

ОСОБЕННОСТИ ТОЗИЛИРОВАНИЯ 2-ЗАМЕЩЁННЫХ ПИРИМИДИН-4(3*H*)-ОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ В α -ПОЛОЖЕНИИ БОКОВОЙ ЦЕПИ

© 2021 г. А. А. Яволовский, Д. Е. Степанов, Л. В. Грищук, С. М. Плужник-Гладырь*, И. М. Ракипов, Ю. Э. Иванов, Г. Л. Камалов

Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной Академии Наук Украины,
Украина, 65080 Одесса, Люстдорфская дорога, 86
*e-mail: sergey_pluzhnik@ukr.net

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Реакция 2-(1-гидроксиимино-2-оксо-2-фенилэтил)-6-*R*-пиримидин-4(3*H*)-онов с избытком *n*-толуолсульфохлорида осуществляется в две стадии – на первой тозилируется атом кислорода гидроксиминогруппы, а на второй – атом кислорода амидного фрагмента пиримидинового цикла. При взаимодействии полученных дитозилатов с этилендиамином замещается сульфонильная группа, находящаяся в положении 4 пиримидинового цикла. На примерах 2-[1-бензоил-2-(2-фурил)винил]-6-метилпиримидин-4(3*H*)-она, 2-[2-(4-нитрофенил)винил]-6-метилпиримидин-4(3*H*)-она и 6-метил-2-(2-оксо-2-фенилэтилтио)пиримидин-4(3*H*)-она обсуждается зависимость между строением субстрата и направлением реакции тозилирования.

Ключевые слова: пиримидин-4(3*H*)-оны, тозилирование, пиримидин-4-ил 4-метилбензосульфونات, диазиридины

DOI: 10.31857/S0514749221110057

ВВЕДЕНИЕ

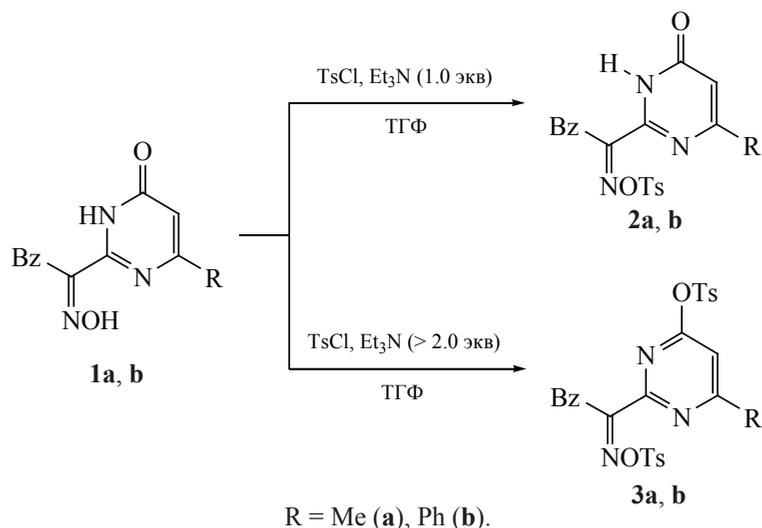
Как известно, сульфонат-анионы являются хорошими уходящими группами в реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования, а образование исходных сульфонов, как правило, не требует жёстких условий и осуществляется с высокими выходами (см., например, [1]). В частности, ранее нами было показано [2], что тозилирование 2-(1-гидроксиимино-2-оксо-2-фенилэтил)-6-метилпиримидин-4(3*H*)-онов **1a**, **b** эквимолярным количеством *n*-толуолсульфохлорида (TsCl) в тетрагидрофуране (ТГФ), в присутствии триэтиламина и при комнатной температуре приводит к образованию тозилоксииминопроизводных **2a**, **b**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как оказалось в дальнейшем, при использовании в этих же условиях более двух эквивалентов TsCl (схема 1), с высокими выходами образуются соединения, спектральные характеристики и химические превращения которых, описанные ниже, позволили приписать им строение дитозилатов **3a**, **b**.

Интересно, что при обработке соединений **3a**, **b** избытком диэтиламина при комнатной температуре (схема 2), происходит замещение только одной толуолсульфогруппы, находящейся в четвёртом положении пиримидинового цикла **4a**, **b**. С целью однозначного доказательства строения продуктов замещения, соединение **4a** было получено встреч-

Схема 1



ным синтезом из 4-бензолсульфоната **5**, как это показано на схеме 2.

