

УДК 547.853.3+547.732.1+547-386

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

КОМПЛЕКСИ *n*-МЕТОКСИФЕНІЛТЕЛУРТРИХЛОРИДУ З *N*-АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 2-ОКСО(МЕТИЛТІО)ТІЕНО[2,3-*d*]ПРИМІДИН-4-ОНУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: mykola.kut@uzhnu.edu.ua

В літературі зустрічаються відомості про використання арилтелуртрихлоридів в реакціях електрофільної внутрішньо молекулярної циклізації з *O*-бінуклеофілами, які містять ненасичений алкенільний фрагмент [1-4]. Взаємодія *N*-алкенільних похідних тієно(піразоло)піримідин-2-тіонів з даними електрофілами проходить за участю атома сульфуру в другому положенні тієно(піразоло)піримідину з анелюванням тіазолінієвого циклу [5, 6]. Тому метою даної роботи є дослідження можливості циклізації *N*-алільних похідних 4-оксотієнопіримідин-2-тіонів на інший нуклеофільний центр – атом оксигену.

В якості модельних об'єктів ми використали *N*(3)-алільний *S*-алкілований тієнопіримідин-4-он і *N*(3)-алільний тієнопіримідин-2,4-дион. *n*-Метоксифенілтелуртрихлорид був синтезований за відомою методикою [7].

Щоб дослідити можливість перебігу електрофільної гетероциклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом на атом оксигену синтезовано *N*(3)-алільний *S*-алкілований тієнопіримідин-4-он алкілюванням метил бромистим *N*(3)-аліл-4-оксотієнопіримідин-2-тіону в спиртово-лужному середовищі.

Відомо, що галогенування 3-аліл-2-метилтієнопіримідин-4-ону призводить до анелювання оксазолінієвого циклу [8]. Встановлено, що взаємодія 3-аліл-2-метилтієнопіримідин-4-ону з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом в середовищі оцтової кислоти не призводить до циклізації, а утворюється молекулярний адукт у співвідношенні субстрат-електрофіл 1:2. Спроби змінити умови реакції (зміна полярності розчинника, підвищення температури, додавання основи) не призвели

до утворення, навіть, продукту приєднання. Будову отриманого комплексу доведено спектрами ЯМР та елементним аналізом. В спектрах ПМР слід відмітити зміщення сигналів протонів алільного фрагменту в більш сильне поле, а також наявність сигналів протонів двох молекул електрофільного агента. Подібний комплекс було отримано в роботі [9] при використанні тетрагалогеніду телуру, що підтверджує будову утворення комплексу.

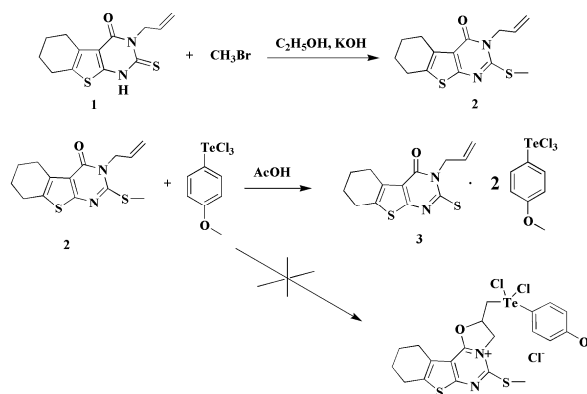


Схема 1. Синтез комплексу 3.

Для створення передумов анелювання оксазолінієвого циклу до тієнопіримідину вперше синтезовано 3-алілтієнопіримідин-2,4-дион. дією гідроген пероксиду в спиртово-лужному середовищі на відповідний 3-аліл-2-тіоксотієнопіримідин-4-он. Підтвердженням утворення такого продукту слугують дані ПМР та ІЧ-спектру. Так, в спектрі ПМР слід відмітити наявність сигналів протонів алільного фрагменту, який залишився стійким до дії пероксиду, а в спектрі ІЧ наявні сигнали смуг поглинання двох карбонільних груп (рис. 1).

