

УДК 547.854.83 + 547.856.1

А.И. Васькевич, В.И. Станинец

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИННАМИЛТИОПИРИМИДИН-4(3*H*)-ОНОВ С АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

Взаимодействием замещенных 2-циннамилтиопиримидин-4(3*H*)-онов с арилсульфенилхлоридами получены продукты присоединения по двойной связи циннамильного фрагмента и продукты циклизации — тригидротиазинопиримидиноны. Показано, что *n*-нитросульфенилхлорид реагирует менее селективно, чем более слабые электрофилы — фенил- и *n*-толилсульфенилхлориды.

В последнее время реакции присоединения ArSCl к функциональнозамещенным олефинам приобретают синтетическое значение, потому что позволяют получать в одну стадию различные типы гетероциклических соединений. Широкому использованию этих реакций препятствует их, часто не высокая, селективность [1]. Известно, что в зависимости от природы реакционной среды ArSCl с олефинами образуют различного строения интермедиаты: сульфураны, сульфураниевые катионы, ионные пары и ассоциаты [2, 3]. Интермедиаты находятся в состоянии равновесия, поэтому превращения с их участием не всегда протекают селективно, образуются ациклические продукты и продукты циклизации олефинов. Конкурирующее их образование зависит от многих факторов, одним из которых является электрофильность реагентов ArSCl . В литературе по этим превращениям имеется достаточно большой массив публикаций, анализ которых, однако, не позволяет однозначно говорить о влиянии природы связи $\text{S}-\text{Cl}$ в ArSCl на хемо- и региоселективность реакций электрофильной внутримолекулярной циклизации функциональнозамещенных олефинов.

Целью настоящего исследования было изучение влияния электрофильных свойств ArSCl на направление циклизации 2-алкенилтиозамещенных пиримидин-4(3*H*)-онов.

В качестве электрофильных реагентов в этой реакции нами изучен ряд арилсульфенилхлоридов, электрофильные свойства которых возрастают в ряду: *n*-толил-, фенил-, *n*-нитрофенил. В ка-

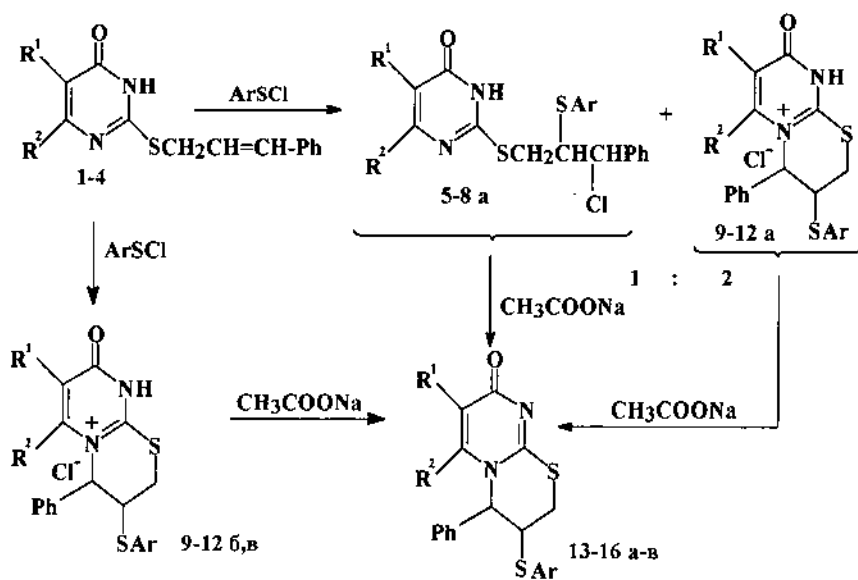
честве субстратов выбраны 2-циннамилтиозамещенные пиримидин-4(3*H*)-она, которые, судя по значениям рассчитанных характеристик протонного сродства атомов азота в пиримидиновом гетероцикле, существенно отличаются*. Наличие в молекуле субстратов циннамильного фрагмента позволяло, кроме того, проследить влияние электрофильности арилсульфенилхлоридов на региохимию продуктов реакции.