В отличие от диэтиламина, метиламин легко вступает в реакцию с тозилоксииминопроизводным **2b**, ожидаемо образуя диазиридин **6** (схема 3) [3–5].

Необходимо также отметить, что образование сульфонатов, подобных соединениям **3** и **5** [6] не является общим свойством пиримидинонов и пиримидиндионов. Так, например, согласно авторам работы [7], при действии TsCl на урацил в пиридине, или на его Na-, Ag-, Hg- соли образу-

ются исключительно 1-тозилурацилы с выходами соответственно 3, 4, 5 и 9%. Подобные результаты были получены и в работах [8, 9]. Несмотря на то, что способность амбидентных соединений реагировать с переносом реакционного центра зависит от многих факторов, в нашем случае можно предположить, что реакция по связи C=O связана с характером заместителя в положении 2 цикла. Для проверки справедливости такого предположения мы провели взаимодействие TsCl с соединениями имеющими двойную связь в α -положении боковой цепи – производными 2-винил-6-метилпиримидин-4(3*H*)-онов **7** и **8**, а также способным

Схема 2

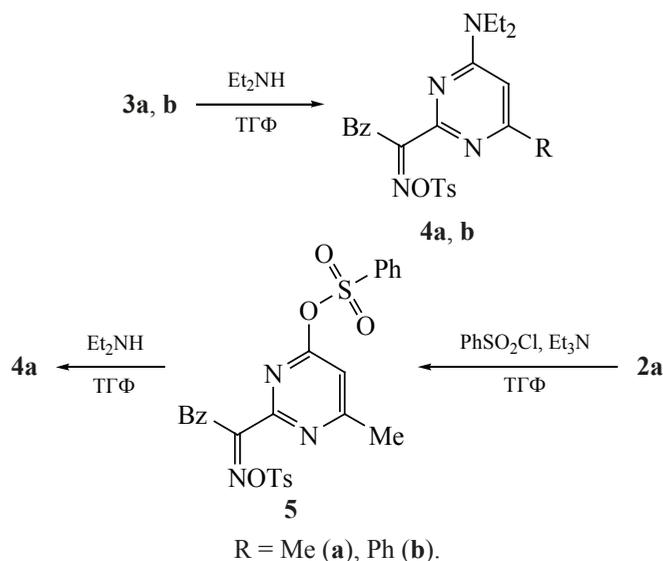
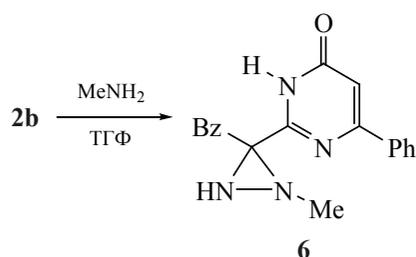


Схема 3



к *p*-π сопряжению производным 2-тиоурацила **9** (схема 4).

В результате, во всех случаях получены соответствующие 4-толуолсульфонаты **10–12** (схема 4), а приведенные превращения отличаются лишь длительностью реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры (FAB) получены на масс-спектрометре VG Analytical 7070 ED. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Varian WXP-500 (рабочая частота 499.77 и 125.67 МГц соответственно), внутренний стандарт – SiMe_4 .

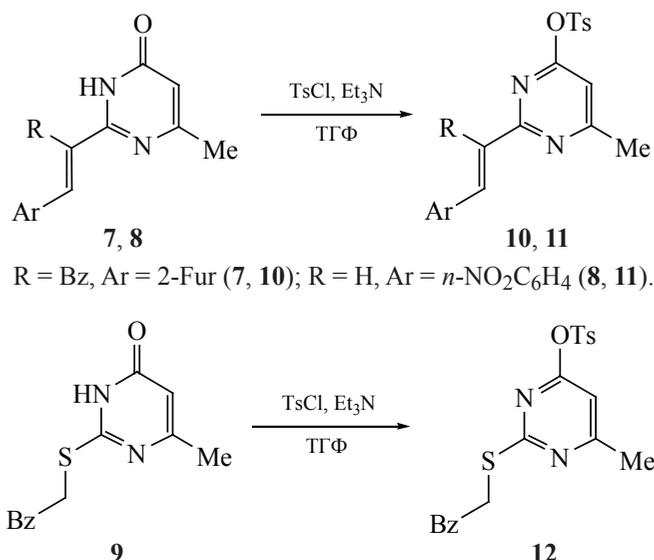
Контроль хода реакции и чистоты синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254-VIS, элюент – хлороформ–гексан, 5:1 (вещества **3a**, **b**, **4a**, **b**, **5**, **10**, **12**); метанол–ацетонитрил–хлороформ, 1:2:5 (соединения **6a**, **b**, **11**). Методики получения исход-