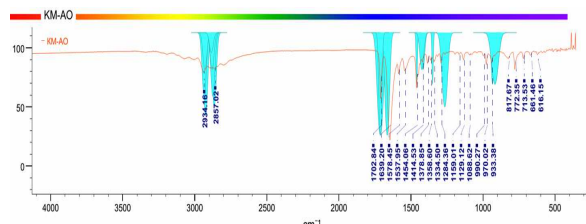


Рис 1. ІЧ-спектр сполуки 4.

Взаємодію *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з 3-алілтїєнопіримідин-2,4-дионом проводили в оцтовій кислоті, в результаті чого синтезовано молекулярний комплекс у співвідношенні субстрат-електрофіл 1:2. Будову отриманого адукту підтверджено спектрами ЯМР та елементним аналізом. В ПМР-спектрі наявні сигнали протонів алільного фрагменту із зміщенням в більш сильне поле, а також сигналів протонів двох молекул електрофілу. Спроби нагрівання реакційної суміші приводили до розкладу комплексу з екструзією елементарного телуру.

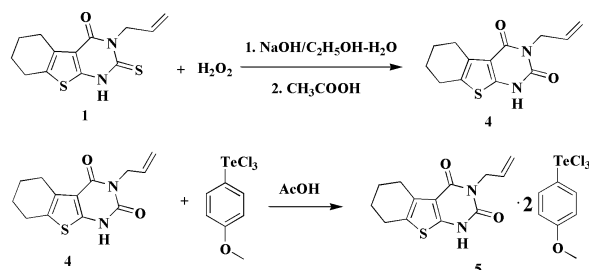


Схема 2. Синтез комплексу 5.

Отже, в результаті проведених досліджень нами отримано молекулярні комплекси *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з *N*-алкєнільними похідними тієнопіримідин-4-ону. Утворення таких комплексів пояснюється кислотними властивостями арилтелуртрихлоридів (кислоти Льюїса). Вони можуть утворювати молекулярні комплекси з нітроген-, оксиген- і сульфурвмісними донорними основами [10-19], деякі з яких проявляють антимікробну та фунгіцидну активність [20, 21].

Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для ^1H 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.

3-Аліл-2-метилтіо-1,2,3,4-тетрагідробензо[4,5-тієно[2,3-*d*]]піримідин-4-он 2

До 0,03 моль вихідного тіону 1, розчиненого 15 мл етанолу, додають 0,03 моль гідроксиду калію в 3-5 мл води, і додають 0,04 моль метил броміду, нагрівають протягом 1 години. Осад фільтрують кристалізують з етанолу.

$T_{\text{топл}}$ 138-140°C (етанол). Вихід 82%. ^1H NMR: δ 5.91-5.83 (m, 1H), 5.15-5.09 (m, 2H), 4.66 (d, J 8 Hz, 2H), 2.86-2.82 (m, 2H), 2.73-2.69 (m, 4H), 2.56 (s, 3H), 1.80-1.74 (m, 4H). Вирахувано, %: C, 57.51; H, 5.51; N, 9.58, S, 21.93 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Знайдено, %: C, 57.46; H, 5.42; N, 9.47, S, 21.88.

Комплекс *n*-метоксифенілтелуртрихлориду із 3-аліл-2-метилтіо-1,2,3,4-тетрагідробензо[4,5]-тієно[2,3-*d*]]піримідин-4-оном 3

До 0,005 моль вихідного тіоетеру 2, розчиненого в 15 мл льодяної оцтової кислоти, додають 0,005 моль *n*-метоксифенілтелуртрихлориду, розчиненого в 10 мл оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 8 годин, осад фільтрують і промивають оцтовою кислотою.