Экспериментально установлено, что при взаимодействии 2-циннамилтиопиримидинов (1–4) с *n*-нитрофенилсульфенилхлоридом в хлороформе образуется смесь продуктов — присоединения по двойной связи циннамильного фрагмента (5–8 а) и циклизации (9–12 а) (схема 1).

Для установления их состава и соотношения были проанализированы спектры ЯМР ^1H реакционной смеси. Соотношение продуктов присоединения и циклизации устанавливалось по реперным химическим сдвигам группировок $\text{CH}-\text{SAr}$ (4.57–4.68 м.д.) и $\text{CH}-\text{Ph}$ (5.58–5.59 м.д.) — для соединений (5–8 а) и $\text{CH}-\text{SAr}$ (5.03–5.10 м.д.) и $\text{CH}-\text{Ph}$ (5.67–6.37 м.д.) — для соединений (9–12 а). По результатам такого анализа соотношение продуктов присоединения и циклизации составило ~1:2 (табл. 1).

Региохимия ациклических продуктов (5–8 а) подтверждена превращением последних в циклические соединения (13–16 а), которое протекает под действием ацетата натрия в ДМСО. В аналогичных условиях из циклических солей (9–12 а) получены основания (13–16 а). По данным

* Оценка сродства к протону необходима для выяснения влияния электрофильных свойств реагентов на хемоселективность реакций. Расчеты сродства к протону атома азота в тиенопиримидин-4(3*H*)-онах и пиримидин-4(3*H*)-онах выполнены в полуэмпирическом приближении PM3.



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (а), C₆H₅ (б), 4-CH₃-C₆H₄ (в)

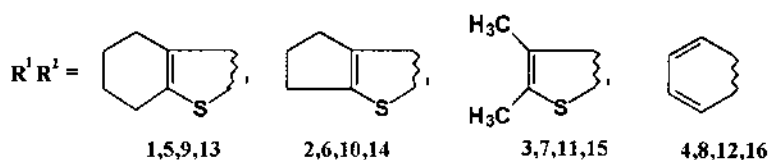
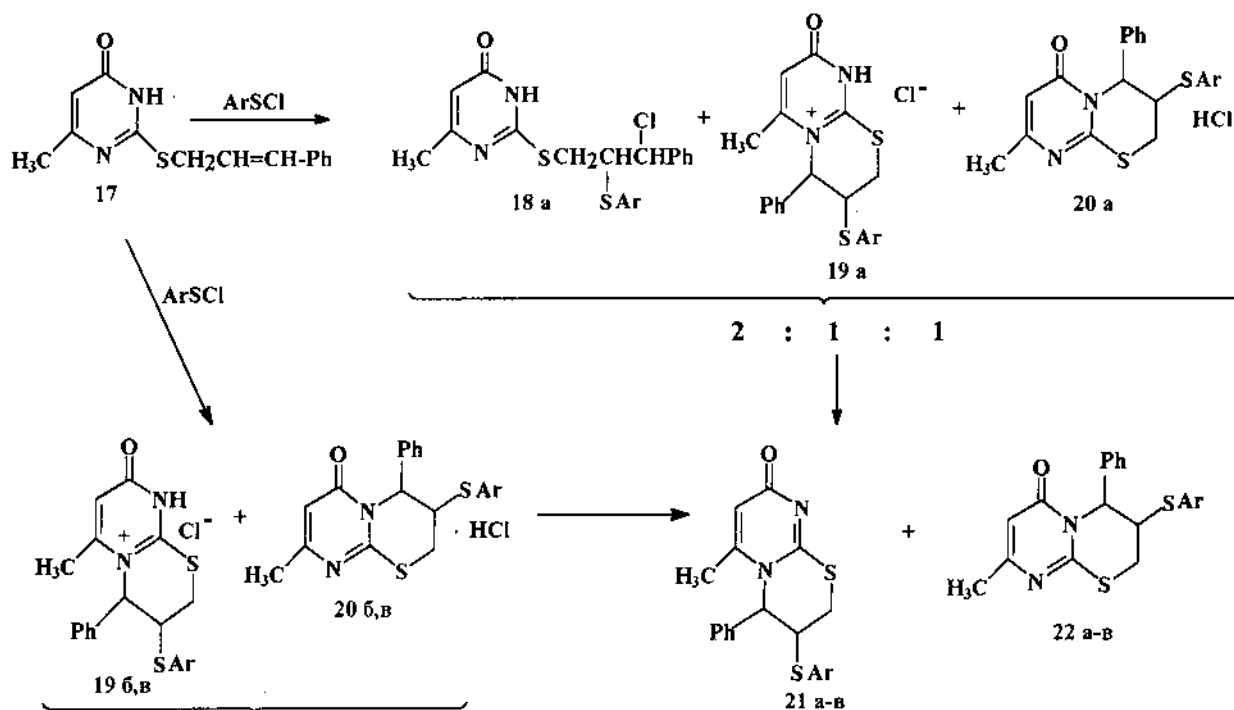


Схема 1.