ных соединений приведены в работах – **1** [10], **2** [2], **7**, **8** [11], **9** [12].

Соединения 3a, b (общая методика). К насыщенному раствору 10 ммоль соединения **1** в безводном ТГФ, добавляли 6 мл свежеперегнанного триэтиламина и 30 ммоль *n*-толуолсульфохлорида и оставляли на 4 суток в закрытом сосуде при комнатной температуре. Выделившийся из реакционной смеси гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали. Фильтрат нейтрализовывали уксусной кислотой и упаривали на роторном испарителе. К остатку добавляли воду и перемешивали до затвердения осадка. Продукт отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали на фильтре водой и после высушивания в вакууме водоструйного насоса промывали от избытка TsCl горячим гептаном.

2-{2-Оксо-2-фенил-1-[(тозилокси)имино]-этил}-6-метилпиримидин-4-ил-4-метилбензолсульфонат (3a) кристаллизовали из смеси бензола с гептаном (1:1). Выход 55%, бесцветные кристаллы, т.пл. 142–145°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.31 с (3H, CH_3), 2.39 с (3H, CH_3), 2.40 с (3H, CH_3), 6.75 с (1H_{пиримидин}), 7.29–7.37 м (6H_{аром}), 7.57 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.65 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.84 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц) 8.09 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.72, 21.79, 23.96, 110.37, 128.30, 129.05, 129.14, 129.81, 129.97, 130.02, 131.71, 132.60, 133.91, 134.84, 145.97, 146.27, 157.27, 160.96, 164.49, 171.64,

Схема 4



187.97. Масс-спектр: 566 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 57.19; Н 4.14; N 7.38. $C_{27}H_{23}N_3O_7S_2$. Вычислено, %: С 57.34; Н 4.10; N 7.43.

2-{2-Оксо-2-фенил-1-[(тозилокси)имино]-этил}-6-фенилпиримидин-4-ил-4-метилбензосульфат (3b) кристаллизовали из смеси бензола с гептаном (1:1). Выход 82%, бесцветные кристаллы, т.пл. 154–155°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.44 с (3H, CH_3), 2.46 с (3H, CH_3), 7.32 т ($2H_{аром}$, J 7.5 Гц), 7.38–7.46 м ($7H_{аром}$, $1H_{пиримидин}$), 7.63 т ($1H_{аром}$, J 7.5 Гц), 7.72 д ($2H_{аром}$, J 7.5 Гц), 7.77 д ($2H_{аром}$, J 7.5 Гц), 7.98 д ($2H_{аром}$, J 8.1 Гц), 8.22 д ($2H_{аром}$, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 21.75, 21.83, 105.96, 127.15, 129.03, 129.09, 129.12, 129.15, 129.87, 130.00, 130.21, 131.75, 132.12, 132.63, 134.06, 134.28, 134.87, 146.04, 146.37, 157.66, 160.94, 165.48, 167.59, 188.13. Масс-спектр: 628 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 61.16; Н 4.06; N 6.61. $C_{32}H_{25}N_3O_7S_2$. Вычислено, %: С 61.23; Н 4.01; N 6.69.

Соединения 4a, b (общая методика). К насыщенному раствору 1 ммоль соединений **3** и **5** в безводном ТГФ, добавляли 0.5 мл диэтиламина и оставляли на сутки в закрытом сосуде при комнатной температуре. Реакционную смесь отфильтровывали, а фильтрат упаривали на роторном испарителе при температуре бани 30°C. Остаток разбавляли водой, нейтрализовали уксусной кислотой и перемешивали. Выделившееся вещество отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме водоструйного насоса.

