

УДК 547.779 +547.781.3 +547.856

А.І.Васькевич, А.В.Бентя, В.І.Станінець, М.В.Вовк

ЦИКЛІЗАЦІЯ 6-АЛІЛАМІНОПІРАЗОЛО[3,4-*d*]ПІРИМІДИН-4(5*H*)-ОНІВ ПІД ДІЄЮ АРИЛСУЛЬФЕНІЛХЛОРИДІВ

6-Аліламіно-1-фенілпіразоло[3,4-*d*]піримідин-4(5*H*)-он регіоселективно реагує з арилсульфенілхлоридами в середовищі оцтової кислоти в присутності перхлорату літію з утворенням ангулярних перхлоратів імідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідинію, які взаємодією із ацетатом натрію перетворені у відповідні основи. Реакція його 1-незаміщеного аналога перебігає подібним чином тільки з феніл(4-толіл)сульфенілхлоридами, а з 4-нітрофенілсульфенілхлоридом приводить до суміші продуктів приєднання та внутрішньомолекулярної циклізації.

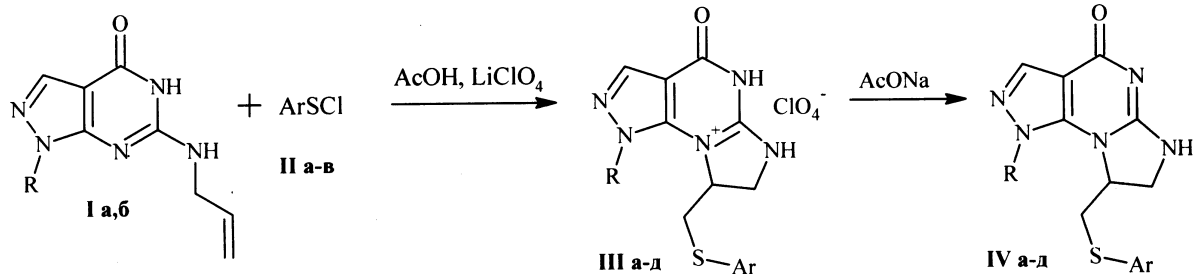
ВСТУП. Реакція арилсульфенілхлорування ненасичених азотовмісних гетероциклічних сполук є вагомим синтетичним інструментом для одержання поліциклічних систем, функціоналізованих арилсульфенільним фрагментом. Раніше на її основі, використовуючи *S*-алкенилітіо-заміщені гетероциклічні сполуки, були розроблені методи анелювання тіазольного або тіазинового ядер до низки азинових і азольних циклів [1—7] і встановлені фактори, які контролюють співвідношення продуктів циклофункціоналізації та ациклічного приєднання.

Нещодавно [8] нами був виявлений широкий синтетичний потенціал реакції йодоциклізації 6-алкениламінопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4(5*H*)-онів для отримання нових похідних імідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідину. Оскільки існує відмінність в електрофільності йоду та арилсульфенілхлоридів, видавалось доцільним вивчити поведінку останніх по відношенню до такого типу гетероциклічних сполук. Саме тому з метою створення ефективного варіанту синтезу

нових арилсульфенільовмісних похідних трициклічної системи імідазопіразолопіримідину предметом нашого дослідження стала взаємодія 6-аліламінопіразоло[3,4-*d*]піримідинонів (Iа,б) з арилсульфенілхлоридами (II а–в).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. З урахуванням наявності в структурі субстратів I а,б двох нуклеофільних центрів, які можуть брати участь в електрофільній циклізації (атоми N⁵ та N⁷) та відмінності в електрофільності сульфенілхлоридів II а–в, не виключалась можливість утворення в результаті їх взаємодії як продуктів приєднання, так і продуктів циклізації (ангулярної або лінійної будови).

Встановлено, що на перебіг процесу суттєво впливає структура піразольного ядра. Так, 1-незаміщений піразолопіримідин I а реагує з арилсульфенілхлоридами II а,б в оцтовій кислоті в присутності перхлорату літію як “допінг-добавка” [9—10] з утворенням ангулярних перхлоратів імідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідинію (III а,б) з виходами 58—61 %. За аналогіч-



I: R=H (а), Ph (б); II: Ar=Ph (а), 4-MeC₆H₄ (б), 4-NO₂C₆H₄ (в); III,IV: R=H, Ar=Ph (а), 4-MeC₆H₄ (б); R=Ph, Ar=Ph (в), 4-MeC₆H₄ (г), 4-NO₂C₆H₄ (д).