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (а), C₆H₅ (б), 4-CH₃-C₆H₄ (в)

Схема 2.

ЯМР ¹H и ИК-спектров полученных соединений можно сделать вывод о том, что замыкание кольца происходит только по атому азота N¹ пиридинового ядра (табл. 2).

В отличие от 4-NO₂-C₆H₄-SCl взаимодействие соединений (1-4) с C₆H₅SCl или 4-CH₃-C₆H₄-SCl приводит только к образованию солеобразных продуктов циклизации (9-12 б,в), которые под действием ацетата натрия в ДМСО были превращены в основания (13-16 б,в).

При взаимодействии 2-циннампилтиопиримидинона (17) с *n*-нитрофенилсульфенилхлоридом образуются три продукта: ациклический (18 а) и два изомерные циклические (19 а и 20 а) (схема 2).

Как и в предыдущем случае, соотношение продуктов реакции установлено по репер-

ным химическим сдвигам группировок $\underline{\text{CH}}\text{-SAr}$ (4.60 м.д.) и $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ (5.58 м.д.) — для соединений (18 а), $\underline{\text{CH}}\text{-SAr}$ (5.05 м.д.) и $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ (5.92 м.д.) — для (19 а) и $\underline{\text{CH}}\text{-SAr}$ (5.06 м.д.) и $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ (6.17 м.д.) — для (20 а) и соответствовало 2:1:1.

Образование двух продуктов циклизации (19 а и 20 а) при взаимодействии $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCl}$ с (17), по-видимому, связано с пространственным влиянием метильной группы, создающей стерические затруднения при циклообразовании.

2-Циннамилтиопиримидинон (17) с фенил- или толилсульфенилхлоридом дает смесь изомерных циклических продуктов (19, 20 б,в), соотношение которых, как и в предыдущих случаях, устанавливалось по реперным химическим сдвигам группировок $\underline{\text{CH}}\text{-SAr}$ (4.73—4.84 м.д.) и $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ (5.60—5.66 м.д.) — для соединений (19 б,в) и $\underline{\text{CH}}\text{-SAr}$ (4.58—4.68 м.д.), $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ (5.95—5.98 м.д.) — для (20 б,в). Оно составляет 1:3.

При хроматографировании смеси веществ

(18 а, 19 а-в и 20 а-в) получены соответствующие основания соединений (21 а-в и 22 а-в).

Некоторые характеристики и результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (5–8 а) найдены химические сдвиги протонов в области: 3.59—3.70 и 3.94—4.18 м.д. — мультиплет (CH_2), 4.57—4.68 м.д. — мультиплет ($\underline{\text{CH}}\text{-S-Ar}$) и дублет $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ при 5.58—5.59 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия J 7.8 Гц. Химический сдвиг сигнала протона NH группы пиримидинового ядра наблюдался в области 12.60—12.70 м.д.

Для соединений (13–16 а-в) найдены следующие химические сдвиги протонов тригидротиазинового ядра: 2.98—3.35 м.д. — мультиплет (CH_2), 4.54—5.07 м.д. — квадруплет ($\underline{\text{CH}}\text{-S-Ar}$) с константой J 3.0 Гц и дублет $\underline{\text{CH}}\text{-Ph}$ при 5.35—6.32 м.д. с константой J 1.8 Гц.

