

УДК 547.853.3+547.779.1+ 547.789.13

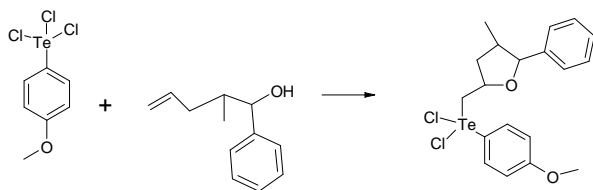
Гевці Т.О., студ.; Кут М.М., асп.; Онисько М.Ю., к.х.н., доц.;  
Лендел В.Г., д.х.н., проф.

## ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ 5-АЛІЛ-6-ТІОКСО-1-МЕТИЛПІРАЗОЛО[3,4-*d*]ПІРИМІДИН-4-ОНУ *n*-МЕТОКСІФЕНІЛТЕЛУРТРИХЛОРИДОМ

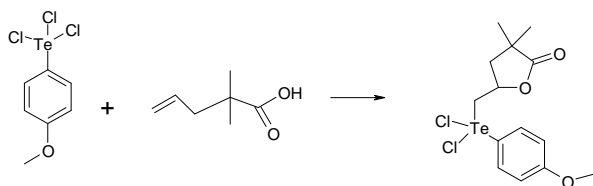
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна, 46;  
e-mail: muonyisko@gmail.com

Реакції електрофільного приєднання до ненасичених сполук широко використовуються для синтезу різноманітних гетероциклічних систем. Телуровмісні електрофіли в таких реакціях вивчені недостатньо. Дослідження їх взаємодії з ненасиченими субстратами має безперечне теоретичне значення для розвитку органічної хімії, а продукти приєднання можуть знайти практичне використання в сільському господарстві як рідрегулюючі агенти, в промисловості – як напівпровідники і в медицині – як протиракові та імуностимулюючі препарати.

Особливий інтерес представляють такі електрофільні реагенти як арилтелуртригалогеніди. В літературі зустрічаються відомості про використання фенілтелуртрихлоридів з донорними замісниками в реакціях з ненасиченими спиртами, фенолами та кислотами. Так, в роботах авторів [1, 2] показана дія *n*-метоксіфенілтелуртрихлориду на ненасичені спирти як циклізуючих агентів з утворенням похідних тетрагідрофурану:



При дії таких телурових електрофілів на ненасичені кислоти утворюються лактони з екзоциклічним телуровим фрагментом [3].

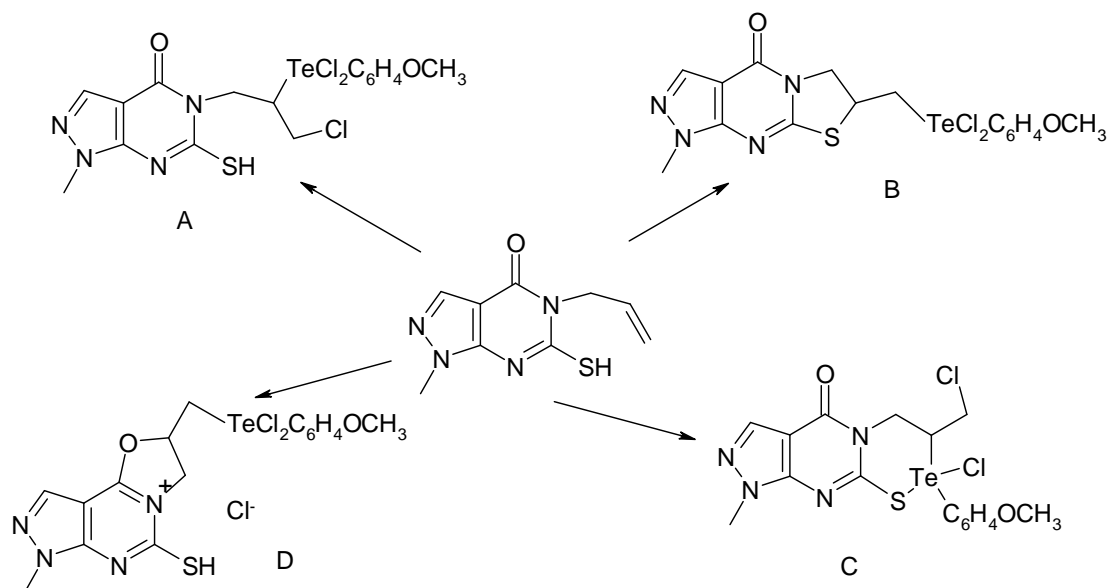


Дія арилтелуртригалогенідів на пропаргіловий спирт та його похідні утворюються продукти приєднання [4]. Слід звернути увагу, що, в залежності від структурних особливостей похідного пропаргілового спирту, утворюються один або два геометричних ізомери.

