

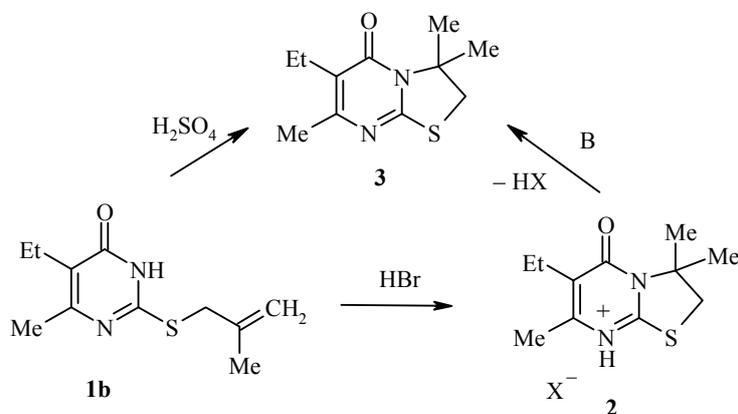
**ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ
2-МЕТАЛЛИЛТИО-6-МЕТИЛ-5-ЭТИЛ-4(3Н)-ПИРИМИДИНОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ**

Ключевые слова: 2-аллилтио- и 2-металлилтио-4(3Н)-пиримидиноны, тиазоло-[3,2-*a*]пиримидиноны, гетероциклизация, РСА.

В литературе имеются противоречивые данные о гетероциклизации S-аллильных производных 2-тиоурацилов под действием серной кислоты. Авторы работы [1] считают, что циклизация 6-аллилтио-1-арилпирозоло[3,4-*d*]пиримидин-4(5Н)-онов под действием серной кислоты протекает

с аннелированием ангулярных систем, а согласно работам [2, 3], циклизация 2-аллилтиотиено[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-онов и 2-аллилтиохинозазинонов приводит к образованию линейрных систем, но эти структуры не подтверждены данными РСА.

Мы нашли, что 2-аллилтио-6-метил-5-этил-4(3Н)-пиримидион (**1a**) не циклизуется под действием серной кислоты, а образует гидросульфат с сохранением аллильной группы. В отличие от соединения **1a**, 2-металлилтио-6-метил-5-этил-4(3Н)-пиримидион (**1b**) реагирует с серной кислотой с образованием линейрно аннелированного 3,3,7-триметил-5-оксо-6-этил-2,3-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (**3**). При взаимодействии соединения **1b** с бромоводородной кислотой нам удалось выделить промежуточный бромид 3,3,7-триметил-5-оксо-6-этил-2,3-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (**2**), который при действии ацетата натрия образует соединение **3**. Следует отметить, что при взаимодействии соединения **1b** с бромоводородной кислотой происходит его частичный гидролиз.



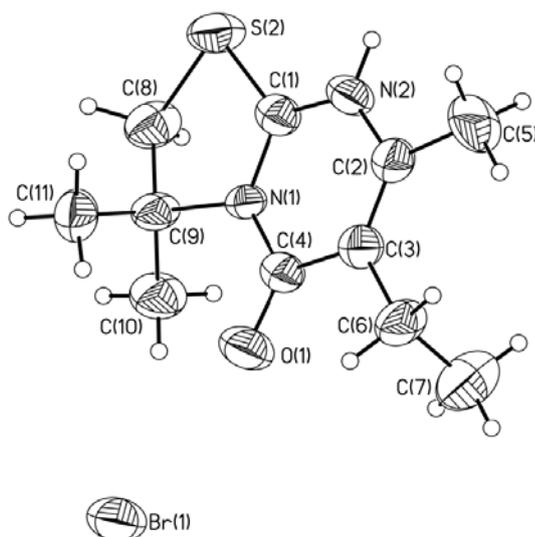
a X = HSO₄, b X = Br; B = NaHCO₃, MeCOONa

В ИК спектрах соединений **2** и **3** полоса карбонильной группы находится в области 1676 и 1684 см⁻¹, что соответствует линейрным структурам [2]. Структура бромида **2** подтверждается данными РСА и ЯМР ¹Н.

ИК спектры записаны на приборе Varian 800 FT-IR Scimitar Series. Спектры ЯМР ¹Н получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. РСА соединения **2** выполнен при 295(2) К на монокристаллическом рентгеновском дифрактометре "Xcalibur 3" с CCD-детектором с использованием пакета программ SHELX-97 [4]. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 800387).

Соединение **1a** получено по методу [5], а соединение **1b** – по методу [6].

3,3,7-Триметил-5-оксо-6-этил-2,3-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин (3**).** В 2 мл конц. H₂SO₄ растворяют 0.224 г (1 ммоль) соединения **1b**. Через 24 ч реакционную смесь выливают в холодную воду, нейтрализуют NaOH и отфильтровывают белый осадок. Выход 0.146 г (65%), т. пл. 85 °С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (3Н, т, *J* = 7.44, CH₃CH₂); 1.65 (6Н, с, 3-CH₃); 2.13 (3Н, с, 6-CH₃); 2.36 (2Н, к, *J* = 7.43, CH₂CH₃); 3.33 (2Н, с, SCH₂). Найдено, %: С 58.81; Н 7.26; N 12.49. С₁₁Н₁₆Н₂OS. Вычислено, %: С 58.89; Н 7.19; N 12.48.



Пространственное строение молекулы соединения **2**

Бромид 3,3,7-триметил-5-оксо-6-этил-2,3-дигидро-5H-[1,3]тиазоло[3,2-а]-пиримидиния (2). В 3 мл ацетонитрила растворяют 0.672 г (3 ммоль) соединения **1b** и добавляют 1 мл 40% бромоводородной кислоты. Через 24 ч испаряют растворитель, остаток обрабатывают ацетоном и отфильтровывают. Выход 0.447 г (49%), т. пл. 165 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (3H, т, *J* = 7.50, CH₃CH₂); 1.65 (6H, с, 3-CH₃); 2.13 (3H, с, 6-CH₃); 2.38 (2H, к, *J* = 7.35, CH₂CH₃); 3.38 (2H, с, SCH₂). Найдено, %: С 43.22; Н 5.71; N 9.13. С₁₁H₁₇BrN₂OS. Вычислено, %: С 43.28; Н 5.61; N 9.17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Бентя, Р. И. Василькевич, А. В. Ботьбут, А. В. Вовк, В. И. Станинец, А. В. Туров, Э. Б. Русанов, *ЖОрХ*, **44**, 1377 (2008).
2. Р. И. Василькевич, С. М. Хрипак, В. И. Станинец, Ю. Л. Зборовский, А. Н. Чернега, *ЖОрХ*, **36**, 1091 (2000).
3. P. Wippich, M. Gutschow, S. Leistner, *Synthesis*, 714 (2000).
4. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
5. Т. В. Фролова, Д. Г. Ким, П. А. Слепухин, *Вест. ЮУрГУ, Сер. химия*, **3**, 9 (2010).
6. Д. Г. Ким, В. И. Шмыгарев, *ХГС*, 211 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 183 (1995)].

Т. В. Фролова, П. А. Слепухин^а, Д. Г. Ким*

Южно-Уральский государственный университет,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20,
Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru

Поступило 09.11.2010

^аИнститут органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
проспект им. В. И. Ленина, 76,
Екатеринбург 620041, ГСП-147, Россия

ХГС. – 2011. – № 2. – С. 310