

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-S-АЛКИЛ-3-АЛЛИЛ-4-ОКСОПИРИМИДИНОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ ТЕЛЛУРА (IV)**

**Хрипак С.М., Якубец В.И., Добов А.А.**

Изучено взаимодействие 2-S-алкил-3-аллил-4-оксопиримидинов с хлоридом(бромидом) теллура (IV). Установлено, что реакция проходит с образованием

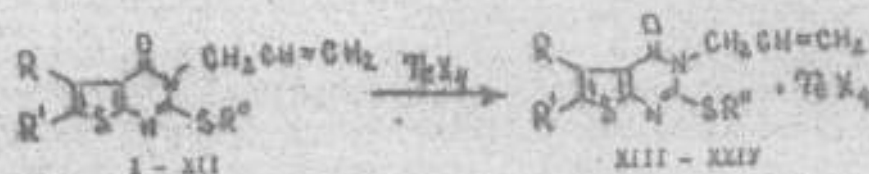
устойчивых комплексных соединений при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ. Использование галогенидов селена (IV) в указанной реакции приводит к осмолению реакционной смеси.

Ранее было показано, что при взаимодействии производных 2-тио-3-аллил-4-оксотieno[2,3-d]пиримидинов с бромом проходит реакция электрофильной циклизации с образованием тиазольного ядра [1].

Известно, что галогениды теллура (IV) проявляют склонность к реакциям присоединения по кратным связям, которые в зависимости от условий могут протекать согласно правилу Марковникова или антомальево [2]. Хлориды и бромиды теллура (IV) с ароматическими аминами, тиомочевинной образуют различные комплексные соединения, в том числе и четырехвалентного теллура [3].

Реакции галогенидов теллура (IV) с конденсированными гетероциклическими соединениями, содержащими в кольце фрагмент адилтиомочевинны, до настоящего времени не изучались. В связи с этим представляло интерес изучение реакции галогенидов теллура (IV) с производными 2-S-алкил-3-аллил-4-оксотieno [2,3-d] пиримидинов (соединения I-XII), в состав которых входит такой фрагмент.

Установлено, что процесс взаимодействия I-XII с хлоридом (бромидом) теллура (IV) протекает довольно гладко с применением в качестве растворителя уксусной кислоты при эквимолекулярном соотношении реагирующих компонентов с образованием комплексных соединений XIII-XXIV:



(Расшифровка радикалов соединений I-XXIV приведена в табл.1). Выход конечных продуктов XIII-XXIV составляет 80-100%. В случае применения электрофила хлорида теллура (IV) реакция протекает при кипячении реакционной смеси в течение 5-10 минут, а в случае бромиды теллура (IV) - при комнатной температуре на протяжении суток. Все образующиеся продукты являются кристаллическими веществами плохо растворимыми в неполярных растворителях и имеют окраску, которая зависит от типа галогена: теллурбромпроизводные - желтые, а теллурхлорпроизводные - белые.

Выделенные соединения XIII-XXIV имеют комплексное строение, поскольку галогены, входящие в их состав, определяются титрованием нитратом серебра. Кроме того, при действии на них воды или щелочных растворов выделяются исходные вещества I-XII.

На основании указанных свойств и данных элементного анализа, ПМР и ИК-спектров (табл.1, 2) для соединений XIII-XXIV предложено строение комплексных соединений в соотношении галогенид теллура (IV): алкилпроизводное тienoпиримидина равном 1:1.

При использовании галогенидов селена (IV) вместо галогенидов теллура (IV) в указанной выше реакции проходит осмоление реакционной смеси и выделение металлического селена.

Таблица 1.

Выходы и ИК-спектры соединений XIII-XXIV.

Исх-с вещ-ва	Продукты реакции								
	№№	R	R'	R''	X	T <sub>max</sub> °C (прим.)	ИК- спектр., см <sup>-1</sup>		Выход, %
							C=O	C=N	
I	XIII	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub>	Br	175	1690	1625	85
II	XIV	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	Br	181-182	1695	1625	76
III	XV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	163	1690	1620	90
IV	XVI	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	182-183	1680	1620	95
V	XVII	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	178-178	1690	1625	83
VI	XVIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	184-186	1685	1620	82
VII	XIX	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub>	Cl	208-210	1700	1630	100
VIII	XX	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	Cl	196-198	1680	1620	98
IX	XXI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	223-224	1685	1625	98
X	XXII	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	206-208	1680	1620	87
XI	XXIII	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	197-199	1690	1620	80
XII	XXIV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	195-196	1685	1625	86

Таблица 2.

Данные спектров ПМР и элементного анализа соединений XIII-XXIV.