Однак, використання телурових електрофілів з меркаптопхідними ненасиченими сполуками вивчені недостатньо. Тому, нами поставлено за мету дослідити взаємодію *n*-метоксіфенілтелуртрихлориду з 5-аліл-6-тіоксо-1-метилпіразолопіримідин-4-оном, який синтезований за описаною методикою [5].

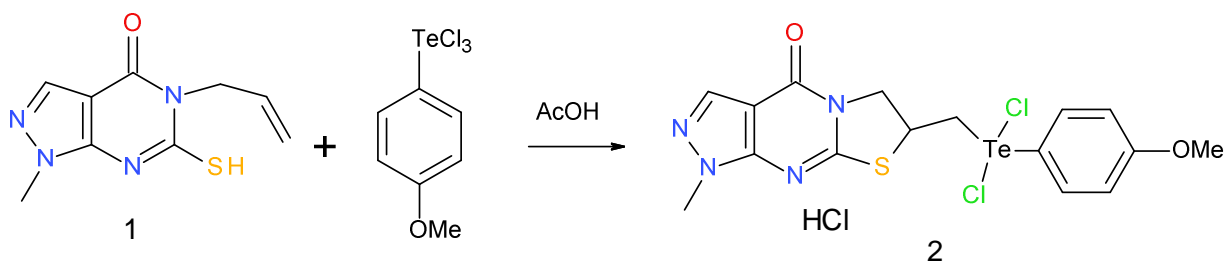
Синтез *n*-метоксіфенілтелуртрихлориду проводили, виходячи з тетрахлориду телуру та анізолу. Тетрахлорид телуру синтезували пропускаючи хлор в кварцову трубку з елементарним телуром при нагріванні. Враховуючи здатність тетрахлориду телуру до гідролізу, його зразу використовували в реакцію з анізолом в середовищі бензену [6]. Слід зауважити, що в цій реакції використовують ацени з донорними замісниками, так як виходи продуктів з акцепторними замісниками є дуже низькі. Фізико-хімічні характеристики синтезованих арилтелуртрихлоридів відповідають літературним даним.

Вихідний 5-аліл-1-метил-6-тіопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-он містить декілька нуклеофільних центрів, що дає можливість досліджувати регіоселективність дії електрофільного реагенту. Очевидно було очікувати можливість утворення продуктів як приєднання (А), так і гетероциклізації за участю різних нуклеофільних центрів – екзоциклічних атомів Сульфуру (В, С) та Оксигену (D).



Згідно спектральних досліджень реалізується напрямок В. Реакцію 5-аліл-1-метил-6-тіоксопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону з *n*-метоксіфенілтелуртрихлоридом проводили в середовищі хлороформу, оцтової кислоти, ацетонітрилу, метилен хлористого

при нагріванні та при кімнатних умовах. Виявилось, що найбільш оптимальними умовами проведення реакції є використання оцтової кислоти без нагрівання, виходи продуктів реакції при цьому були найбільші.



Будову отриманих телуровмісних поліциклічних гетероциклів доведено спектральними дослідженнями, склад елементним аналізом. Так, в спектрі ПМР (рис. 1) продукту циклізації 5-аліл-1-метил-6-тіопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону *n*-метоксіфенілтелуртрихлоридом чітко видно зміну характеру прояву сигналів протонів алільного фрагменту та відсутність сигналу протону тіоамідного фрагменту, який чітко видно в спектрі вихідного тіону (рис. 2)

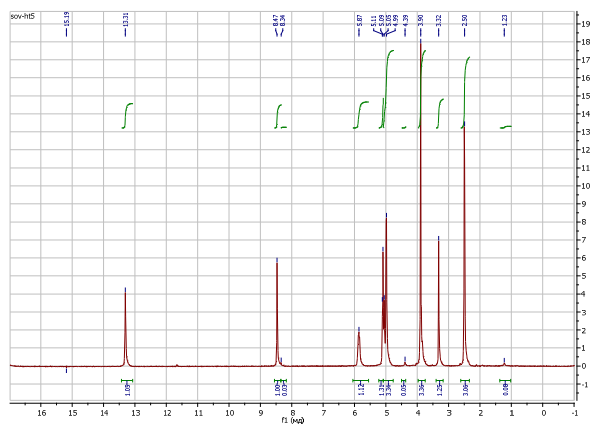


Рис. 1. Спектр ПМР 7-(*n*-метоксіфеніл)дихлоротелуromетил-1,4,6,7-тетрагідропіразоло[3,4-*d*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-4-ону.

