

В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян,  
Э. А. Казарян, А. П. Енгоян

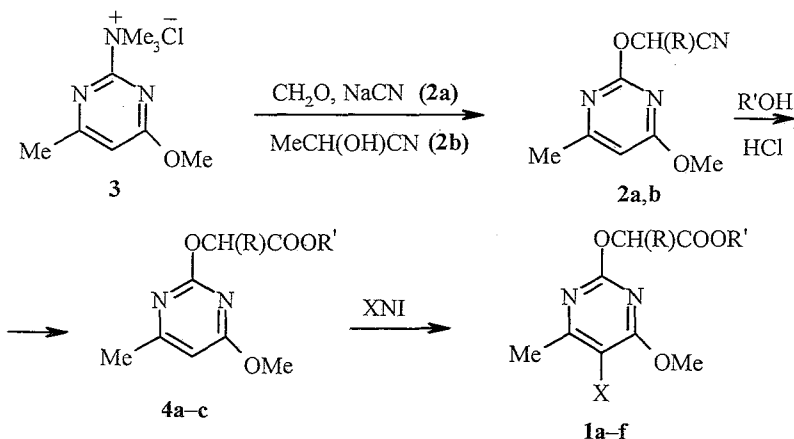
АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 2-[5-ХЛОР(БРОМ)-4-МЕТИЛ-  
6-МЕТОКСИПИРИМИДИНИЛ-2-ОКСИ]-  
АЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Действием смеси формальдегида и цианистого натрия, а также нитрила молочной кислоты на хлористый триметил(4-метил-6-метоксипиримидинил-2)аммоний получены нитрилы 2-(4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот, превращенные последовательно с помощью реакции Пиннера в соответствующие алкиловые эфиры и далее действием N-галогенсукцинимидов в их 2-(5-галоген-4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси)производные.

**Ключевые слова:** галогенсукцинимиды, нитрилы и эфиры пиримидинилоксиалканкарбоновых кислот, цианметилирующая смесь.

В качестве гетероциклических аналогов 2,4-дихлорфеноксиалканкарбоновых кислот, проявляющих высокую гербицидную активность, нами ранее были синтезированы *сим*-триазинилоксиуксусные кислоты и их производные, причем некоторые из них оказались регуляторами роста растений [1]. В связи с этим представляют также интерес подобные указанным выше производные пиримидинового ряда.

Настоящая статья посвящена синтезу метиловых и этиловых эфиров 2-[5-хлор(бром)-4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси]алканкарбоновых кислот **1a-f** через соответствующие нитрилы **2a,b**. Последние получены действием смеси цианистого натрия и формальдегида или нитрила молочной кислоты на описанный ранее хлористый триметил(4-метил-6-метоксипиримидинил-2)аммоний (**3**) [2] и по реакции Пиннера превращены в эфиры **4a-c**. Региоселективное галогенирование соединений **4a-c** с помощью N-галогенсукцинимидов (XNI) привело к 5-галогенпроизводным **1a-f** (таблица).



## Характеристики соединений 1a-f, 4a-c

Соединение*	R	R'	X	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °C	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H (DMCO-d <sub>6</sub> ), δ, м. д.	Выход, %
					C	H	N	Hal			
1a	H	Me	Cl	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>44.14</u>	<u>4.27</u>	<u>11.53</u>	<u>14.69</u>	56-57	4.95 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 3.80 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.65 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.45 (3H, c, CH <sub>3</sub> )	84
					43.81	4.46	11.36	14.41			
1b	H	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>37.47</u>	<u>4.00</u>	<u>9.79</u>	<u>27.70</u>	82-84	4.40 (2H, c, OCH <sub>2</sub> ); 3.78 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.65 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.40 (3H, c, CH <sub>3</sub> )	72
					37.11	3.78	9.62	27.49			
1c	H	Et	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>45.83</u>	<u>5.17</u>	<u>10.51</u>	<u>14.00</u>	78-80	4.95 (2H, c, OCH <sub>2</sub> ); 4.25 (2H, κ, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.00 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.45 (3H, τ, CH <sub>3</sub> ); 1.30 (3H, τ, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	69
					46.07	4.99	10.75	13.63			
1d	H	Et	Br	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>39.59</u>	<u>4.02</u>	<u>9.40</u>	<u>26.47</u>	102-104	4.90 (2H, c, CH <sub>2</sub> ); 4.17 (2H, κ, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.92 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.40 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 1.20 (3H, τ, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	76
					39.34	4.26	9.18	26.23			
1e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>46.34</u>	<u>5.22</u>	<u>11.01</u>	<u>13.90</u>	60-62	5.18 (1H, κ, CH); 3.97 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.65 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.40 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 1.60 (3H, д, CHCH <sub>3</sub> )	80
					46.07	4.99	10.75	13.63			
1f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>39.06</u>	<u>3.99</u>	<u>9.36</u>	<u>26.49</u>	61-63	5.20 (1H, κ, CH); 3.98 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.70 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.45 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 1.60 (3H, д, CHCH <sub>3</sub> )	77
					39.34	4.26	9.18	26.23			
4a	H	Me		C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>51.27</u>	<u>6.04</u>	<u>12.97</u>		60-62	6.20 (1H, c, Het); 4.45 (2H, c, OCH <sub>2</sub> ); 3.80 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.65 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.45 (3H, c, CH <sub>3</sub> )	72
					50.94	5.66	13.20				
4b	H	Et		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>52.84</u>	<u>6.38</u>	<u>12.70</u>		70	6.10 (1H, c, Het); 4.90 (2H, c, OCH <sub>2</sub> ); 3.60 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.35 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 4.20 (2H, κ, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1.32 (3H, τ, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	70
					53.10	6.19	12.39				
4c	Me	Me		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>53.35</u>	<u>6.47</u>	<u>12.08</u>		80	6.20 (1H, c, Het); 5.10 (1H, κ, CH); 3.95 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 3.60 (3H, c, OCH <sub>3</sub> ); 2.40 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 1.60 (3H, д, CHCH <sub>3</sub> )	80
					53.10	6.19	12.39				