В ИК-спектрах продуктов присоединения (5–8 а) имеются полосы поглощения карбонильной

Т а б л и ц а 1

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений 5–8 а, 13–16 а-в, 21 а-в, 22 а-в

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
			C	H	Cl	N	S		C	H	Cl	N	S
5 а	32	218–220	55.06	4.01	6.38	7.63	17.59	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_3$	55.19	4.08	6.52	7.72	17.68
6 а	35	129–131	54.19	3.73	6.75	7.87	18.06	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_3$	54.38	3.80	6.69	7.93	18.15
7 а	33	193–195	53.18	3.80	6.72	7.99	18.49	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_3$	53.32	3.89	6.84	8.11	18.57
8 а	27	169–171	57.04	3.67	7.28	8.63	13.23	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	57.08	3.75	7.33	8.68	13.25
13 а	40 ^а , 76 ^б	282–284 ²	59.02	4.09	—	8.15	18.81	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$	59.15	4.17	—	8.28	18.95
13 б	57	236–239 ¹	64.80	4.72	—	6.08	20.69	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$	64.90	4.79	—	6.05	20.79
13 в	63	263–265 ¹	65.48	5.02	—	5.75	20.13	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}_3$	65.51	5.08	—	5.88	20.18
14 а	42 ^а , 64 ^б	290–292 ²	58.31	3.79	—	8.48	19.48	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$	58.40	3.88	—	8.51	19.49
14 б	62	251–253 ¹	64.13	4.48	—	6.18	21.36	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_3$	64.25	4.49	—	6.24	21.44
14 в	66	242–245 ¹	64.87	4.75	—	6.02	20.71	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$	64.90	4.79	—	6.05	20.79
15 а	52 ^а , 78 ^б	302–304 ²	57.35	3.96	—	8.69	19.88	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$	57.36	3.98	—	8.72	19.97
15 б	51	248–251 ¹	63.25	4.53	—	6.35	22.00	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_3$	63.27	4.62	—	6.42	22.03
15 в	70	258–260 ¹	63.98	4.94	—	6.17	21.31	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$	63.97	4.92	—	6.22	21.35
16 а	54 ^а , 69 ^б	312–313 ²	61.68	3.80	—	9.35	14.24	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	61.73	3.83	—	9.39	14.33
16 б	64	268–271 ¹	68.61	4.48	—	6.97	15.90	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$	68.63	4.51	—	6.96	15.93
16 в	61	257–259 ¹	69.22	4.82	—	6.70	15.36	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$	69.20	4.84	—	6.72	15.40
21 а	22	295–297 ¹	58.35	4.09	—	10.20	15.49	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	58.38	4.16	—	10.21	15.58
21 б	28	252–254 ¹	65.55	4.94	—	7.61	17.49	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$	65.54	4.95	—	7.64	17.50
21 в	15	229–231 ¹	66.15	5.23	—	7.31	16.81	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$	66.28	5.30	—	7.36	16.85
22 а	28	191–193 ¹	58.27	4.08	—	10.15	15.57	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	58.38	4.16	—	10.21	15.58
22 б	48	159–161 ¹	65.51	4.92	—	7.60	17.48	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$	65.54	4.95	—	7.64	17.50
22 в	52	149–151 ¹	66.17	5.26	—	7.35	16.82	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$	66.28	5.30	—	7.36	16.85

^а Соединение получено по методу А, ^б по методу Б; ¹ соединение кристаллизовано из спирта, ² из смеси спирт—ДМСО.