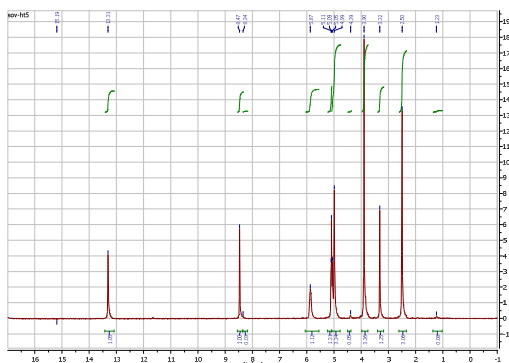


Рис. 2. Спектр ПМР 5-аліл-1-метил-6-тіопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону.

Для однозначного доказу утворення гетероциклу з екзоциклічним телуровим фрагментом було знято хромато-маспектр (рис. 3).

З даних мас-спектра видно молекулярний пік продукту циклізації та фрагментацію продукту на тіазолопіразолопіримідиновий фрагмент, що добре узгоджується із запропонованою структурою.

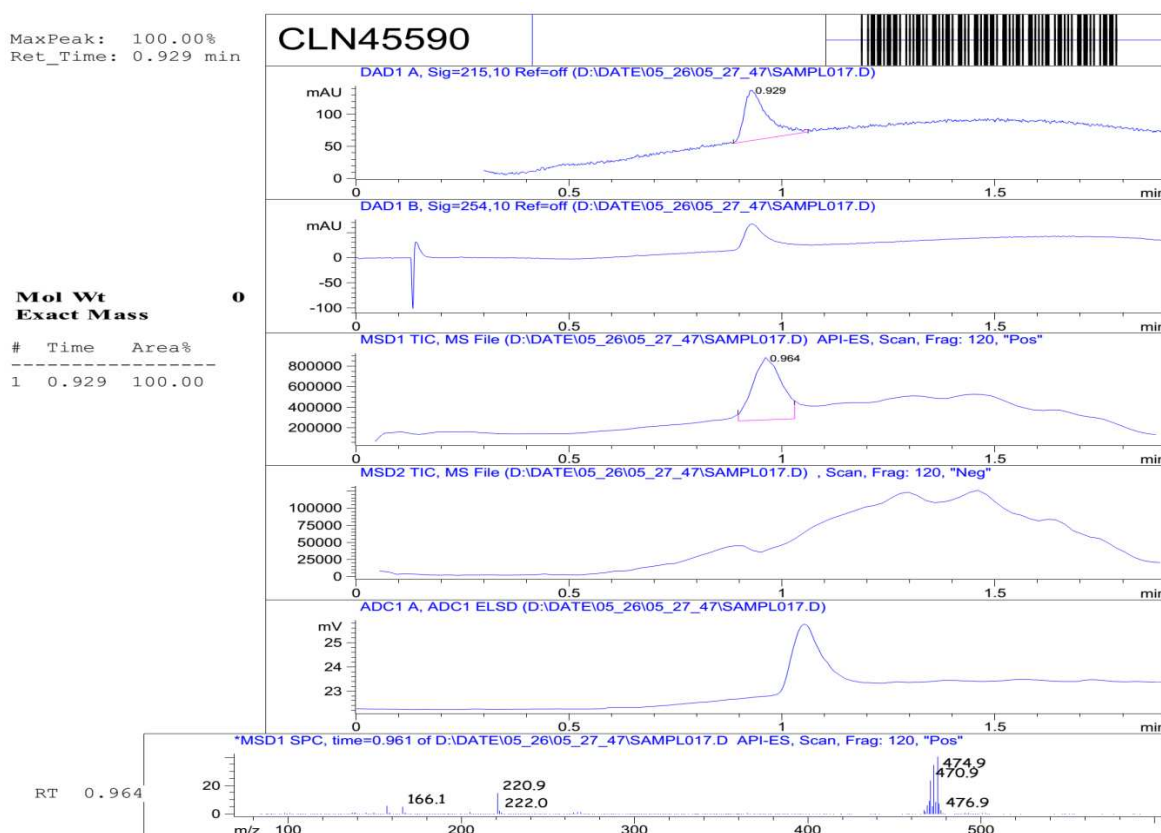


Рис. 3. Хроматомаспектр 7-(*n*-метоксіфеніл)ди-хлоротелурометил-1,4,6,7-тетрагідропіразоло[3,4-*d*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-4-ону.

Таким чином, досліджено реакцію 5-аліл-6-тіоксопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону з *n*-метоксіфенілтелуртрихлоридом, який використаний вперше для таких реакцій. Однозначно доведено будову синтезованих телуровмісних гетероциклів та проведено їх первинний скринінг дослідження проти-мікробної активності.

### Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряні на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для протонів 400 МГц, а для  $^{13}\text{C}$  – 100 МГц.

5-Аліл-1-метил-6-тіопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-он **1** одержано за методикою [5].

**7-(*n*-Метоксіфеніл)дихлоротеллуromетил-1,4,6,7-тетрагідропіразоло[3,4-*d*][1,3]-тіазоло[3,2-*a*]піримідин-4-он.**

До 0.013 моль 5-аліл-6-тіопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону, розчиненого в 15 мл оцтової кислоти, додають 0.013 моль *n*-метоксіфенілтеллуrтрихлориду в 15 мл оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 6 години і залишають на добу, осад фільтрують і перекристалізують із оцтової кислоти.

Вихід 64%.  $T_{\text{топл}}$  172-174°C.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 8.46 (s, 1H), 8.05 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 4.60 (d, 1H), 4.49 (t, 1H), 4.35 (dd, 1H), 4.03 (d, 1H), 3.92 (d, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.82 (s, 3H).