2-[4-(Диэтиламино)-6-метилпиримидин-2-ил]-1-фенил-2-[(тозилокси)имино]этан-1-он (4a) кристаллизовали из смеси бензола с гептаном (1:1). Выход 91% из **3a** и 98% из **5**, бесцветные кристаллы, т.пл. 131–132°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.15 т (6H, $2CH_3$, J 7.0 Гц), 2.34 с (3H, CH_3), 2.40 с (3H, CH_3), 3.21 к (4H, $2CH_2$, J 7.0 Гц), 6.19 с ($1H_{пиримидин}$), 7.29 д ($2H_{аром}$, J 8.1 Гц), 7.40 т ($2H_{аром}$, J 7.6 Гц), 7.56 т ($1H_{аром}$, J 7.6 Гц), 7.79 д ($2H_{аром}$, J 7.6 Гц), 7.82 д ($2H_{аром}$, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 12.25, 21.68, 23.69, 42.70, 101.72, 126.13, 128.81, 129.02, 129.04, 132.01, 134.25, 134.38, 145.44, 156.56, 160.21, 162.72, 164.70, 189.02. Масс-спектр: 467 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 61.69; Н 5.56; N 13.97.

$C_{24}H_{26}N_4O_4S$. Вычислено, %: С 61.79; Н 5.62; N 14.01.

2-[4-(Диэтиламино)-6-фенилпиримидин-2-ил]-1-фенил-2-[(тозилокси)имино]этан-1-он (4b) кристаллизовали из смеси бензола с гептаном (1:1). Выход 77%, бесцветные кристаллы, т.пл. 140–142°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.23 т (6H, $2CH_3$, J 7.0 Гц), 2.44 с (3H, CH_3), 3.38 к (4H, $2CH_2$, J 7.0 Гц), 6.68 с ($1H_{пиримидин}$), 7.33 д ($2H_{аром}$, J 8.1 Гц), 7.37–7.47 м ($5H_{аром}$), 7.59 т ($1H_{аром}$, J 7.5 Гц), 7.85–7.89 м ($4H_{аром}$), 7.92 д ($2H_{аром}$, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 12.43, 21.72, 42.87, 98.35, 127.02, 128.60, 128.83, 129.11, 129.29, 129.58, 130.37, 132.11, 134.21, 134.57, 136.81, 145.39, 157.49, 160.95, 162.43, 162.66, 189.26. Масс-спектр: 529 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 68.82; Н 5.38; N 10.55. $C_{29}H_{28}N_4O_4S$. Вычислено, %: С 68.89; Н 5.34; N 10.60.

2-{2-Оксо-2-фенил-1-[(тозилокси)имино]-этил}-6-метилпиримидин-4-ил-бензосульфат (5). К насыщенному раствору 0.4 г (1 ммоль) соединения **2a** в безводном ТГФ, добавляли 0.1 мл свежеперегнанного триэтиламина и 0.15 мл (1.1 ммоль) бензолсульфохлорида и оставляли на сутки в закрытом сосуде при комнатной температуре. Выделившийся гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали. Фильтрат упаривали на роторном испарителе. Остаток кристаллизовали из смеси бензола с гептаном (1:1). Выход 0.53 г (98%), бесцветные кристаллы, т.пл. 150–153°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.35 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 6.80 с ($1H_{пиримидин}$), 7.34 д ($2H_{аром}$, J 8.0 Гц), 7.41 т ($2H_{аром}$, J 7.5 Гц), 7.57–7.61 м ($3H_{аром}$), 7.65–7.68 м ($3H_{аром}$), 7.86 д ($2H_{аром}$, J 8.0 Гц) 8.22 д ($2H_{аром}$, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 21.35, 23.33, 110.02, 128.00, 128.65, 128.72, 128.75, 129.46, 129.52, 129.67, 131.24, 133.43, 134.42, 145.53, 153.23, 156.84, 160.49, 163.98, 171.35, 187.47. Масс-спектр: 539 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 65.68; Н 3.79; N 7.72. $C_{25}H_{20}N_3O_7S_2$. Вычислено, %: С 55.75; Н 3.74; N 7.80.