Т а б л и ц а 2

Данные ЯМР ^1H и ИК спектроскопии соединений 5–8 а, 13–16 а–в, 21 а–в, 22 а–в

Соединение	ЯМР ^1H , δ м.д., J Гц	$\nu(\text{C}=\text{O})$, см^{-1}
5 а	1.79 м (4H, 2CH ₂); 2.71–2.81 м (4H, 2CH ₂); 3.59–4.00 м (2H, CH ₂); 4.57–4.65 м (1H, CH); 5.59 д (1H, CH, $J=7.5$); 7.33–7.51 м (7H, 7CH _{ар}); 8.01 д (2H, 2CH _{ар} , $J=8.7$); 12.61 с (1H, NH)	1675
6 а	2.33–2.43 м (2H, CH ₂); 2.89 м (4H, 2CH ₂); 3.60–4.02 м (2H, CH ₂); 4.58–4.66 м (1H, CH); 5.59 д (1H, CH, $J=7.8$); 7.33–7.52 м (7H, 7CH _{ар}); 8.01 д (2H, 2CH _{ар} , $J=9.0$); 12.70 с (1H, NH)	1680
7 а	2.33 с, 2.35 с (6H, 2CH ₃); 3.60–4.00 м (2H, CH ₂); 4.56–4.64 м (1H, CH); 5.58 д (1H, CH, $J=7.8$); 7.33–7.54 м (7H, 7CH _{ар}); 8.01 д (2H, 2CH _{ар} , $J=9.3$); 12.60 с (1H, NH)	1680
8 а	3.63–4.19 м (2H, CH ₂); 4.61–4.68 м (1H, CH); 5.59 д (1H, CH, $J=6.9$); 7.23–8.04 м (13H, 13CH _{ар}); 12.62 с (1H, NH)	1685
13 а	1.71 м (4H, 2CH ₂); 2.58–2.83 м (4H, 2CH ₂); 3.22–3.30 м (2H, CH ₂); 5.00 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.61 д (1H, CH, $J=2.4$); 7.33–7.53 м (5H, 5CH _{ар}); 7.84 д (2H, 2CH _{ар} , $J=9.0$); 8.24 д (2H, 2CH _{ар} , $J=9.0$)	1650
13 б	1.71 м (4H, 2CH ₂); 2.58–2.84 м (4H, 2CH ₂); 3.12–3.27 м (2H, CH ₂); 4.66 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.40 м (1H, CH); 7.20 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.5$); 7.41–7.49 м (6H, 6CH _{ар}); 7.63 д (2H, 2CH _{ар} , $J=6.3$)	1645
13 в	1.70 м (4H, 2CH ₂); 2.34 с (3H, CH ₃); 2.58–2.84 м (4H, 2CH ₂); 3.08–3.23 м (2H, CH ₂); 4.54 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.36 м (1H, CH); 7.18 д (2H, 2CH _{ар} , $J=6.6$); 7.26 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.8$); 7.38–7.53 м (5H, 5CH _{ар})	1645
14 а	2.26–2.39 м (2H, CH ₂); 2.76–2.86 м (4H, 2CH ₂); 3.21–3.35 м (2H, CH ₂); 5.02 к (1H, CH, $J=2.1$); 5.64 м (1H, CH); 7.33–7.52 м (5H, 5CH _{ар}); 7.85 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 8.24 д (2H, 2CH _{ар} , $J=8.7$)	1660
14 б	2.33 м (2H, CH ₂); 2.76–2.87 м (4H, 2CH ₂); 3.14–3.28 м (2H, CH ₂); 4.68 к (1H, CH, $J=2.4$); 5.40 м (1H, CH); 7.22 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.41–7.49 м (6H, 6CH _{ар}); 7.64 д (2H, 2CH _{ар} , $J=6.6$)	1650
14 в	2.32 м (5H, CH ₂ +CH ₃); 2.75–2.85 м (4H, 2CH ₂); 3.07–3.23 м (2H, CH ₂); 4.54 м (1H, CH); 5.35 м (1H, CH); 7.17 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.24 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.5$); 7.38–7.52 м (5H, 5CH _{ар})	1645