© А.І.Васькевич, А.В.Бентя, В.І.Станінець, М.В.Вовк, 2012

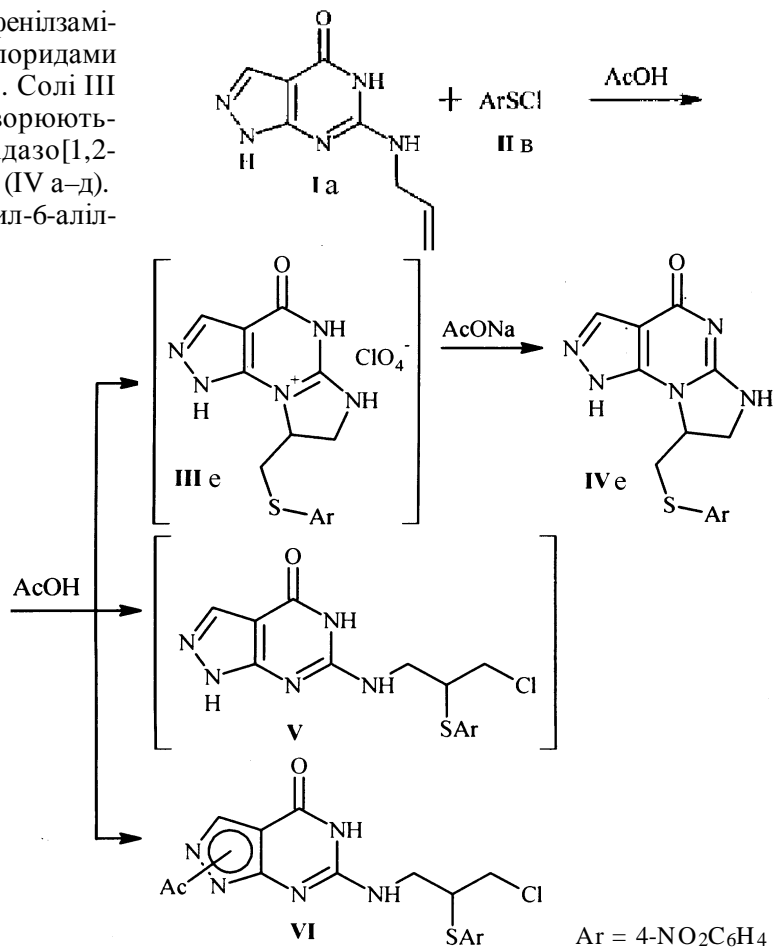
ною схемою реалізується взаємодія 1-фенілзаміщеного субстрату I б з арилсульфенілхлоридами II а–в, яка приводить до сполук III в–д. Солі III а–д при дії ацетату натрію легко перетворюються в 8-арилтіометил-7,8-дигідро-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-4(6*H*)-они (IV а–д).

Зазначимо, що на відміну від 1-арил-6-алілітіозаміщених аналогів [7] у даній реакції не спостерігається утворення продуктів приєднання сульфенілхлоридів до С=C-зв'язку. Найвірогідніше, такий факт обумовлений вищою нуклеофільністю гуанідинового фрагмента, включеного в структуру субстрату I б, порівняно з тіуронієвим, що дозволяє атому N⁷ ефективно конкурувати із зовнішнім нуклеофілом — аніоном хлору.

Структура отриманих сполук узгоджується з результатами вимірів їх ІЧ- та ЯМР ¹H спектрів. Зокрема, в ІЧ-спектрах сполук IV а–д валентні коливання групи С=О знаходяться в інтервалі 1640—1600 см⁻¹, що типово для конденсованих піримідинів ангулярної будови [11]. В спектрах ЯМР ¹H солей III а–д протон Н⁸ прописується мультиплетами при 4.79—4.94 та 4.87—5.02 м.ч., а основ IV а–д — мультиплетами при 4.64—4.78 та 4.71—4.83 м.ч.