2-(3-Бензоил-1-метилдiazеридин-3-ил)-6-фенилпиримидин-4(3H)-он (6). К насыщенному раствору 0.5 г (1 ммоль) соединения **2b** в ТГФ, добавляли 0.5 мл 33% водного раствора метиламина и оставляли на сутки в закрытом сосуде при температуре 2°C. Реакционную смесь упаривали

на ротормном испарителе при температуре бани 30°C. Остаток разбавляли водой, нейтрализовали уксусной кислотой и перемешивали до образования твёрдого осадка. Выделившееся вещество отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме водоструйного насоса. Кристаллизовали из этанола. Выход 0.2 г (57%), бесцветные кристаллы, т.пл. 188–190°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.44 с (3H, CH₃), 4.68 уш.с (1H, NH_{диазирин}), 6.94 с (1H_{пиримидин}), 7.34–7.43 м (3H_{аром}), 7.53 т (2H_{аром}, J 7.5 Гц), 7.63 т (1H_{аром}, J 7.5 Гц), 7.78 д (2H_{аром}, J 7.5 Гц), 8.04 д (2H_{аром}, J 7.5 Гц), 11.99 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 46.64, 64.14, 107.45, 126.67, 128.46, 128.84, 129.04, 129.65, 130.73, 133.86, 134.30, 135.77, 160.54, 191.83. Масс-спектр: 333 [$M + \text{H}$]⁺. Найдено, %: С 68.61; Н 4.92; N 16.79. C₁₉H₁₆N₄O₂. Вычислено, %: С 68.66; Н 4.85; N 16.86.

2-[1-(Фуран-2-ил)-3-оксо-3-фенилпроп-1-ен-2-ил]-6-фенилпиримидин-4-ил 4-метилбензосульфонат (10). К раствору 0.3 г (1 ммоль) соединения **7** в 50 мл ТГФ и 0.1 мл триэтиламина прибавляли 0.2 г (1 ммоль) тозилхлорида, перемешивали до растворения и оставляли на 25 сут при комнатной температуре, добавляя на пятые и десятые сутки по 0.1 г тозилхлорида и 0.05 мл триэтиламина. Затем реакционную смесь отфильтровывали и промывали небольшим количеством тетрагидрофурана. Фильтраты нейтрализовали уксусной кислотой и отгоняли растворитель на ротормном испарителе. К остатку добавляли воду, перемешивали и декантировали. Остаток растворяли в бензоле, сушили безводным сульфатом натрия, отфильтровывали от осушителя и отгоняли растворитель на ротормном испарителе. Продукт кристаллизовали из смеси бензола с гексаном (1:2). Выход 0.3 г (66%), бесцветный порошок, т.пл. 141–142°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.35 с (3H, CH₃), 2.41 с (3H, CH₃), 6.31 д.д (1H_{фуран}, J 3.1, 1.5 Гц), 6.51 д (1H_{фуран}, J 3.1 Гц), 6.65 с (1H_{пиримидин}), 7.24 д (1H_{фуран}, J 1.5 Гц), 7.30 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 7.37 т (2H_{аром}, J 7.5 Гц), 7.49 т (1H_{аром}, J 7.5 Гц), 7.78 с (1H_{олефин}), 7.82 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 7.92 д (2H_{аром}, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.29, 23.71, 107.36, 111.88, 115.21, 122.95, 128.07, 128.21, 128.66, 129.32, 132.78, 133.27, 133.66, 136.54, 144.71, 145.10, 149.77, 163.08, 163.58, 170.59,

196.13. Масс-спектр: 461 [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 60.91; Н 4.12; N 5.61. C₂₅H₂₀N₂O₅S. Вычислено, %: С 65.21; Н 4.38; N 6.08.