\* Соединение 4b - n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4750, 4c - n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4970.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений для суспензий в вазелиновом масле записаны на приборе UR-20, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  на спектрометре Mercury-300 (300 МГц). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществлен с помощью ТСХ на пластинках Silufol-254 в системе ацетон–гексан, 1:2.

Характеристики соединений **1a–f** и **4a–c** приведены в таблице.

**Нитрил (4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси)уксусной кислоты (2a)** получен как описано в работе [3] из цианметилирующей смеси ( $\text{NaCN} + 36\% \text{CH}_2\text{O}$ ) и соединения **3**.

**Нитрил 2-(4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси)пропионовой кислоты (2b)**. К 2.2 г (0.01 моль) соединения **3** в 2.8 мл (0.04 моль) нитрила молочной кислоты при 0 °С порциями добавляют раствор 0.44 г (0.011 моль)  $\text{NaOH}$  в 2 мл воды. Смесь перемешивают 1 ч при 0 °С и 30 мин при 20–22 °С. Затем к реакционной массе приливают 10 мл воды, выделившееся масло экстрагируют эфиром ( $2 \times 10$  мл), экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки эфира и избытка исходного нитрила при 83–84 °С (15 мм рт. ст.) остаток перегоняют в вакууме. Получают 1.35 г (70%) соединения **2b**, т. кип. 122–124 °С (2 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2260 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1585, 1560, 1505 ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ); 1165, 1120 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.20 (1H, с, Het); 5.20 (1H, к, OCH); 3.90 (3H, с, OCH $_3$ ); 2.45 (3H, с, CH $_3$ ); 1.60 (3H, д, CHCH $_3$ ). Найдено, %: С 56.2; Н 5.9; N 21.9.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 55.9; Н 5.7; N 21.8.

**Алкиловые эфиры 2-(4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси)алканкарбоновых кислот (4a–c)**. Через раствор 0.01 моль нитрила **2a,b** и 0.013 моль соответствующего абсолютного спирта в 15 мл абсолютного эфира при охлаждении смесью льда с солью пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Реакционную смесь выдерживают 1 сут в холодильнике, затем разбавляют 15 мл абсолютного эфира и отфильтровывают гидрохлорид иминоалкилового эфира, который хранят 1 сут в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Далее гидрохлорид растворяют в 5 мл воды и нейтрализуют  $\text{NaHCO}_3$  до pH 7. Продукт **4a** отфильтровывают, продукты **4b,c** экстрагируют эфиром ( $2 \times 10$  мл), экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ , отгоняют эфир, остаток – желтое масло.

**Алкиловые эфиры 2-[5-галоген-4-метил-6-метоксипиримидинил-2-окси]алканкарбоновых кислот (1a–f)**. Смесь 0.01 моль эфира **4a–c** и 1.8 г (0.01 моль) бромсукцинимид или 1.34 г (0.01 моль) хлорсукцинимид в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  кипятят при перемешивании 3 ч – 3 ч 30 мин. Остаток после отгонки растворителя растирают с 3 мл теплой воды, осадок продукта **1a–f** отфильтровывают, промывают на фильтре 3 мл воды. Перекристаллизовывают из гептана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, *Арм. хим. журн.*, 354 (1971).
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, Э. А. Казарян, *ХТС*, 237 (1996).
3. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, *ХТС*, 349 (2001).

Армянская сельскохозяйственная академия,  
Ереван 375009, Армения

Поступило в редакцию 19.05.2000  
После доработки 06.07.2001