УДК 547.853.3+547.779.1+ 547.789.13 + 547.792.1 + 547.792.

Кут М.М., асп.; **Онисько М.Ю.,** к.х.н., доц.; **Лендєл В.Г.,** д.х.н., проф.

ТЕЛУРОЦИКЛІЗАЦІЯ КОНДЕНСОВАНИХ S-АЛКЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ 4-ОКСОПІРИМІДИН-2-ТІОНУ

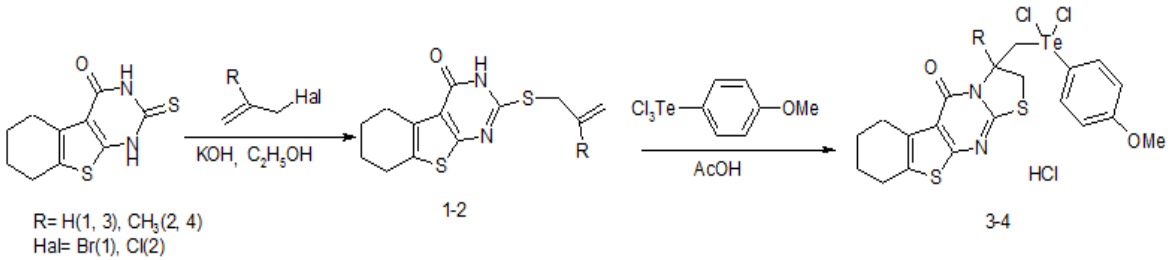
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: muonysko@gmail.com

Реакції електрофільної гетероциклізації широко використовуються для синтезу конденсованих гетероциклічних систем [1]. Телуровмісні електрофіли в таких реакціях вивчені недостатньо. Дослідження їх взаємодії з ненасиченими субстратами має безперечне теоретичне значення для розвитку органічної хімії. Арилтелуртригалогеніди є найбільш перспективними серед таких реагентів з точки зору їх стабільності. Так, в літературі зустрічаються відомості про використання арилтелуртрихлоридів в реакціях з ненасиченими кислотами [2, 3], спиртами і фенолами [4, 5], етерами [5] і дикарбонільними сполуками [6, 7].

Метою даного дослідження є взаємодія арилтелуртрихлоридів з S-алкенільними N-1,3-незаміщеними конденсованими похідними 4-оксопіримідин-2-тіону. Анелювання гетероциклічних ядер до конденсованого піримідинового циклу електрофільною циклізацією розкриває нові перспективи та можливості утворення нових функціональних похідних піримідину та дає можливість дослідити регіохімію процесу утворення поліциклічних телуровмісних гетероциклів.

В попередніх роботах [8, 9] було встановлено, що телуроциклізація N-алкенільних похідних 4-оксопіримідин-2-тіону *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридами відбувається за участю нуклеофільного центру атома сульфуру з регіоселективним утворенням лінійної трициклічної системи і екзоциклічним арилтелуровим фрагментом. Натомість, при взаємодії арилтелуртрихлоридів з N-1,3-незаміщеними S-алкеніл-4-оксотієно[2.3-d]піримідинами регіоселективність процесу телуроциклізації може змінюватися, а саме: можна очікувати утворення конденсованої системи лінійної або ангулярної будови.

Встановлено, що при взаємодії тіоетерів **1, 2** з *n*-метоксіфенілтелуртрихлоридом в середовищі льодяної оцтової кислоти відбувається анелювання тіазолінового циклу з утворенням лінійних конденсованих систем **3, 4**. Будову отриманих телуровмісних поліциклічних гетероциклів доведено спектральними дослідженнями, склад елементним аналізом. Так, в спектрах ПМР продуктів циклізації **3, 4** чітко видно зміну характеру прояву сигналів протонів алільного(металільного) фрагменту і появу протонів арилтелурового фрагменту. Утворення гетероциклів з лінійним анелюванням тіазолінового циклу доведено даними ІЧ-спектрів. З даних ІЧ-спектра видно смугу поглинання карбонільної групи продукту циклізації **4** при 1680 $см^{-1}$, що характерно для лінійної структури.



© Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г.

Таким чином, досліджено взаємодію *п*-метоксіфенілтелуртрихлориду з N-1,3-незаміщеними S-алкеніл-4-оксотієно[2.3-d]піримідинами і доведено утворення лінійної трициклічної конденсованої системи.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для ^{1}H 400 МГц, а для ^{13}C – 100 МГц. Точки топлення вимірювали на приладі Stuart Melting Point 30. Елементний аналіз проводили на приладі Elementar Vario MICRO.

Загальна методика синтезу тіоетерів 1, 2

До 0,03 моль вихідного тіону, розчиненого в еквімолярній кількості водно-спиртового розчину гідроксиду калію, додають 0,04 моль аліл(металіл)броміду і нагрівають протягом 2 годин. Осад фільтрують кристалізують з етанолу.

2-Алілтіо-5,6,7,8-тетрагідробензо[b]тієно-[2,3-d]піримідин-4(3H)-он 1. Вихід 95%. $T_{топл}$ 242-243°C. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ 12.6 (s, 1H,), 5.92 (m, 1H,), 5.31 (d, J 17.4 Hz, 1H), 5.13 (d, J 10.8 Hz, 1H), 3.80 (d, J 6.6 Hz, 2H), 2.81-2.69(m, 4H), 1.74 (m, 4H). Вирахувано для $C_{13}H_{14}N_2OS_2$, %: C, 56.09; H, 5.07; N, 10.06; S, 23.04. Знайдено, %: C, 55.98; H, 5.01; N, 10.03; S, 22.97.

