

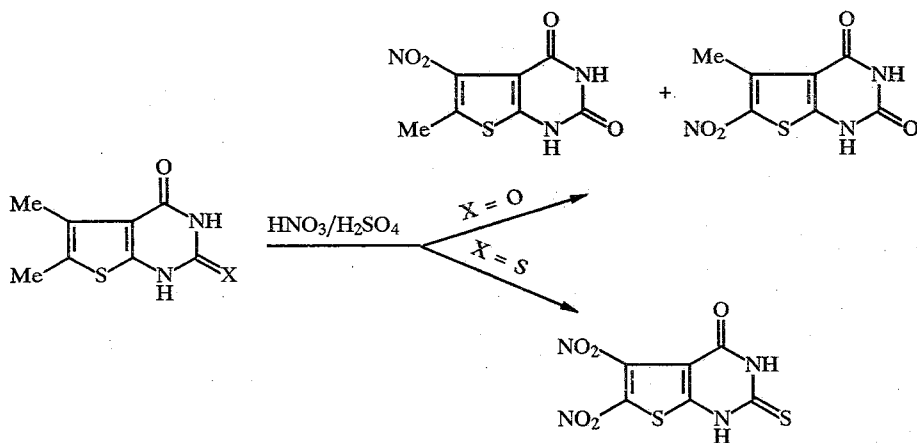
М. Шодиев, Б. А. Ураков, Н. И. Мукаррамов,
Х. М. Шахидоятов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 6-ОКСО-, -ТИОКСО-2,3-ДИМЕТИЛТИЕНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИНОВ-4 С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Изучена реакция 6-оксо-, -тиоксо-2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидинов-4 с электрофильными агентами. Показано, что при нитровании эти соединения подвергаются электрофильному *ипсо*-замещению, образуя 3-нитро- и 2-нитро-6-оксо- и 2,3-динитро-6-тиоксотиено[2,3-*d*]пиримидиноны-4 соответственно; взаимодействие этих соединений с бромом протекает в других направлениях.

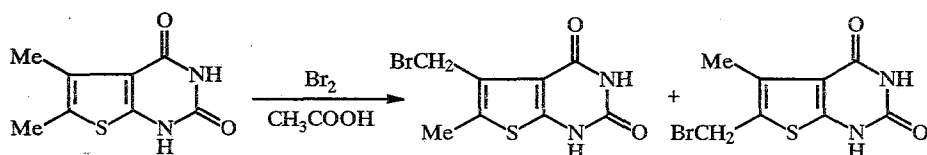
Реакция электрофильного *ипсо*-замещения довольно подробно изучена для производных бензола, дифениловых эфиров и других на примере нитрования, сульфирования и бромирования [1—4]. Изучение гораздо менее известных реакций *ипсо*-замещения гетероциклических соединений, имеющих различные гетероатомы и конденсированных с другими гетерокольцами, выяснение закономерностей замещения представляют большой теоретический интерес. Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия 6-оксо-, -тиоксотиено[2,3-*d*]пиримидинов-4 с некоторыми электрофильными реагентами и выяснению влияния природы заместителя в положении 6 на реакционную способность и направление реакции замещения метильной (метильных) групп. Реакция нитрования проводилась нитрующей смесью, а бромирование — молекулярным бромом в уксусной кислоте.

При обработке 2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-диона удвоенным количеством нитрующей смеси образуется смесь 3-нитро-2-метил- и 3-метил-2-нитротиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-дионов в соотношении 1 : 1.



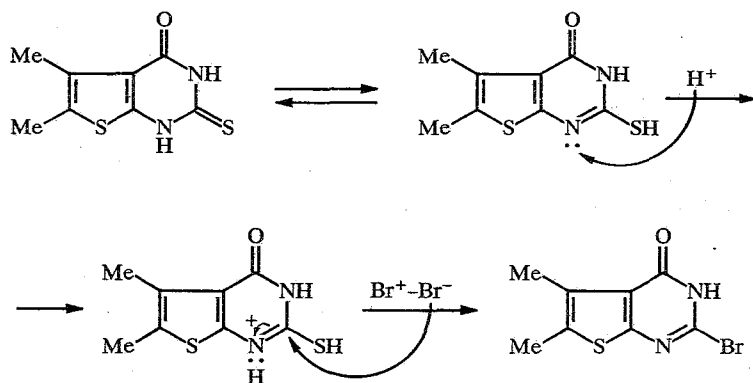
Применение соотношения реагентов 1 : 1 дает смесь изомеров в соотношении 1 : 8 — различие объясняется различной нуклеофильностью атомов углерода С₂ и С₃. Увеличение количества применяемой азотной кислоты не приводит к образованию динитропродукта. При действии нитрующей смеси на 2,3-диметил-6-тиоксотиено[2,3-*d*]пиримидинов-4 был получен 2,3-динитро-6-тиоксотиено[2,3-*d*]пиримидинов-4.

Бромирование 2,3-диметилтиенопиримидиндиона не дает продуктов *ipso*-замещения — образуется смесь 3-бромметил-2-метил- и 3-метил-2-бромметил [2,3-*d*]пиримидин-4,6-дионов в соотношении 7,5 : 1, т. е. бромирование идет с затрагиванием обеих метильных групп в боковой цепи.



Ранее полагали [5], что реакция такого замещения, в частности нитрование, протекает в две стадии: образование промежуточных замещенных по боковой цепи продуктов и дальнейшее отщепление метильной группы. Можно предположить, что в нашем случае при использовании более сильного электрофила, т. е. при нитровании, реакция также протекает с образованием конечных продуктов *ipso*-замещения, а при применении относительного слабого электрофила — бромид-иона реакция останавливается на первой стадии. Однако, учитывая новые данные об *ipso*-атаке электрофильных агентов в индолах [1] и миграции алкильных и арильных групп в бензотиофенах [6], можно предполагать и обычную *ipso*-атаку в положении 3 молекулы тиенопиримидиндиона с последующим отщеплением метильной группы (для 3-изомера) или миграцией нитрогруппы в положение 2 (для 2-изомера). Для более электрононасыщенных 6-тиоксосоединений осуществляется динитрование.

