2 г смеси 4-метил-2-оксо-1H-пиримидин-5-карбоновой кислоты (**3b**) и хлорида калия. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 8.85 (1H, с, H-6); 2.62 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 172.8 (CO); 164.6 (C-6); 160.9 (C-4); 151.3 (C-2); 108.5 (C-5); 21.5 (CH<sub>3</sub>). При попытках выделения кислоты **3b** в чистом виде происходит её разложение, единственным идентифицируемым продуктом которого был 4-метилпиримидин-2-он (**6**), образующийся в результате декарбоксилирования. О его образовании мы судим по следующим сигналами в спектре ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.61 (1H, д, *J* = 6.3, H-6); 6.85 (1H, д, *J* = 6.3, H-5).

**Этиловый эфир 4-метил-2-тиоксо-1H-пиримидин-5-карбоновой кислоты (1c) и 5-ацетилтиоурацил (2c).** К раствору этилата натрия (2.3 г (100 ммоль) натрия в 150 мл абсолютного этанола) добавляют 7.6 г (100 ммоль) тиомочевин. После растворения порциями прибавляют 18.6 г (100 ммоль) этоксиметиленацетоуксусного эфира и кипятят при перемешивании 8 ч.

Натриевую соль кетона **2c**, нерастворимую в растворе этилата натрия, отфильтровывают и растворяют в воде. После подкисления раствора уксусной кислотой выпавший осадок кетона отфильтровывают. Кетон **2c** перекристаллизовывают из спирта и получают 5.15 г (30%) 5-ацетилтиоурацила (**2c**). Т. пл. 270–271 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 12.82 (2H, с, NH); 7.88 (1H, с, H-6); 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 194.4 (CO); 177.3 (C-2); 160.2 (C-4); 147.0 (C-6); 115.4 (C-5); 31.1 (CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 172 (6), 171 (9), 170 [M]<sup>+</sup> (100), 155 (35), 96 (12), 87 (8), 83 (15). Найдено, %: C 42.35, 42.31; H 3.71, 3.73; N 16.18, 16.21. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 42.34; H 3.55; N 16.46.

Фильтрат после отделения соли кетона **2c** упаривают досуха. Натриевую соль сложного эфира **1c** растворяют в воде и подкисляют уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из спирта и получают 10.4 г (53%) сложного эфира **1c**. Т. пл. 186–187 °С (т. пл. 188–189 °С [5]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 14.05 (1H, с, NH); 8.56 (1H, с, H-6); 4.26 (2H, к, *J* = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.58 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.29 (3H, т, *J* = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 182.9 (C-2); 165.5 (CO); 163.5 (C-6); 156.4 (C-4); 111.7 (C-5); 61.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.3 (CH<sub>3</sub>); 14.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 200 (6), 199 (11), 198 [M]<sup>+</sup> (100), 153 (44), 112 (28), 68 (31).

**Гидролиз этилового эфира 4-метил-2-тиоксо-1H-пиримидин-5-карбоновой кислоты (1c).** К 40 мл 10% раствора гидроксида калия прибавляют 2 г (10 ммоль) сложного эфира **1c** и кипятят 10 мин. Затем добавляют 10 мл конц. HCl, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Получают смесь соединений, которую нам не удалось разделить или идентифицировать.

**Этиловый эфир 4-амино-2-тиоксо-1H-пиримидин-5-карбоновой кислоты (1d).** В растворе этилата натрия (4.6 г (200 ммоль) натрия в 125 мл абсолютного этанола) растворяют 15 г (200 ммоль) тиомочевин. К полученному раствору при перемешивании порциями прибавляют 33.8 г (200 ммоль) этилового эфира этокси-метиленициануксусной кислоты и кипятят 6 ч. По охлаждении добавляют 350 мл

воды, подкисляют 30 мл уксусной кислоты и при перемешивании доводят до кипения. Раствор охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 27.8 г (76%). Т. пл. 258–259 °С (т. пл. 260–262 °С [11]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 12.46 (1H, с, NH); 8.48, 7.87 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 8.05 (1H, с, Н-6); 4.23 (2H, к,  $J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.27 (3H, т,  $J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 181.2 (С-2); 165.2 (СО); 160.4 (С-4); 148.7 (С-6); 97.6 (С-5); 61.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 201 (6), 200 (10), 199 [M]<sup>+</sup> (100), 171 (9), 154 (9), 141 (10), 127 (13), 113 (28), 95 (38), 68 (22).

**Гидролиз этилового эфира 4-амино-2-тиоксо-1Н-пиримидин-5-карбоновой кислоты (1d).** Смесь 100 мл 10% водного раствора гидроксида калия и 4.58 г (25 ммоль) сложного эфира **1d** кипятят 10 мин. Добавляют 25 мл соляной кислоты, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 3.08 г (80%) соединения **3d**. Т. разл. 261–262 °С (т. разл. 253–263 °С [12]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.57 (1H, с, OH); 8.44, 8.02 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.99 (1H, с, Н-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 180.9 (С-2); 167.1 (СО); 160.9 (С-4); 148.5 (С-6); 98.2 (С-5). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 173 (7), 172 (10), 171 [M]<sup>+</sup> (100), 127 (26), 113 (14), 95 (13), 85 (17).

**Декарбоксилирование кислоты (3d).** Смесь 1.8 г дифенила, 18.6 г дифенилового эфира и 0.437 г (2.5 ммоль) кислоты **3d** кипятят 15 мин, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают гексаном и перекристаллизовывают из этанола. Выход 58 мг (18%) соединения **7**. Т. пл. 260–262 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.97 (1H, с, NH); 7.60, 7.52 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.39 (1H, д,  $J = 7.0$ , Н-5); 5.92 (1H, д,  $J = 7.0$ , Н-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 129 (6), 128 (8), 127 [M]<sup>+</sup> (100), 111 (28), 95 (44).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Bergmann, T. V. Johnson, *Ber.*, **66**, 1492 (1933).
2. Р. С. Варганян, Ж. В. Казарян, С. А. Варганян, *ХТС*, 1558 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 1212 (1982)].
3. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, *ХТС*, 1735 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1529 (2003)].
4. Г. Г. Данагулян, А. Д. Мкртчян, Л. Г. Саакян, *ХТС*, 294 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 262 (2005)].
5. R. S. Vardanyan, V. J. Hrubby, G. G. Danagulyan, A. D. Mkrтчyan, *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 557 (2005).
6. P. Schenone, L. Sansebastiano, L. Mosti, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 295 (1990).
7. С. Ф. Ян, А. Ю. Иванов, Д. В. Дарьин, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ХТС*, 1735 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1479 (2007)].
8. E. Ochiai, M. Yanai, *Yakugaku Zasshi*, **60**, 493 (1940).
9. M. S. S. Palanki, P. E. Erdman, L. M. Gayo-Fung, G. I. Shevlin, R. W. Sullivan, M. J. Suto, M. E. Goldman, L. J. Ransone, B. L. Bennet, A. M. Manning, *J. Med. Chem.*, **43**, 3995 (2000).
10. F. Zymalkowski, E. Reimann, *Arch. Pharm.*, **299**, 362 (1966).
11. *Синтезы гетероциклических соединений*, Вып. 7, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1966, с. 78.
12. T. V. Johnson, J. A. Ambler, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 978 (1911).

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург 198504, Россия  
e-mail: pslob@mail.ru

Поступило 21.12.2009