**Список використаних джерел**

1. Comasseto Grazini. Cyclization of Olefinic Benzyl Ethers with Aryltellurium Trichlorides. *Synthetic Communications*. 1992, 22(6), 949-954.
2. Borecka Bozena, Cameron T. Stanley, Malik M. Azad, Smith Barry C. Stereospecific reactions of

aryltellurium(IV) trichlorides with 3-cyclohexene-1-methanol and 3-cyclohexene-1,1-dimethanol: the X-ray crystal structure of 2',4'-dimethoxyphenyl(*trans*-6-oxabicyclo[3.2.1]oct-4-yl)tellurium(IV) dichloride. *Canadian Journal of Chemistry*. 1995, 73(2), 255-263.

3. Comasseto Joao V., Petraghani Nicola. Cyclo-functionalization with Aryltellurium Trichlorides. *Synthetic Communications*. 1983, 13(11), 889-900.

4. Princival Cleverson, Dos Santos Alcindo A., Comasseto Joao V. Solventless and Mild Procedure to Prepare Organotellurium (IV) Compounds under Microwave Irradiation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015, 26(5), 832-836.

5. Свалявин О.В., Головка Н.І., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. Синтез та алкілювання *p*-феніл(аліл)-4-оксопіразоло[3,4-*d*]піримідин-6-тіону. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія», 2009, 21, 51-53.

6. Reichel L., Kirschbaum E. Hydroxyphenyl-tellurium(IV) halides. *Ann. Chem.* 1936, 211, 523.

Стаття надійшла до редакції: 07.12.2015.

**HETEROCYCLIZATION OF 5-ALLYL-6-THIOXO-1-METYLPYRAZOLO[3,4-*d*]PYRIMIDIN-4-ONE BY *p*-METOXYPHENYLTELLURIUM TRICHLORIDE**

**Gevci T.O., Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G.**

Reaction of electrophilic heterocyclization of 5-allyl-6-thio-pirazolo[3,4-*d*]pyrimidine-4-one under action of *p*-methoxyphenyltellurium trichloride. This reaction is carried out in glacial acetic acid at room temperature with equimolar amounts of reagents. The structure of synthesized tellurium-containing heterocycle is proved by complex of spectral research (NMR spectroscopy, mass-spectrometry). An initial investigation of antimicrobial activity revealed bactericidal and bacteriostatic activity of tellurium-containing heterocycle.