Бромирование 6-тиоксопроизводного идет аномально и вместо ожидаемого электрофильного *ipso*-замещения наблюдается нуклеофильное замещение группы SH на бром, что объясняется легкой поляризуемостью атома серы; образуется 6-бром-2,3-диметилтиено [2,3-*d*]пиримидин-4.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре MX-1303, спектры ПМР — на приборе JNM-4H-100 в CF_3COOH , внутренний стандарт ТМС, ГМДС. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 (ЧССР). Проявители: пары йода, УФ свет.

3-Нитро-2-метил- и 3-метил-2-нитротиено [2,3-*d*]пиримидин-4,6-дионы ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$). К раствору 6 г (0,03 моль) 2,3-диметилтиено [2,3-*d*]пиримидин-4,6-диона в 10 мл конц. серной кислоты при перемешивании по каплям добавляют 3,78 г (0,06 моль) дымящей азотной кислоты, растворенной в 5 мл серной кислоты. Через 24 ч реакционную массу разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Изомеры разделяют дробной

кристаллизацией из гексана. Получают 3,01 г (40%) 3-нитро-2-метилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-диона. $T_{пл}$ 310...312 °C; R_f 0,69 (хлороформ—метанол, 15 : 1). Масс-спектр m/z (I , %): M^+ 227 (100), 199 (30), 184 (54), 181 (10), 138 (90). Спектр ПМР: 2,35 м. д. (3H, с, 2-CH₃) и 3,2 г (41%) 3-метил-2-нитротииено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-диона. $T_{пл}$ 328...330 °C; R_f 0,73 (хлороформ—метанол, 15 : 1). Масс-спектр: M^+ 227. Спектр ПМР: 2,45 м. д. (3H, с, 3-CH₃).

2,3-Динитро-6-тиоксотииено[2,3-*d*]пиримидин-4 (C₆H₂N₄O₅S₂). Растворяют 1 г (0,004 моль) 6-тиоксо-2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидинона-4 в 5 мл конц. серной кислоты, добавляют смесь 0,5 мл (0,008 моль) дымящей азотной кислоты и 2 мл серной кислоты. Реакционную массу при перемешивании оставляли на 2 сут, разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,5 г (40%) вещества с $T_{пл}$ 350 °C (спирт), R_f 0,37 (хлороформ—метанол, 9 : 1). Масс-спектр m/z (I , %): M^+ 274 (100), 244 (40), 231 (50), 214 (20).

2-Бромметил-3-метил- и 3-бромметил-2-метилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-дионы (C₈H₇BrN₂O₂S). К раствору 1,0 г (0,005 моль) 2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-диона в 30 мл уксусной кислоты добавляют 1 мл (0,01 моль) брома, растворенного в 10 мл уксусной кислоты. Реакционную массу оставляют на 2 сут. Разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат. Смесь изомеров разделяют дробной кристаллизацией из бензола. Получают 0,3 г (42%) 3-бромметил-2-метилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-диона, $T_{пл}$ 280...290 °C (спирт); R_f 0,30 (хлороформ—метанол, 9 : 1). Масс-спектр m/z (I , %): M^+ 276/274 (100), 261/254 (30), 248/246 (10), 233/232 (80), 218/216 (70), 180 (50). Спектр ПМР: 2,07 (3H, с, 2'-CH₃); 5,32 м. д. (2H, с, 3-CH₂) и 0,2 г (38%).

3-Метил-2-бромметилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4,6-дион, $T_{пл}$ 278...280 °C (спирт), R_f 0,37 (хлороформ—метанол, 9 : 1). Масс-спектр: M^+ 276/274. Спектр ПМР: 2,17 (3H, с, 3'-CH₃); 4,27 м. д. (2H, с, 2-CH₂).

6-Бром-2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидинон-4 (C₈H₇BrN₂O₂S). К раствору 2,12 г (0,01 моль) 6-тиоксо-2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидинона-4 в 50 мл уксусной кислоты добавляют 2 мл (0,02 моль) брома, растворенного в 15 мл уксусной кислоты. Реакционную массу оставляют на 2 сут, разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, перекристаллизовывают из спирта, сушат. Получили 1,65 г (63%) 6-бром-2,3-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидинона-4, $T_{пл}$ 268...269 °C (спирт); R_f 0,55 (хлороформ—метанол, 9 : 1). Масс-спектр m/z (I , %): M^+ 260/258 (100), 245/243 (10), 230/228 (15), 179 (70), 178 (10). Спектр ПМР: 2,10 м. д. (6H, с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесидский Е. С., Голубева Г. А., Свиридова Л. А. // ХГС. — 1985. — № 7. — С. 941.
2. Голубева Г. А., Бесидский Е. С., Свиридова Л. А., Поставная Н. В. // ХГС. — 1985. — № 7. — С. 946.
3. Юдин Л. Г., Павлюченко А. И., Будылин В. А., Минкин В. И., Кост А. Н. // ХГС. — 1971. — № 11. — С. 1506.
4. Баратов Н. У., Виноградова В. И., Юнусов М. С. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1595.
5. Smith C., Juss C. O. // J. Amer. Chem. Soc. — 1940. — Vol. 62. — P. 2635.
6. Rao D., Tilak B. // J. Sci. Ind. Ros. — 1959. — Vol. 18 B. — P. 77.