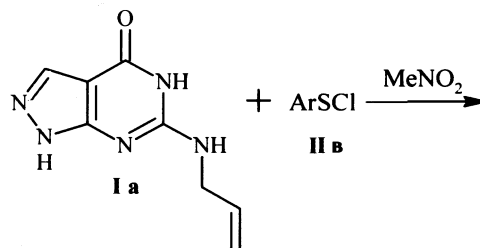
На відміну від розглянутих вище прикладів реакція піразолопіримідину I а з більш високоелектрофільним 4-нітрофенілсульфенілхлоридом II в в оцтовій кислоті в присутності перхлорату літію не відзначається селективністю і приводить до суміші продуктів III е, V та VI, співвідношення яких за даними ЯМР ¹H спектру приблизно складає 5:1:5. Із реакційної суміші були виділені та ідентифіковані основа IV е, яка була отримана дією ацетату натрію на неочищену сіль III е, та сполука VI, що утворюється в результаті ацилювання оцтовою кислотою продукту приєднання V.

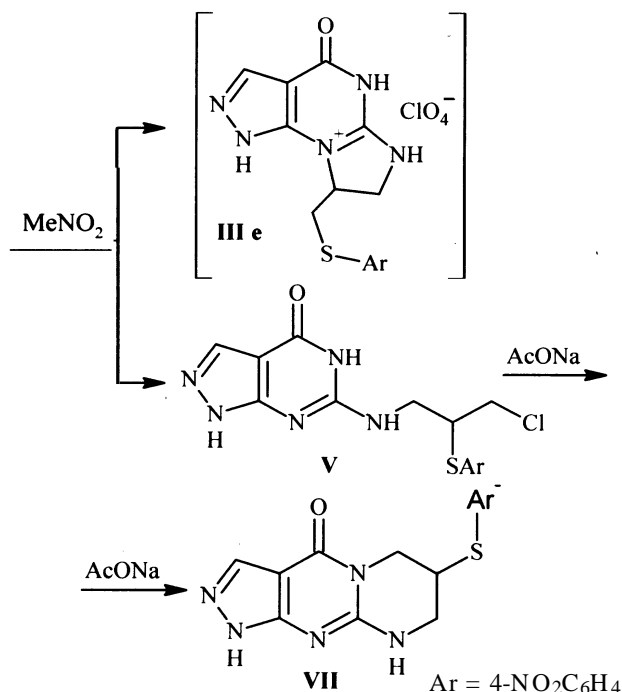
Сполуку V вдалось отримати в аналітично чистому вигляді при проведенні аналогічної реакції у нітрометані, в якому утворюються тільки продукти III е та V у співвідношенні 2:3 (за даними ЯМР ¹H спектру). Окрім фізико-хімічних характеристик, структура сполуки



V, регіохімія якої є результатом приєднання сульфенілхлориду I в до подвійного зв'язку С=C, підтверджена її циклізацією в сполуку VII при нагріванні в ДМСО у присутності ацетату натрію. Лінійна будова піразолопіримідопіримідину VII узгоджується з даними ІЧ-спектра (характерна смуга поглинання групи С=О при 1700 см⁻¹ [11]).

ІЧ-спектри сполук у КВг записані на приладі UR-20, спектри ЯМР ¹H в ДМСО-*d*₆ — на приладі Varian VXR-300 (300 МГц), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри отрима-





ні на приладі Aligent 1100/DAD/HSD/VLG119562.

Перхлорати 1-*R*-8-[(арилтіо)метил]-4-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагідроімідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-9-ію (III *a*-*d*). До суспензії 2 ммоль піразолопіримідину I *a*,*b* у 10 мл оцтової кислоти при кімнатній температурі і перемішуванні послідовно додавали розчини 0.22 г (2 ммоль) LiClO₄ у 10 мл оцтової кислоти та 2.1 ммоль арилсульфенілхлориду II *a*-*v* в 10 мл оцтової кислоти. Суміш перемішували 5–6 год, залишали на 12 год і у випадку арилсульфенілхлоридів II *a*,*b* випарювали у вакуумі, залишок обробляли водою, екстрагували хлороформом, сушили над безводним сульфатом магнію, випарювали, залишок кристалізували з етанолу. У випадку арилсульфенілхлориду II *v* в осад, який утворився, відфільтровували, промивали петролейним ефіром, сушили на повітрі. Додаткову порцію продукту отримували при обробці фільтрату, як описано для арилсульфенілхлоридів II *a*,*b*.