6-Метил-2-(4-нитростирил)пиримидин-4-ил 4-метилбензосульфонат (11). К смеси 0.26 г (1 ммоль) соединения **1** и 0.2 г (1 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида в 20 мл безводного ТГФ, добавляли 0.1 мл свежеперегнанного триэтиламина и оставляли на 30 сут в закрытом сосуде при комнатной температуре. Выделившийся из реакционной смеси гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали. Фильтрат упаривали на ротормном испарителе. Остаток промывали водой и фильтровали через фильтр Шотта, высушивали в вакууме водоструйного насоса. Экстрагировали продукт горячим гептаном. Выделившийся при охлаждении из раствора осадок отфильтровывали. Выход 0.15 г (37%), бесцветные кристаллы, т.пл. 182–185°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.46 с (3H, CH₃), 2.54 с (3H, CH₃), 6.80 с (1H_{пиримидин}), 7.16 д (1H_{олефин}, J 16.0 Гц), 7.39 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.66 д (2H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.76 д (1H_{олефин}, J 16.0 Гц), 7.97 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.23 д (2H_{аром}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.40, 23.76, 107.88, 123.71, 127.66, 128.30, 129.34, 130.04, 133.37, 136.13, 141.49, 145.38, 147.43, 163.26, 163.72, 170.62. Масс-спектр: 412 [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 60.91; Н 4.12; N 5.61. C₂₀H₁₇N₃O₅S. Вычислено, %: С 58.39; Н 4.16; N 10.21.

6-Метил-2-[(2-оксо-2-фенилэтил)тио]пиримидин-4-ил 4-метилбензосульфонат (12). К раствору 0.8 г (3 ммоль) соединения **9** в 60 мл ТГФ и 3.5 мл триэтиламина прибавляли 0.7 г (3.6 ммоль) тозилхлорида, перемешивали до растворения и оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем реакционную смесь отфильтровывали и промывали небольшим количеством ТГФ. Фильтрат нейтрализовали уксусной кислотой и отгоняли растворитель на ротормном испарителе. К остатку добавляли 100 мл воды, оставляли на ночь, фильтровали через фильтр Шотта, промывали небольшим количеством воды. Остаток растворяли в бензоле, сушили безводным сульфатом натрия, отфильтровывали от осушителя и отгоняли растворитель на ротормном испарителе. Остаток растирали с гексаном, отфильтровывали и кристаллизовали из смеси бензола с гексаном

(1:2). Выход 0.73 г (56%), бесцветные кристаллы, т.пл. 80°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.30 с (3H, CH_3), 2.33 с (3H, CH_3), 4.48 с (2H, CH_2), 6.52 с (1H_{пиримидин}), 7.23 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 7.44 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.55 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.80 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 7.96 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.22, 23.24, 38.02, 105.20, 127.97, 128.17, 128.25, 129.33, 132.83, 133.08, 135.71, 145.71, 163.29, 170.07, 171.08, 193.08. Масс-спектр: 415 $[M + 1]^+$. Найдено, %: С 57.89; Н 4.42; N 6.71. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 57.96; Н 4.38; N 6.76.

ВЫВОДЫ

Рассмотренные примеры образования в мягких условиях сульфонов пиридинового ряда и возможность использования последних как полупродуктов аминирования амидного фрагмента пиридинового свидетельствуют, на наш взгляд, о целесообразности дальнейшего исследования структурных особенностей производных пиридин-4(3H)-онов, определяющих результаты реакции электрофильного замещения с участием арилсульфохлоридов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яволовский Аркадий Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1655-170X>

Степанов Дмитрий Евгеньевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1044-6754>

Гришук Лидия Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7118-0358>

Плужник-Гладырь Сергей Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2131-0003>

Ракипов Ильдар Марсович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3177-0724>

Иванов Юрий Эдуардович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9274-6333>

Камалов Герберт Леонович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3959-5000>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Э.И., Яволовский А.А., Кукленко Е.А., Тимофеев О.С. *ХГС*. **1991**, *2*, 272–274. [Ivanov E.I., Yavolovskii A.A., Kuklenko E.A., Timofeev O.S.