$T_{\text{топл}}$ 158-160°C. Вихід 73% ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.33 (d, J 8.9 Hz, 2H), 8.05 (d, J 8.9 Hz, 2H), 7.11(d, J 9.0 Hz, 2H), 7.04 (d, J 9.0 Hz, 2H), 5.90-5.82 (m, 1H), 5.15-5.09 (m, 2H), 4.66 (d, J 8 Hz, 2H), 3.80(s, 6H) 2.86-2.82 (m, 2H), 2.73-2.69 (m, 2H), 2.56 (s, 3H), 1.79-1.72 (m, 4H). Вирахувано, %: C, 36.67, H, 3.30, N, 3.05, S, 6.99. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Te}_2$. Знайдено, %: C, 36.58, H, 3.21, N, 2.98, S, 6.89.

3-Аліл--1,2,3,4-тетрагідробензо[4,5]-тієно[2,3-*d*]]піримідин-2,4-дион 4

До 0,03 моль вихідного тіону 1, розчиненого в 15 мл етанолу додають 0,03 моль гідроксиду натрію 3-5мл води. До даної реакційної суміші додають 20-кратний надлишок 20% розчину гідроген пероксиду. Реакційну суміш перемішують протягом 2 годин. Осад фільтрують кристалізують з етанолу.

$T_{\text{топл}}$ 143-145°C (етанол). Вихід 78%. ІЧ cm^{-1} (KBr)= 1703 (C=O) і 1639 (C=O). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 12.08 (1H), 5.86- 5.79 (m, 1H), 5.08-5.03 (m, 2H), 4.40 (d, J 4 Hz, 2H),

2.78-2.70 (m, 2H), 2.64-2.55 (m, 2H), 1.80-1.74 (m, 4H). Вирахувано, %: C, 59.52, H, 5.38, N, 10.68, S, 12.22. C₁₃H₁₄N₂O₂S. Знайдено, %: C, 59.44, H, 5.30, N, 10.62, S, 12.14.

Комплекс *n*-метоксибенілтелуртрихлориду із 3-аліл--1,2,3,4-тетрагідробензо-[4,5]тієно[2,3-*d*]-піримідин-2,4-дионом 5

До 0,005 моль вихідного тієнопіримідину **4**, розчиненого в 15 мл льодяної оцтової кислоти, додають 0,005 моль *n*-метоксибенілтелуртрихлориду, розчиненого в 10 мл оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 8 годин, осад фільтрують і промивають оцтовою кислотою.

T_{топл} 134-136°C. Вихід 67%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.08 (s, 1H), 8.34 (d, J 8.9 Hz, 2H), 8.04 (d, J 8.9 Hz, 2H), 7.13 (d, J 9.0 Hz, 2H), 7.04 (d, J 9.0 Hz, 2H), 5.88-5.78 (m, 1H), 5.09-5.03 (m, 2H), 4.40 (d, J 8 Hz, 2H), 3.82(s, 6H), 2.78-2.74 (m, 2H), 2.63-2.59 (m, 2H), 1.77-1.69 (m, 4H). Вирахувано, %: C, 36.56, H, 3.18, N, 3.16, S, 3.61. C₂₇H₂₈Cl₆N₂O₄STe₂. Знайдено, %: C, 36.47, H, 3.11, N, 3.08, S, 3.52.

Список використаних джерел

1. Comasseto J., Grazini M. Cyclization of Olefinic Benzyl Ethers with Aryltellurium Trichlorides. *Synthetic Communications*. 1992, 22, 949–954.
2. Borecka B., Cameron S., Malik A., Smith B. 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-moxabicyclo[3.2.1]oct-4-yl)tellurium(IV)dichloride. *Canadian Journal of Chemistry*. 1995, 73, 255–263.
3. Comasseto J., Petragani N. Cyclofunctionalization with Aryltellurium Trichlorides. *Synthetic Communications*. 1983, 13, 889–900.
4. Princival C., Dos Santos A., Comasseto J. Solventless and Mild Procedure to Prepare Organotellurium(IV) Compounds under Microwave Irradiation. *J. Braz. Chem. Soc.* 2015, 26, 832–836.
5. 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.
6. Гевці Т.О., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. Гетероциклізація 5-аліл-6-тіоксо-1-метилпіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону *n*-метоксибенілтелуртрихлоридом. *Науковий вісник*

Ужгородського університету. Серія «Хімія». 2015, 2(34), 67–70.

7. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523, 211–223.

8. Хрипак С.М., Кривов'яз О.О., Сливка М.В., Якубець В.І. Дослідження хімічних властивостей 2-бромометил-5-етилтіо-2,3,8,9,10,11-гексагідро бензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]оксазоло[3,2-*c*]піримідин-4-ій триброміду. *Журнал орган. та фарм. хімії.* 2005, 2(10), 38–42.

9. Козак О.М., Сливка Мар.В., Коваль Г.М., Сливка М.В., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. Синтез і біологічна активність нових Те-вмісних похідних 3-аліл-2-алкілтіо-4-оксотієно[2,3-*d*]піримідину. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2013, 1(29), 55–60.

10. Wynne K.J., Pearson P.S. Chalcogen chemistry. V. Complexes of organotellurium trihalides with tetramethylthiourea. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 2735.

11. Wynne K.J., Pearson P.S. Preparation of methyltrihalogeno(tetramethylthiourea)tellurium(IV) compounds: pentaco-ordinate tellurium. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 556.

12. Wynne K.J., Clark A.J., Berg M. Chalcogen chemistry. Part VIII. Complexes of arylselenium and aryltellurium trichlorides with pyridine, 4-picoline, and 4-picoline N-oxide. *J. Chem. Sec. Dalton.* 1972, 2370.

13. Clark E.R., Collet A.J., Naik D.G. Tetraethyldithio-oxamide complexes of tellurium(IV). *J. Chem. Soc. Dalton.* 1973, 1961.

14. Garad M.V. Molecular complexes of aryltellurium(IV) chlorides. *Polyhedron.* 1985, 4, 1353.

15. Verma K.K., Reena. Complexes of 4-Hydroxyphenyltellurium Trihalides with Piperidine, Dimethylformamide and Thiourea. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* 1999, 29, 499.

16. Verma K.K., Dahiya R., Soni D. Synthesis and Characterization of Complexes of Some Hydroxyaryl tellurium Trichlorides with N-Donor Ugands. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* 1999, 29, 1033.

17. Verma K.K., Dahiya R. Synthesis and Characterization of Pyridine and Bipyridyl Complexes of 4-Hydroxyphenyltellurium Trihalides. *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.* 1999, 29, 1299.

18. Verma K.K., Reena. Studies on Thiourea Complexes of some Hydroxyaryl tellurium Trichlorides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 1999, 148, 227.

19. Verma K.K., Seema, Shashi Chhabra. Studies on 1,10-Phenanthroline Complexes of Some Hydroxyaryl tellurium Trihalides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2008, 183, 3037–3045.

20. Srivastava T.N., Singh M., Singh H.B. Complexes of organotellurium halides with N-donor, P-donor, O-donor and S-donor. *Indian J. Chem.* 1982, 21(A), 307.

21. Srivastava T.N., Srivastava R.C., Srivastava M. Srivastava, Complexes of organotellurium chlorides with N-donors, O-donors, and S-donors. *Indian J. Chem.* 1982, 21(A), 539.

Стаття надійшла до редакції: 19.10.2017.

COMPLEXES OF *p*-METHOXYPHENYLTETRACHLORIDE WITH N-ALKENYL DERIVATIVES OF 2-OXO(METHYLTHIO)THIENO[2,3-D]PYRIMIDINE-4-ONE

Kut M., Onysko M., Lendel V.

Aryltellurtrichlorides, as electrophilic reagents, interact with alkenyl derivatives, containing an additional nucleophilic center, regioselectively form heterocycles with an exocyclic aryltellurium fragment. It has been established that the interaction of *p*-methoxyphenyltetrachloride with N-alkenyl derivatives of 2-oxo(methylthio)thieno[2,3-d]pyrimidine-4-one does not lead to annulation of the oxazoline ring, whereas the molecular complexes of substrate:electrophile are formed in the ratio of 1:2. Aryltellurtrichloride forms a complex, probably with exocyclic oxygen and endocyclic nitrogen, which makes it impossible the addition to allyl fragment.