Перхлорат 4-оксо-8-[(фенілтіо)метил]-1,4,5,6,7,8-гексагідроімідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-9-ію (III *a*). Вихід 0.46 г (58 %), т.топл. 238–240 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1720, 1615, 1520, 1485, 1440, 1410, 1355, 1295, 1270, 1180, 1110. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.60–3.69 м (2H, CH₂), 3.70–3.79 м (1H, CH), 3.99 т (1H, CH, *J*=10.5 Гц), 4.87–5.02 м (1H, CH), 7.12–7.29 м (3H_{аром}), 7.31–7.44

м (2H_{аром}), 8.33 с (1H, CH).

Знайдено, %: С 42.10; Н 3.54; Cl 8.84; N 17.48; S 8.04. C₁₄H₁₄ClN₅O₅S. Вирахувано, %: С 42.06; Н 3.53; Cl 8.87; N 17.52; S 8.02.

Перхлорат 8-[[4-метилфенілтіо]метил]-4-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагідроімідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-9-ію (III *b*). Вихід 0.50 г (61 %), т.топл. 211–213 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1720, 1615, 1495, 1380, 1350, 1295, 1270, 1180, 1100. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.24 с (3H, CH₃), 3.53–3.80 м (3H, 3CH), 3.95–4.05 м (1H, CH), 4.88–4.94 м (1H, CH), 8.35 с (1H_{аром}).

Знайдено, %: С 43.60; Н 3.89; Cl 8.59; N 16.89; S 7.76. C₁₅H₁₆ClN₅O₅S. Вирахувано, %: С 43.54; Н 3.90; Cl 8.57; N 16.92; S 7.75.

Перхлорат 4-оксо-1-феніл-8-[(фенілтіо)метил]-1,4,5,6,7,8-гексагідроімідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-9-ію (III *v*). Вихід 0.74 г (78 %), т.топл. 143–145 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1715, 1660, 1580, 1485, 1435, 1400, 1290, 1215, 1115. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.64–2.82 м (2H, 2CH), 3.77–3.83 м (1H, CH), 4.01–4.09 м (1H, CH), 4.82–4.90 м (1H, CH), 7.10–7.19 м (5H_{аром}), 7.62–7.75 м (5H_{аром}), 8.08 с (1H_{аром}).

Знайдено, %: С 50.42; Н 3.83; Cl 7.42; N 14.76; S 6.70. C₂₀H₁₈ClN₅O₅S. Вирахувано, %: С 50.48; Н 3.81; Cl 7.45; N 14.72; S 6.74.

Перхлорат 8-[[4-метилфенілтіо]метил]-4-оксо-1-феніл-1,4,5,6,7,8-гексагідроімідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-9-ію (III *z*). Вихід 0.91 г (93 %), т.топл. 230–232 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1720, 1600, 1580, 1490, 1440, 1290, 1215, 1110. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.23 с (3H, CH₃), 2.56–2.73 м (2H, CH₂), 3.75–3.82 м (1H, CH), 4.02 т (1H, CH, *J*=10.2 Гц), 4.79–4.89 м (1H, CH), 6.92–7.02 м (4H_{аром}), 7.63–7.74 м (5H_{аром}), 8.10 с (1H, CH).

Знайдено, %: С 51.51; Н 4.09; Cl 7.20; N 14.32; S 6.52. C₂₁H₂₀ClN₅O₅S. Вирахувано, %: С 51.48; Н 4.11; Cl 7.24; N 14.29; S 6.54.

