

**О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ  
(3-АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-4-ОКСО-3,4-ДИГИДРО-2-  
ПИРИМИДИНИЛСУЛЬФАНИЛ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

**Ключевые слова:** сложные эфиры (3-алкоксикарбонилметил-4-оксо-3,4-дигидро-2-пиримидинилсульфанил)уксусной кислоты, сложные эфиры (2-метилсульфанил-4-оксо-3,4-дигидро-3-пиримидинил)уксусной кислоты.

Соединения с алкоксикарбонилметилгруппами в соседних положениях пиримидинового кольца могут послужить синтонами в синтезе полициклических гетеросистем. Ранее [1] наша попытка синтезировать производные пиримидина, имеющие S- и N-алкоксикарбонилметилгруппы, соответственно, в положениях 2 и 3 кольца алкилированием метиловым эфиром бромуксусной кислоты соответствующего 4-гидрокси-2-меркапто- пиримидина или метилового эфира (4-гидрокси-2-метоксикарбонил- метилсульфанил)уксусной кислоты не была успешной, так как был получен только продукт S- и O-диалкилирования. Продолжая исследование в этой области, мы нашли, что соединения **2a,b** можно получить взаимодействием соответствующих 2-метилсульфанил производных **1a,b** с метиловым или этиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты в присутствии основания:



**1,2 a**  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ; **b**  $R^1 = \text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{Et}$

Следует отметить, что соединение **2a** получено кипячением в *трет*-бу- таноле соединения **1a** с метиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты в присутствии *трет*-бутилата калия, в то время как при взаимодействии в тех же условиях соединения **1b** с этиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты образовалась сложная смесь, индивидуальные продукты из которой пока не выделены. Соединение **2b** получено при использовании в качестве основания триэтиламина.

ИК спектры получены на спектрофотометре Perkin–Elmer BX FT-IR в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Varian Unity Inova (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  относительно TMC.

Соединение **1a** синтезировано и описано ранее [2].

**Этиловый эфир (6-метил-2-метилсульфанил-5-нитро-4-оксо-3,4-дигидро-3-пиримидинил)уксусной кислоты (1b).** К раствору 2.42 г (10 ммоль) этилового эфира (6-метил-2-метилсульфанил-4-оксо-3,4-дигидро-3-пиримидинил)уксусной кислоты [3] в 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре прибавляют по каплям 0.88 г (14 ммоль)  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.45$ ). Перемешивают 0.5 ч и выливают на лед. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола. Выход 1.95 г (68%). Т. пл. 140–141 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1688, 1743 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.33 (3H, т,

$J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.48 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.69 (3H, с,  $\text{SCH}_3$ ); 4.3 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.87 (2H, с,  $\text{NCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.3, 15.6, 21.7, 45.6, 62.8, 134.7, 154.4, 158.0, 164.5, 165.7. Найдено, %: C 41.97; H 4.48; N 14.81.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 41.81; H 4.56; N 14.63.

**Метиловый эфир (5-бром-6-метил-3-метоксикарбонилметил-4-оксо-3,4-дигидро-2-пиримидинилсульфанил)уксусной кислоты (2a).** Раствор 1.54 г (5 ммоль) соединения **1a** в 15 мл абсолютного *трет*-бутанола кипятят в атмосфере азота 15 мин. Затем прибавляют по каплям раствор, приготовленный из 0.53 г (5 ммоль) метилового эфира меркаптоуксусной кислоты, 0.2 г (5 ммоль) калия и 10 мл абсолютного *трет*-бутанола. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 2 ч, охлаждают до комнатной температуры и добавляют несколько капель воды. Выделившийся осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из бензола. Выход 1.03 г (56%). Т. пл. 134–135 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1688, 1740 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.45 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.81 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.83 (3H, с,  $\text{SCH}_3$ ); 3.99 (2H, с,  $\text{SCH}_2$ ); 4.88 (2H, с,  $\text{NCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.9, 34.7, 46.2, 53.2, 53.3, 108.1, 157.7, 158.4, 161.2, 166.7, 168.4. Найдено, %: C 35.92; H 3.58; N 7.43.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 36.18; H 3.59; N 7.67.

**Этиловый эфир (6-метил-5-нитро-3-этоксикарбонилметил-4-оксо-3,4-дигидро-2-пиримидинилсульфанил)уксусной кислоты (2b).** Раствор 1.44 г (5 ммоль) соединения **1b** в 45 мл абсолютного *трет*-бутанола перемешивают при 70 °С в атмосфере азота 15 мин. Затем прибавляют по каплям раствор, приготовленный из 0.6 г (5 ммоль) этилового эфира

меркаптоуксусной кислоты, 0.51 г (5 ммоль) триэтиламина и 10 мл абсолютного *трет*-бу- танола. Реакционную смесь перемешивают 4 ч 30 мин при 70 °С, упаривают до 1/3 объема, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 3 мл воды. Выделившийся осадок отфильтровывают и высушивают при комнатной температуре. Получают 1.26 г смеси соединений, которую растворяют в смеси хлороформ–этилацетатом (20:1) и разделяют хроматографически на колонке с силикагелем (Kieselgel 60, 0.063–0.200 мм). Получают 0.44 г (31%) исходного соединения **1b**,  $R_f$  0.47 (Alugram SIL G/UV<sub>254</sub>, хлороформ–этилацетат, 20 : 1) и 0.64 г (36%) соединения **2b**,  $R_f$  0.4 (Alugram SIL G/UV<sub>254</sub>, хлороформ–этилацетат, 20 : 1). Т. пл. 102–104 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1695, 1739, 1753 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.30–1.37 (6H, м, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.44 (2H, с, SCH<sub>2</sub>); 4.26–4.32 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.88 (2H, с, NCH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.3, 14.4, 21.5, 35.0, 45.8, 62.6, 62.9, 148.0, 154.2, 157.7, 162.6, 165.4, 167.3. Найдено, %: С 43.38; Н 4.92; N 11.65. C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 43.45; Н 4.77; N 11.69.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Сядрявичюте, П. Вайнилавичюс, *Chemija (Vilnius)*, 70 (1993).
2. П. Вайнилавичюс, В. Сядрявичюте, С. Моцишките, *XTC*, 1655 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 1420 (1992)].
3. V. Jakubkiene, M. M. Burbuliene, E. Udrenaitė, V. Garaliene, P. Vainilavicius, *Pharmazie*, **57**, 610 (2002).

**В. Якубкене, Г. Валутите, А. Лопатин,**

**П. Вайнилавичюс**

Вильнюсский университет,  
Вильнюс LT-03225, Литва  
e-mail: virginija.jakubkiene@chf.vu.lt

Поступило 22.09.2006

XTC. – 2006. – № 11. – С. 1732

---