15 а	2.22 с (3H, CH ₃); 2.34 с (3H, CH ₃); 3.21–3.29 м (2H, CH ₂); 5.01 к (1H, CH, $J=2.7$); 5.63 м (1H, CH); 7.34–7.52 м (5H, 5CH _{ар}); 7.86 д (2H, 2CH _{ар} , $J=8.4$); 8.23 д (2H, 2CH _{ар} , $J=8.4$)	1640
15 б	2.21 с (3H, CH ₃); 2.34 с (3H, CH ₃); 3.13–3.26 м (2H, CH ₂); 4.67 к (1H, CH, $J=2.7$); 5.39 д (1H, CH, $J=1.8$); 7.20 д (2H, 2CH _{ар} , $J=6.9$); 7.36–7.50 м (6H, 6CH _{ар}); 7.63 д (2H, 2CH _{ар} , $J=6.6$)	1650
15 в	2.20 с (3H, CH ₃); 2.32 с (6H, 2CH ₃); 3.08–3.22 м (2H, CH ₂); 4.52 м (1H, CH); 5.34 м (1H, CH); 7.16 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.5$); 7.24 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.8$); 7.36–7.50 м (5H, 5CH _{ар})	1650
16 а	3.16–3.27 м (2H, CH ₂); 5.07 к (1H, CH, $J=3.3$); 6.32 д (1H, CH, $J=2.7$); 7.36–8.22 м (13H, 13CH _{ар})	1660
16 б	3.02–3.15 м (2H, CH ₂); 4.75 к (1H, CH, $J=3.3$); 6.12 м (1H, CH); 7.30–8.13 м (14H, 14CH _{ар})	1655
16 в	2.32 с (3H, CH ₃); 2.98–3.12 м (2H, CH ₂); 4.64 к (1H, CH, $J=3.0$); 6.07 д (1H, CH, $J=2.1$); 7.20–8.13 м (13H, 13CH _{ар})	1660
21 а	1.93 с (3H, CH ₃); 3.06–3.19 м (2H, CH ₂); 5.03 к (1H, CH, $J=3.0$); 5.84 д (1H, CH, $J=2.1$); 5.95 с (1H, CH); 7.30 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.43–7.56 м (3H, 3CH _{ар}); 7.88 д (2H, 2CH _{ар} , $J=9.3$); 8.25 д (2H, 2CH _{ар} , $J=8.7$)	1660
21 б	1.75 с (3H, CH ₃); 2.96–3.06 м (2H, CH ₂); 4.73 к (1H, CH, $J=3.0$); 5.51 м (1H, CH); 5.92 с (1H, CH); 7.18 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.41–7.48 м (6H, 6CH _{ар}); 7.66 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.5$)	1660
21 в	1.77с, 2.34 с (6H, 2CH ₃); 2.93–3.04 м (2H, CH ₂); 4.64 м (1H, CH); 5.47 м (1H, CH); 5.92 с (1H, CH); 7.16 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.29 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.41–7.56 м (5H, 5CH _{ар})	1660
22 а	2.21 с (3H, CH ₃); 3.12–3.26 м (2H, CH ₂); 5.05 к (1H, CH, $J=3.0$); 6.08 с (1H, CH); 6.16 м (1H, CH); 7.23 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.36–7.47 м (3H, 3CH _{ар}); 7.82 д (2H, 2CH _{ар} , $J=9.0$); 8.23 д (2H, 2CH _{ар} , $J=8.7$)	1710
22 б	2.20 с (3H, CH ₃); 3.02–3.13 м (2H, CH ₂); 4.66 к (1H, CH, $J=3.0$); 5.99 д (1H, CH, $J=2.4$); 6.08 с (1H, CH); 7.08 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.2$); 7.31–7.59 м (8H, 8CH _{ар})	1700
22 в	2.20 с, 2.32 с (6H, 2CH ₃); 2.98–3.10 м (2H, CH ₂); 4.56 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.93 м (1H, CH, $J=2.1$); 6.08 с (1H, CH); 7.05 д (2H, 2CH _{ар} , $J=6.6$); 7.24 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.8$); 7.30–7.42 м (3H, 3CH _{ар}); 7.47 д (2H, 2CH _{ар} , $J=7.8$)	1710