Перхлорат 8-[[4-нітрофенілтіо]метил]-4-оксо-1-феніл-1,4,5,6,7,8-гексагідроімідазо[1,2-*a*]піразоло[4,3-*e*]піримідин-9-ію (III *d*). Вихід 0.66 г (63 %), т.топл. 225–227 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1715, 1670, 1590, 1510, 1440, 1400, 1335, 1295, 1100. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.91–3.03 м (2H, CH₂), 3.74–3.79 м (1H, CH), 4.03–4.09 м (1H, CH), 4.82–4.94 м (1H, CH), 7.30 д (2H_{аром}, *J*=9.0 Гц), 7.627–79 м (5H_{аром}), 8.02 д (2H_{аром}, *J*=9.0 Гц), 8.13 с (1H_{аром}).

Знайдено, %: С 46.04; Н 3.27; Cl 6.84; N 16.16; S 6.17. C₂₀H₁₇N₆O₇SCl. Вирахувано, %: С 46.12; Н 3.29; Cl 6.81; N 16.13; S 6.16.

1-R-8-[(арилтіо)метил]-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідин-4(6H)-они (IV а-д). До розчину 2 ммоль солі III а-д в 10 мл ацетонітрилу додавали 5 мл 20 %-го водного розчину ацетату натрію. Реакційну суміш виливали в чашку Петрі і залишали під тягою на кілька годин для видалення ацетонітрилу. Осад, що випав, відфільтровували, промивали водою і сушили на повітрі.

8-[(Фенілтіо)метил]-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідин-4(6H)-он (IV а). Вихід 0.33 г (56 %), т.топл. 236—238 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1500, 1450, 1420, 1345, 1280, 1210, 1105. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 3.45–3.56 м (2H, CH_2), 3.73–3.86 м (2H, CH_2), 4.75–4.83 м (1H, CH), 7.19–7.41 м (5H_{аром}), 8.00 с (1H, CH).

Знайдено, %: С 56.11; Н 4.40; N 23.36; S 10.73. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 56.17; Н 4.38; N 23.39; S 10.71.

8-[(4-метилфеніл)тіо]метил]-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло-[4,3-е]піримідин-4(6H)-он (IV б). Вихід 0.40 г (64 %), т.топл. 323—325 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1660–1640, 1600, 1505, 1470, 1345, 1275, 1210, 1115. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.26 с (3H, CH_3), 3.39–3.67 м (3H, CH_2+CH), 3.82–3.89 м (1H, CH), 4.71–4.83 м (1H, CH), 7.08 д (2H_{аром}, $J=7.5$ Гц), 7.30 д (2H_{аром}, $J=7.5$ Гц), 8.13 с (1H, CH).

Знайдено, %: С 57.55; Н 4.80; N 22.31; S 10.26. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 57.49; Н 4.82; N 22.35; S 10.23.

1-феніл-8-[(фенілтіо)метил]-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідин-4(6H)-он (IV в). Вихід 0.52 г (69 %), т.топл. 226—228 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1630, 1580, 1500, 1450, 1390, 1330, 1295, 1235, 1170. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.48–2.54 м (1H, CH), 2.69–2.73 м (1H, CH), 3.76–3.83 м (1H, CH), 4.64–4.76 м (1H, CH), 6.97–7.04 м (2H_{аром}), 7.11–7.21 м (3H_{аром}), 7.57–7.62 м (5H_{аром}), 7.08 с (1H_{аром}).

Знайдено, %: С 64.05; Н 4.57; N 18.63; S 8.53. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 63.98; Н 4.56; N 18.65; S 8.54.

8-[(4-Метилфеніл)тіо]метил]-1-феніл-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідин-4(6H)-он (IV г). Вихід 0.62 г (79 %), т.топл. 219–221 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1630, 1590, 1540, 1500, 1450, 1390, 1295, 1240, 1100. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.23 с (3H, CH_3), 2.39–2.48 м (1H, CH), 2.57–2.67 м (1H, CH), 3.04–3.47 м (1H,

CH), 3.76 т (1H, CH, $J=10.2$ Гц), 4.61–4.73 м (1H, CH), 6.85–7.00 м (4H_{аром}), 7.50–7.66 м (5H_{аром}), 7.79 с (1H, CH).

Знайдено, %: С 64.82; Н 4.90; N 18.00; S 6.52. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 64.76; Н 4.92; N 17.98; S 6.54.