№№ соед-в	Химический сдвиг, м. д.				Брутто- формула	Найдено, % // Вычислено, %			
	δ-R'	N-CH <sub>2</sub> g	=CH <sub>2</sub> g	CHm		C	H	N	Hal
XIII	2,58a	4,73	5,25	5,85	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>	22,5 22,7	2,2 2,1	3,7 3,8	42,3 43,2
XIV	2,63a	4,73	5,20	5,92	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>	21,2 21,0	1,9 2,0	3,7 3,8	43,9 44,0
XV	2,59a	4,73	5,26	5,90	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>	-	-	3,9 3,9	44,5 44,8
XVI	3,16б	4,70	5,20	6,0	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>	-	-	3,7 3,8	40,3 42,4
XVII	3,12б	4,65	5,25	6,05	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>	-	-	3,8 3,8	-
XVIII	3,18б	4,73	5,26	6,1	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>	22,0 21,5	2,2 2,2	3,7 3,8	-
XIX	2,60a	4,77	5,30	5,95	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	22,6 22,9	2,2 2,8	5,1 5,0	25,9 25,3
XX	3,62a	4,74	5,28	5,90	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	28,0 28,4	2,6 2,7	5,2 5,1	25,3 25,9
XXI	2,65a	4,71	5,24	5,94	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	-	-	5,2 5,2	26,5 26,3
XXII	3,42б	4,72	5,18	5,99	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	30,8 31,2	3,0 3,1	4,7 4,9	25,8 24,6
XXIII	-	-	-	-	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	-	-	5,1 5,0	25,0 25,3
XXIV	3,25б	4,75	5,25	6,03	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	-	-	5,1 5,1	25,3 25,8

Примечание: а - синглет (S-CH<sub>3</sub>); б - дублет, дублетов (S-CH<sub>2</sub>).

### Экспериментальная часть.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в таблетках с KBr; спектры ЯМР записаны на установке "Bruker"-100 МГц, внутренний стандарт TMS.

Характеристики соединений представлены в таблицах 1 и 2.

2-Метилтио-3-аллил-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидробензо[*b*]тиено[2,3-*d*]пиримидин-теллуртетрабромид (XIII). К 0,29 г (1 ммоль) 2-метилтио-3-аллил-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидробензо[*b*]тиено-[2,3-*d*]пиримидина (I) в 50 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют по каплям 0,16 г (1 ммоль) оксида теллура (IV), растворенного в 2 мл концентрированной бромисто-водородной кислоты. Смесь периодически перемешивают. Реакцию проводят при комнатной температуре на протяжении 24 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей уксусной кислотой и затем эфиром.

Аналогично получают бромсодержащие комплексные соединения XIV-XVIII из соответствующих исходных соединений II-VI.

2-Метилтио-3-аллил-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидробензо[*b*]тиено[2,3-*d*]пиримидин-теллуртетрахлорид (XIX). К 0,29 г (1 ммоль) I растворенного в 50 мл ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре прибавляют по каплям 0,16 г (1 ммоль) оксида теллура (IV) растворенного в 3 мл 37%-ной соляной кислоты. Реакционную смесь кипятят 5-10 мин. Выпавший осадок горячим отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Аналогично получают хлорсодержащие комплексные соединения XIX-XXIV из соответствующих исходных соединений VII-XII.

### ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие галогенидов теллура (IV) с 2-S-алкил-3-аллил-4-оксо-тиено[2,3-*d*]пиримидинами проходит с образованием стойких комплексных соединений с хорошими выходами при соотношении субстрат: галогенид теллура (IV) - 1:1.

2. Окраска комплексных соединений зависит от типа галогена (хлориды - белые; бромиды - желтые). Комплексные соединения разлагаются водой или щелочными растворами с образованием исходных субстратов.

3. Применение галогенидов селена (IV) в указанных реакциях комплексообразования приводит к осмолению реакционной смеси, выделению металлического селена.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. Смолянка И.В., Добош А.А., Хрипак С.М. Галогенирование некоторых замещенных 3-аллил-2-меркапто-3,4-дигидротieno[2,3-*d*]пиримидина. ХГС., 1973, N9, с.1289.

2. Садеков И.Д., Ривкин Б.В., Минкин В.И. Теллурорганические соединения в органическом синтезе. Усп.хим., 1987, т.56, N4, с.586.

3. Рябчиков Д.И., Назаренко И.И. Новое в химии комплексных соединений селена и теллура. Усп.хим., 1964, т.33, N1, с.108.

### SUMMARY

*Khripak S.M., Jakybec V.I., Dobosh A.A.*

We have studied reaction 2-S-alkyl-3-allyl-4-oxo-thyeno [2,3-*d*] pyrimidines with chloride /bromide/ of tellur (IV).

It has been proved that the reaction takes place with that the formation of solid complex compounds in equimolecular correlation of reacting substances.

The use of halogenide selen (IV) in the given reaction leads to decay of the mixture.