Chem. Heterocycl. Compd. **1991**, *27*, 225–227.] doi 10.1007/BF00476763

2. Яволовский А.А., Иванов Ю.Э., Гришук Л.В., Кравцов В.Х., Фонарь М.С., Камалов Г.Л. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1202–1207. [Yavolovskii A.A., Ivanov Yu.E., Grishchuk L.V., Kravtsov V.Kh., Fonari M.S., Kamalov G.L. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1213–1217.] doi 10.1134/S1070428018080158
3. Зейфман Ю.В., Абдуганиев Ё.Г., Рохлин Е.М., Кнунянц И.Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1972**, *12*, 2737–2741. [Zeifman Yu.V., Abduganiev E.G., Rokhlin E.M., Knunaynz I.L. *Russ Chem Bull.* **1972**, *12*, 2667–2671.] doi 10.1007/BF00849836
4. Костяновский Р.Г., Шустов Г.В., Марков В.И. *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1974**, *12*, 2823–2827. [Kostyanovsky R.G., Shustov G.V., Markov V.I. *Russ Chem Bull.* **1974**, *23*, 2725–2728.] doi 10.1007/BF00923717
5. Петухова В.Ю., Стреленко Ю.А., Лысенко К.А., Махова Н.Н. *Изв. РАН, сер. хим.* **2007**, *8*, 1491–1495. [Petukhova V.Yu., Strelenko Yu.A., Lyssenko K.A., Makhova N.N. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1550–1554.] doi 10.1007/s11172-007-0241-7
6. Vedres A., Szantay Cs., Balogh Gy., Horvath J., Messter T. Заявка FI793307 (A) (**1980**). Финляндия.
7. Мартиросян З.А., Гунар В.И., Завьялов С.И. *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1970**, *8*, 1841–1844. [Martirosyan Z.A., Gunar V.I., Zav'yalov S.I. *Russ. Chem. Bull.* **1970**, *19*, 1732–1735.] doi 10.1007/BF00996514
8. Kaznar B., Krizmanic I., Zinic M. *Nucleosides Nucleotides*. **1997**, *16*, 1067–1071. doi 10.1080/07328319708006134
9. Janeba Z., Balzarini J., Graciela A., Snoeck R., De Clercq E., Robins M.J. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 580–586. doi 10.1139/V06-041
10. Яволовский А.А., Гришук Л.В., Ракипов И.М., Степанов Д.Е., Иванов Ю.Э., Камалов Г.Л. *ХГС*. **2012**, *10*, 1598–1602. [Yavolovskii A.A., Grishchuk L.V., Rakipov I.M., Stepanov D.E., Ivanov Yu.E., Kamalov G.L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *10*, 1487–1491.] doi 10.1007/s10593-013-1162-z
11. Яволовский А.А., Гришук Л.В., Бевзюк Е.И., Иванов Ю.Э., Степанов Д.Е., Плужник-Гладырь С.М., Камалов Г.Л. *ЖОХ*. **2014**, *84*, 777–781. [Yavolovskii A.A., Grishchuk L.V., Bevzyuk E.I., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kamalov G.L. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 869–874.] doi 10.1134/S1070363214050156
12. Hurst D.T., Beautont C., Jones D.T.E., Kingsley D.A., Partridge J.D., Rutherford T.J. *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1209–1219. doi 10.1071/CH9881209

Specific Features of Tosylating the 2-Substituted Pyrimidine-4(3H)-ones Containing a Double Bond in the α -Position of the Side Chain

A. A. Yavolovskii, D. E. Stepanov, L. V. Grishchuk, S. M. Pluzhnik-Gladyr*, I. M. Rakipov, Yu. E. Ivanov, and G. L. Kamalov

*A.V. Bogatskii Physicochemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080 Ukraine
e-mail: sergey_pluzhnik@ukr.net

Received May 14, 2021; revised May 28, 2021; accepted June 5, 2021

The reaction of 2-(1-hydroxyimino-2-oxo-2-phenylethyl)-6-R-pyrimidin-4(3H)-ones with an excess of *p*-toluenesulfochloride is carried out in two stages – at the first one the oxygen atom of the hydroxyimino group is tosylated and the second one is the oxygen atom of the amide fragment of the pyrimidine ring. The interaction of the obtained ditosylates with ethylenediamine replaces the sulfonyl group, located at position 2 of the pyrimidine ring. In the examples of 2-[1-benzoyl-2-(2-furyl)vinyl]-6-methylpyrimidin-4(3H)-one, 2-[2-(4-nitrophenyl)vinyl]-6-methylpyrimidin-4(3H)-one and 6-methyl-2-(2-oxo-2-phenylethylthio)pyrimidin-4(3H)-one the relationship between the structure of the substrate and the direction of the tosylation reaction is discussed.

Keywords: pyrimidine-4(3H)-ons, tosylation, pyrimidine-4-yl 4-methylbenzosulfonates, diaziridines