группы в области 1685—1675 см⁻¹, а в продуктах циклизации (13–16 а–в) карбонильная группа проявляется при 1660—1640 см⁻¹. По данным работы [4], эти полосы поглощения свидетельствуют об образовании соединений предлагаемого нами строения.

В спектрах ЯМР ¹H соединений (21 а–в) особый интерес для идентификации представляли химические сдвиги протонов тригидротиазинового ядра: 2.93—3.20 м.д. — мультиплет (CH₂), 4.64—5.02 м.д. — квадруплет (CH–SAr) с константой *J* 3.0 Гц и дублет CH–Ph при 5.47—5.84 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия *J* 2.4 Гц. Для соединений (22 а–в) химические сдвиги протонов тригидротиазинового ядра наблюдаются в области: 2.98—3.26 м.д. — мультиплет (CH₂), 4.56—5.05 м.д. — квадруплет (CH–SAr) с константой *J* 3.0 Гц и мультиплет CH–Ph при 5.93—6.16 м.д.

В ИК-спектрах соединений (21 а–в) имеются полосы поглощения карбонильной группы в области 1660 см⁻¹, а в соединениях (22 а–в) — при 1710—1700 см⁻¹, что также доказывает образование продуктов, описанных нами выше [5] (табл. 2).

Таким образом, было показано, что природа *para*-заместителей в ArSCl существенно влияет на хемоселективность изучаемых реакций, равно как и нуклеофильность атомов азота в пиримидиновом ядре. Реакции более сильного электрофильного реагента 4-NO₂-C₆H₄-SCl с функционально-замещенными олефинами протекают менее селективно, чем с более слабыми электрофилами C₆H₅SCl или 4-CH₃-C₆H₄-SCl, что, в общем, соответствует принципу селективность—реакционная способность.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr, спектры ЯМР ¹H растворов веществ в DMSO-*d*₆ — на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом TMS. Анализ состава и соотношения продуктов реакции (5–8 а, 9–12 а–в, 18 а, 19–20 а–в) проводился после удаления хлороформа, обработки смеси гексаном на фильтре и удаления остатков растворителя в вакууме. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100.

Методика синтеза 5,6-замещенных 2-циннамилтиотиено[2,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-онов (1–3) описана в работе [6], 2-циннамилтиохинолин-4(3*H*)-он (4) синтезирован по методике [7], 6-метил-2-циннамилтиопиримидин-4(3*H*)-он (17) — по [8], *n*-нитробензсульфенилхлорид — по [9], а фенил- или *n*-толилсульфенилхлориды — по [10].

Общая методика получения 2-(2-арилтио-3-хлор-3-фенилпропил)тио-5,6-замещенных тиено-

*[2,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-онов (5–7 а), 2-(2-арилтио-3-хлор-3-фенилпропил)тиохинолин-4(3*H*)-она (8 а), 1-фенил-2-арилтио-7,8-замещенных 1,2,3-тригидро-6*H*-тиено[3,2-*e*][1,3]тиазино[3,2-*a*]пиримидин-6-она (13–15 а–в), 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидро-6*H*-[1,3]тиазино[3,2-*a*]хинолин-6-она (16 а–в).*

Метод А. К 1.5 ммоль соответствующего циннамилтиопиримидинона (1–4) в 20 мл сухого хлороформа прикапывали при охлаждении (баня со льдом) в течение 1 ч 1.65 ммоль арилсульфенилхлорида, растворенного в 20 мл хлороформа. Выпавший осадок (соединения 5 а, 6 а, 11 а, 8 а) отфильтровывали, промывали хлороформом. Фильтрат упаривали, обрабатывали гексаном и отфильтровывали вещества 7 а, 9 а–в, 10 а–в, 11 б, в, 12 а–в, которые промывали на фильтре гексаном и эфиром. Соли 9–12 а–в растворяли в 5 мл ДМСО, прикапывали 20 %-й водный раствор ацетата натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и кристаллизовали из соответствующего растворителя (см. табл. 1).

Общая методика получения веществ 13–16 а из продуктов присоединения 5–8 а.

Метод Б. 0.5 ммоль соответствующего соединения 5–8 а растворяли в 10 мл ДМСО, прибавляли 0.082 г (1 ммоль) ацетата натрия и перемешивали в течение 2-х дней при температуре 20–25 °С. Потом добавляли 5 мл воды, отфильтровывали выпавший продукт и промывали на фильтре спиртом, а затем эфиром. Кристаллизовали из смеси спирт—ДМСО.

*Общая методика получения 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидро-6*H*-[1,3]тиазино[3,2-*a*]пиримидин-6-онов (21 а–в), 4-фенил-3-арилтио-2,3,4-тригидро-6*H*-[1,3]тиазино[2,3-*b*]пиримидин-6-онов (22 а–в).* К 0.39 г (1.5 ммоль) циннамилтиопиримидинона (17) в 20 мл сухого хлороформа прикапывали при охлаждении (баня со льдом) в течение 1 ч 1.65 ммоль арилсульфенилхлорида, растворенного в 20 мл хлороформа. Раствор упаривали, остаток обрабатывали гексаном и отфильтровывали, промывали на фильтре гексаном. Смесь веществ разделяли на колонке хроматографированием (элюент — хлороформ : ацетон : метанол = 14:2:1).