8-[(4-Нітрофеніл)тіо]метил]-1-феніл-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідин-4(6H)-он (IV д). Вихід 0.68 г (81 %), т.топл. 265—267 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1620, 1560, 1510, 1430, 1385, 1335, 1270, 1240, 1200. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.71–2.93 м (2H, 2CH), 3.44–3.48 м (1H, CH), 3.79–3.86 м (1H, CH), 4.69–4.78 м (1H, CH), 7.22 д (2H_{аром}, $J=8.4$ Гц), 7.56–7.77 м (6H_{аром}), 7.98 д (2H_{аром}, $J=8.4$ Гц).

Знайдено, %: С 57.06; Н 3.82; N 20.02; S 7.64. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$. Вирахувано, %: С 57.13; Н 3.84; N 19.99; S 7.63.

Взаємодія 6-(аліламіно)-1,5-дигідро-4H-піразоло[3,4-д]піримідин-4-ону (I а) з 4нітрофенілсульфенілхлоридом (II в) в оцтовій кислоті. До суспензії 0.38 г (2 ммоль) сполуки I а у 10 мл оцтової кислоти при кімнатній температурі і перемішуванні послідовно додавали розчини 0.22 г (2 ммоль) LiClO_4 у 10 мл оцтової кислоти і 0.39 г (2.1 ммоль) *пара*-нітрофенілсульфенілхлориду II в у 10 мл оцтової кислоти, перемішували 5–6 год. Утворений світло-жовтий осад (сполука VI) відфільтровували, промивали мінімальною кількістю оцтової кислоти, сушили на повітрі. Фільтрат упарювали досуха, додавали 10 мл суміші хлороформ—метанол у співвідношенні 1:1. Осад, що не розчинився (сіль III е), відфільтровували, промивали сумішню хлороформ—метанол (10 мл), сушили на повітрі. Одержаний фільтрат хроматографували на колонці (нерухома фаза — сілікагель, рухома — хлороформ—метанол у співвідношенні 4:1) і виділяли додаткову порцію сполуки VI. Сіль III е без додаткової очистки переводили в основу IV е, як описано для сполук III а–д.

I(2)-Ацетил-6-({3-хлоро-2-[(4-нітрофеніл)тіо]пропіл}аміно)-I(2),5-дигідро-4H-піразоло[3,4-д]піримідин-4-он (VI). Вихід 0.39 г (46 %), т.топл. 166—168 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1755, 1690, 1655, 1500, 1430, 1380, 1340, 1275, 1210, 1090. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.74 с (3H, CH_3), 3.68–3.76 м (2H, CH_2), 4.01–4.08 м (2H, CH_2), 4.24–4.33 м (1H, CH), 6.98–7.04 м (1H, NH), 7.95 д (2H_{аром}, $J=8.1$ Гц), 8.20 д (2H_{аром}, $J=8.1$ Гц), 8.86

c (1H, CH), 10.18 c (1H, NH). $[M+1]^+$ 423.

Знайдено, %: C 45.41; H 3.59; Cl 8.40; N 19.84; S 7.56. $C_{16}H_{15}ClN_6O_4S$. Вирахувано, %: C 45.45; H 3.58; Cl 8.38; N 19.87; S 7.58.

8-[(4-Нітрофеніл)тіо]метил]-7,8-дигідро-1H-імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідин-4(6H)-он (IV e). Вихід 0.25 г (37 %), т.топл. 307—309 °C. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1640, 1600, 1515, 1465, 1340, 1290, 1275, 1215, 1090. Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 3.51–3.63 м (1H, CH), 3.74–3.92 м (3H, CH_2 + CH), 4.87–5.00 м (1H, CH), 7.60 д ($2H_{аром}$, $J=8.1$ Гц), 8.06 д ($2H_{аром}$, $J=8.1$ Гц), 8.13 с (1H, CH).

Знайдено, %: C 48.75; H 3.50; N 24.39; S 9.32. $C_{14}H_{12}N_6O_3S$. Вирахувано, %: C 48.83; H 3.51; N 24.41; S 9.31.