2-Металілтіо-5,6,7,8-тетрагідробензо[b]-тієно[2,3-d]піримідин-4(3H)-он 2. Вихід 89%. $T_{топл}$ 216-217°C. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ 12.6 (s, 1H,), 5.02 (s, 1H,), 4.88 (s, 1H), 3.85 (s, 2H), 2.82-2.70 (m, 4H), 1.78 (s, 3H), 1.74 (m, 4H). Вирахувано для $C_{14}H_{16}Cl_2N_2OS_2$, %: C, 57.50; H, 5.52; N, 9.58; S, 21.93. Знайдено, %: C, 57.43; H, 5.48; N, 9.55; S, 21.89.

Загальна методика синтезу арилтелурометил-[1,3]тіазоло[3,2-*a*]тієно[2,3-*d*]піримідин-5-онів 3, 4

До 0,005 моль вихідного тіоетеру **1, 2,** розчиненого в льодяній оцтовій кислоті, додають еквімолярну кількість розчину *п*-метоксифенілтелуртрихлориду в оцтовій кислоті. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 6-8 годин, осад фільтрують і промивають оцтовою кислотою.

3-дихлоро-(4-метоксифеніл)-телурометил-5,6,7,8-тетрагідро-5*H*-[1,3]тіазоло[3,2-*a*]тієно[2,3-*d*]піримідин-5-он 3 Вихід 57%. $T_{топл}$ 171-173°C. ^{1}H NMR: (400 MHz, DMSO-d6) δ 8.33 (d, J 8.0 Hz, 2H), 7.94 (d, J 8.0 Hz, 2H), 4.09 (s, 2H), 3.93 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.82-2.70(m, 4H), 2.16 (s, 3H), 1.74 (m, 4H). Вирахувано для $C_{20}H_{21}Cl_3N_2O_2S_2Te$, %: C, 38.78; H, 3.42; N, 4.52; S, 10.35. Знайдено, %: C, 38.74; H, 3.38; N, 4.47; S, 10.31.

3-дихлоро-(4-метоксифеніл)-телурометил-3-метил-5,6,7,8-тетрагідро-5*H*-[1,3]тіазоло [3,2-*a*]тієно[2,3-*d*]піримідин-5-он 4 Вихід 61%. $T_{топл}$ 166-168°C. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d6) 8.33 (d, J 8.0 Hz, 2H), 8ю02 (d, J 8.0 Hz, 2H), 5.52 (m, 1H), 4.10 (d, J 8.0 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.59 (d, J 8.0 Hz, 2H) 2.82-2.72 (m, 4H), 1.74 (m, 4H). Вирахувано для $C_{21}H_{23}Cl_3N_2O_2S_2Te$, %: C, 39.81; H, 3.66; N, 4.42; S, 10.12. Знайдено, %: C, 39.26; H, 3.30; N, 4.43; S, 10.26.

Список використаних джерел

1. Лендєл В.Г., Онисько М.Ю., Сливка М.В., Балог І.М., Король Н.І., Кривов'яз А.О., Кут М.М., Луцьо С.А, Русин І.Ф., Фаринюк Ю.І., Фізер М.М., Хрипак Н.П. Наукова школа кафедри органічної хімії. Електрофільна гетероциклізація як універсальний метод створення гетероциклічних систем. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 1(35), 16–21.

2. Moura Campos M., Petragnani N. Nachbargruppenbeteiligung bei Additionsreaktionen, IV. Darstellung von α.α-disubstituierten δ-Arylselenenyl- und δ-Aryltelluro-γ-valerolactonen. *Chem. Ber*. 1960, 93, 317.

3. Comasseto J.V., Petragnani N. Cyclofunctionalization with Aryltellurium Trichlorides. *Synth. Commun.* 1983, 13, 889.

4. Comasseto J.V., Ferraz H.M.C., Petragnani N., Brandt C.A. Cyclofunctionalization of unsaturated alcohols with aryltellurium trihalides. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 5611.

5. Comasseto J.V., Grazini M.V.A. Cyclization of olefinic benzyl ethers with aryltellurium trichlorides. *Synth. Commun*. 1992, 22, 949.

6. Ferraz M.H.C., Sano M.K., Scalfo A.C. Tellurium and Iodine Promoted Cyclofunctionalization of Alkenyl Substituted β-Keto Esters. *Synlett* 1999, 5, 567.

7. Stefani H.A., Petragnani N., Brandt C.A., Rando D.G., Valduga C.J. Seleno and Telluro Cyclofunctionalization of α, γ-Diallyl-β-ketoesters:

Polysubstituted Furan Derivatives. *Synth. Commun*. 1999, 29, 3517.
8. Kut M., Onysko M., Lendel V. Heterocyclization of 5,6-Disubstituted 3-alkenyl-2-thioxothieno[2,3-d]pyrimidin-4-one with *p*-Alkoxyphenyltellurium trichloride. *Heterocycl. Commun*. 2016, 22(6), 347–350.
9. Гевці Т.О. Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г. Гетероциклізація 5-аліл-6-тіоксо-1-метилпіразоло[3,4-d]піримідин-4-ону *п*-метоксіфенілтелуртрихдоридом. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 2(34), 67–70.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2017.

TELLUROCYCLIZATION OF FUSED S-ALKENYL DERIVATIVES OF 4-OXOPIRYMIDYN-2-THIONE

Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G.

The interaction of p-metoxyphenyltellurium trichloride with N-1,3-unsaturated S-alkenyl-4-oxothieno[2,3-d]pyrimidines was investigated. The formation of linear tricycled fused system 3-aryltelluromethyl[1,3]thiazolo[3,2-a]thieno[2,3-d]pyrimidine-5-ones was proved.