РЕЗЮМЕ. Взаємодією заміщених 2-цинамільтіопіримідин-4(3*H*)-онів з арилсульфенілхлоридами одержані продукти приєднання до подвійного зв'язку цинамільного фрагменту і продукти циклізації — тригідротіазінопіримідинони. Показано, що *n*-нітрофенілсульфенілхлорид реагує менш селективно, ніж більш слабкі електрофіли — феніл- і *n*-толілсульфенілхлориди.

SUMMARY. The products of additions to cinnamyl moiety and of cyclization to trihydrothiazinopyrimidinones were prepared by reaction of 2-cinnamylthiopyrimidin-4(3H)-ones with arylsulphenyl chlorides. It was stated that *p*-nitrophenylsulphenyl chloride reacts less selectively than phenyl- and *p*-tolylsulphenyl chlorides which possess lesser electrophilic properties than the former one.

1. Коваль И.В. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 8. -С. 781—803.
2. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Журн. орган. химии. -2002. -**38**, № 6. -С. 807—810.
3. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -**240**, № 4. -С. 858—861.

4. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -**36**, № 7. -С. 1091—1096.
5. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 2. -С. 211—213.
6. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 11. -С. 47—52.
7. Орыськ В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 5. -С. 739—744.
8. Сливка Н.Ю., Гезаза Ю.И., Станинец В.И. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 776—783.
9. Zincke T. // Ann. -1913. -№ 9. -S. 400.
10. Hofschneider F. // Berichte. -1925. -**58**. -S. 411—412.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 14.07.2004

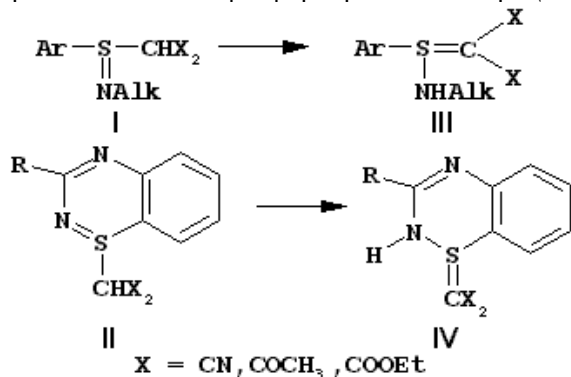
УДК 547.542 + 547.446.6

Н.П. Колесник, Н.В. Брюховецкая, Ю.Г. Шермолович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ СУЛЬФИНИМИДОВЫХ КИСЛОТ С 3-ХЛОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

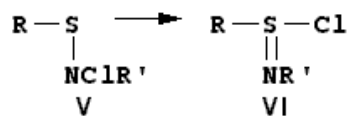
Исследована реакция хлорангидридов сульфенимидовых кислот с 3-хлорацетилацетоном. Образующиеся сульфилимины, по-видимому, в результате 1.2-хлоротропного сдвига превращаются в неустойчивые хлорангидриды кислот шестивалентной серы ранее неизвестного типа. Изучено строение продуктов превращения этих хлорангидридов.

Диадные и триадные миграции широко используются в современной органической химии для синтеза соединений новых типов. Например, ранее [1, 2] мы сообщали о синтезе аминоклидов серы ациклического и циклического строения, основанном на прототропной миграции в триаде С–S–N, в результате которой сульфилимины (I, II) превращаются в илиды (III и IV) соответственно. Помимо прототропных триадных превращений хорошо известны фосфоротропные миграции в



триадах N–C–N, C–N–C [3], диадах C–N [4] и хлоротропные миграции в триаде C–N–C [5].

Характерным примером диадных миграций, приводящих к получению соединений новых типов, могут служить также превращения N-хлорсульфенамидов (V) в хлорангидриды сульфенимидовых кислот (VI) [6] вследствие миграции хлора от азота к сере.



Можно было предположить, что применение этого принципа для N-хлораминоилидов (VII, VIII), получаемых из аминоклидов (III, IV), позволит нам синтезировать хлорангидриды кислот серы новых типов (IX, X), являющихся формальными аналогами сульфохлоридов, в которых атомы кислорода заменены на имино- и метиленовые группы.

Мы изучили реакции хлорирования аминоклидов *трет*-бутилгипохлоритом. Реакция ацикли-

© Н.П. Колесник, Н.В. Брюховецкая, Ю.Г. Шермолович, 2006