Взаємодія 6-(аліламіно)-1,5-дигідро-4H-піразоло[3,4-d]піримідин-4-ону (I a) з 4-нітрофенілсульфенілхлоридом (II в) у нітромагані. До суспензії 0.38 г (2 ммоль) сполуки I а у 15 мл нітромагану при кімнатній температурі і перемішуванні послідовно додавали розчини 0.22 г (2 ммоль) $LiClO_4$ у 15 мл нітромагану і 0.39 г (2.1 ммоль) пара-нітрофенілсульфенілхлориду II в у 10 мл нітромагану, перемішували 5–6 год і залишали на 12 год. Світло-жовтий осад (суміш сполук III e та V у мольному співвідношенні 0.67:1 за даними ЯМР 1H) відфільтровували, промивали мінімальною кількістю нітромагану, розчиняли у мінімальній кількості гарячої оцтової кислоти, кристали сполуки V, які випали при охолодженні, відфільтровували, промивали гексаном та сушили на повітрі.

6-(3-хлоро-2-[(4-нітрофеніл)тіо]пропіл)-аміно)-1,5-дигідро-4H-піразоло[3,4-d]піримідин-4-он (V). Вихід 0.27 г (36 %), т.топл. 185—187 °C. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1690, 1610–1580, 1520, 1430, 1400, 1340, 1290, 1030. Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 3.58–3.47 м ($2H$, CH_2), 4.00–4.06 м (1H, CH), 4.24–4.30 м (1H, CH), 6.89–6.92 м (1H, NH), 7.76 д ($2H_{аром}$, $J=8.1$ Гц), 7.84 с ($1H_{аром}$), 8.27–8.30 д ($2H_{аром}$, $J=8.7$ Гц), 10.43 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 44.21; H 3.42; Cl 9.30; N 22.09; S 8.41. $C_{14}H_{13}ClN_6O_3S$. Вирахувано, %: C 44.16; H 3.44; Cl 9.31; N 22.07; S 8.42.

7-[(4-Нітрофеніл)тіо]-6,7,8,9-тетрагідро-піразоло[3,4-d]піримідин-4(1H)-он (VII). До розчину 0.36 г 1 ммоль сполуки V у 10 мл ДМСО додавали 0.09 г (1.1 ммоль) безводного ацетату натрію і нагрівали при 60 °C

2 год. Після охолодження реакційну суміш упарювали у вакуумі, залишок обробляли водою, осад, що утворювався, відфільтровували, промивали водою, сушили на повітрі. Вихід 0.22 г (65 %), т.топл. 273—274 °C (розкл.). ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1580, 1515, 1340, 1280, 1090. Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 3.25–3.36 м (1H, CH), 3.70–3.82 м (1H, CH), 3.99–4.11 м (1H, CH), 4.20–4.33 м (1H, CH), 4.45 с (1H, CH), 7.67 д ($2H_{аром}$, $J=7.8$ Гц), 7.77 с (1H, CH), 8.01 с (1H, NH), 8.18 д ($2H_{аром}$, $J=7.5$ Гц), 12.74 уш.с (1H, NH).

Знайдено, %: C 48.78; H 3.52; N 24.39; S 9.33. $C_{14}H_{12}N_6O_3S$. Вирахувано, %: C 48.83; H 3.51; N 24.41; S 9.31.

РЕЗЮМЕ. 6-Алліламіно-1-фенілпіразоло[3,4-d]піримідин-4(5H)-он регіоселективно реагує з арилсульфенілхлоридами в уксусній кислоті в присутстві перхлората литія з утворенням кулярих перхлоратів імідазо[1,2-а]піразоло[4,3-е]піримідиніа, котрі при взаємодії з ацетатом натрія преврашаються в соотвєтствующие основания. Реакція його 1-незамещенного аналога протекає подобним образом только с феніл(4-толіл)-сульфенілхлоридами, а при взаємодії з 4-нітрофенілсульфенілхлоридом происходит образование смеси продуктов присоединения и внутримолекулярной циклизации.

SUMMARY. 6-Allylamino-1-phenylpyrazolo[3,4-d]pyrimidine-4(5H)-one reacts regioselectively with arylsulphenylchlorides in acetic acid in the presence of lithium perchlorate with the formation of angular imidazo[1,2-a]pyrazolo[4,3-e]pyrimidinyl perchlorates, which in interaction with sodium acetate are converted into the corresponding bases. The reaction of 1-unsubstituted 6-allylaminopyrazolo[3,4-d]pyrimidine-4(5H)-one proceeds in this manner only with phenyl(4-tolyl)sulphenylchlorides, and the interaction with 4-nitrophenylsulphenylchloride leads to the formation of a mixture of the products of addition and the intramolecular cyclization.

ЛІТЕРАТУРА

1. Васькевич А.И., Гєваза Ю.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1251—1255.
2. Васькевич А.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 3-4. -С. 44—49.
3. Васькевич А.И., Станинец В.И. // Там же. -2006. -72, № 11-12. -С. 37—43.
4. Васькевич А.И., Станинец В.И. // Там же. -2007.

- 73, № 1–2. -С. 51—56.
5. Васькевич А.И., Туров А.В., Станинец В.И. // Там же. -2007. -73, № 3–4. -С. 60—63.
6. Васькевич А.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2007. -43, № 10. -С. 1530—1535.
7. Васькевич А.И., Бентя А.В., Станинец В.И. // Там же. -2009. -45, №. 12. -С. 1848—1853.
8. Бентя А.В., Васькевич Р.И., Туров А.В. и др. // Там же. -2011. -47, № 7. -С. 1049—1056.
9. Zefirov N.S., Sadovaja N.K., Maggerramov A.M. et al. // Tetrahedron. -1975. -31. -Р. 2948—2952.
10. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример М.З. // Докл. АН СССР. -1978. -240, № 4. -С. 858—861.
11. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -36. -С. 1091—1096.

Институт органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 20.03.2012

УДК 547.741 + 547.751

К.И.Петко, Д.И.Данилко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРЕТИЛЕНА С НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ АЗОЛОВ

Исследованы реакции натриевых солей бензимидазола, имидазола, индола и пиррола с тетрахлорэтиленом. Впервые получены с препаративным выходом 1-трихлорвинильные производные этих гетероциклов и 1,2-транс-дихлордигетарилэтилены.

ВВЕДЕНИЕ. Систематические исследования гетероциклических соединений с полигалогенированными заместителями у атома азота начаты относительно недавно. Тем не менее среди этих соединений уже известны практически полезные продукты — гербициды сульфентразон [1] и карфентразон [2]. Ранее в отделе химии фторорганических соединений под руководством профессора Л.М.Ягупольского были проведены работы по синтезу и исследованию полигалоперфторалкилированных по атому азота гетероциклов [3—8]. Были исследованы реакции натриевых или калиевых солей гетероциклов с большинством доступных в настоящее время полигалоперфторалканов и алкенов и отработаны методы введения в гетероциклическое ядро насыщенных или не насыщенных полностью галогенированных групп. С другой стороны, как оказалось, химическое поведение в таких реакциях доступного тетрахлорэтилена не было изучено. Хорошо известны реакции тетрахлорэтилена с серосодержащими [9—11] и селеносодержащими [12] нуклеофилами, приводящие к замене от одного до всех четырех атомов хлора. При замене двух атомов хлора всегда образовывались более выгодные транс-изомеры. Есть несколько примеров реакций с производными фе-

нолов [13], а взаимодействие с азолами практически не изучалось. Известно только несколько примеров введения трихлорвинильной группы в молекулу урацила [14] или пуриновых оснований [15], осуществленных с низким выходом.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе исследовано взаимодействие натриевых солей азолов с тетрахлорэтиленом. В качестве объектов выбраны наиболее часто встречающиеся при синтезах биологически активных соединений гетероциклы — бензимидазол (I а), имидазол (I б), индол (I в) и пиррол (I г). Анионы данных гетероциклов значительно различаются по нуклеофильности. Бензимидазолил натрий наименее нуклеофилен, а пирролил натрий наиболее нуклеофилен. Соответственно индол и имидазол занимают промежуточное положение.

Проведенные исследования показали, что скорость взаимодействия с тетрахлорэтиленом и выход продуктов реакции четко коррелируют с нуклеофильностью аниона гетероцикла. Так, в случае бензимидазолил натрия реакция с двукратным избытком тетрахлорэтилена происходила только при нагревании до 90 °С и выдерживании реакционной смеси при этой температуре в течение 2 ч. При этом конверсия была не-

© К.И.Петко, Д.И.Данилко, 2012