

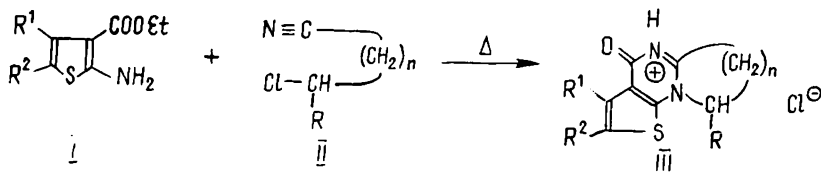
УДК 547.85

1,2-ТРИ- И ТЕТРАМЕТИЛЕНТИЕНО(2,3-*d*)ПИРИМИДИН-4-ОНЫ

В. А. Ковтуненко, Л. В. Солошонок, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев

Нами найдено, что конденсация эквимолекулярных количеств 2-амино-3-карбэтокситиофенов Ia—в с нитрилами IIa—в при 140° приводит к хлоргидратам 1,2-три- и тетраметилентиено(2,3-*d*)пиримидин-4-онов IIIa—e (таблица). Состав и строение IIIa—e установлен на основании данных элементного анализа, ИК-, УФ- и ПМР-спектров.

В ИК-спектрах IIIa—e отсутствуют сигналы колебаний циано-группы, а в области 1600—1700 см⁻¹ проявляются интенсивные валентные колебания ν_{C=O} при 1710 см⁻¹ и ν_{C=N} при 1600—1620 см⁻¹. В спектрах проявляется в виде одного или двух пиков «иммюниевая» полоса — весьма интенсивные колебания ν_{N-H} в области 1790—1900 см⁻¹. Кроме того, в таблице приведены значения частот идентифицированных валентных колебаний C—N связей и деформационных колебаний C—H связей метиленовых групп.



I: а — R¹=R²=Me; б — R¹=H, R²=*et*; в — R¹+R²=—(CH₂)₄—. II: а — R=H, n=2; б — R=H, n=3; в — R=Ph, n=2. III: а — R=H, R¹=R²=Me, n=2; б — R=H, R¹+R²=—(CH₂)₄—, n=2; в — R=—R¹=H, R²=*et*, n=2; г — R=H, R¹=R²=Me, n=3; д — R=H, R¹+R²=—(CH₂)₄—, n=3; е — R=Ph, R¹=H, R²=*et*, n=2.

Сопоставление электронных спектров соединений I—III указывает на их существенные различия. В спектрах препаратов IIIa—e из наблюдаемых четырех полос можно выделить полосу поглощения, соответствующую тиофеновому хромофору (см. таблицу). Показательством такого отнесения служит зависимость положения указанной полосы от числа алкильных заместителей в тиофеновой части трицикла.

Синтезированные в работе вещества относятся к производным систем тиено(3,2-*e*)пирроло(1,2-*a*)пиримидина и 1H-тиено(3,2-*e*)пиридо(1,2-*a*)пиримидина. Производные первой из упомянутых систем получены ранее способами [1—3], отличными от предлагаемого нами, а второй — еще не описаны в химической литературе.

Температуры плавления определены на нагревательном приборе «Voetius» (ГДР), приведены исправленные значения. УФ-спектры сняты в спирте на спектрометре «Spesord UV-VIS», длины волн приведены в нм, в скобках указаны значения ε lg. ИК-спектры зарегистрированы на приборе «Spesord 71-IR» для таблеток веществ с бромистым калнем, частоты колебаний приведены в см⁻¹. Для описания интенсивностей колебаний приняты сокращения: с. — сильное колебание, ср. — среднее, сл. — слабое. Спектры ПМР соединений IIIa, в, г сняты на приборе ZKR-60 с рабочей частотой 60 МГц в трифторуксусной кислоте с внутренним стандартом ТМС. Химические сдвиги указаны в шкале δ. Для описания мультиплетности полос приняты сокращения: с — синглет, т — триплет, к — кватрет.

Соединение	Выход, %	Т _{пл.} , °С	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	λ _{макс} в УФ-спектре (lgε)	Инфракрасный спектр			
							ν _{N-H} [⊕]	ν _{C=N}	δ _{C-H} в -CH ₂ -	ν _{C-N}
IIIa	48	350	Cl 11,2 N 8,80	C ₁₁ H ₁₂ ClN ₂ O ₅ S	11,0 8,73	208(4,23); 235*(3,93); 281*(3,79); 294(3,81)	1790(ср.);	1610(с.)	1410(ср.); 1325(с.)	1215(ср.); 1175(ср.)
IIIб	47	235—236	Cl 12,8 N 10,0 S 11,2	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₂ OS	12,5 9,91 11,3	208(4,28); 236(3,99); 283*(3,86); 294(3,87)	1900(ср.); 1840(ср.)	1610(с.)	1410(ср.); 1325(ср.)	1215(ср.); 1165(ср.)
IIIв	36	210—211	Cl 13,4 N 11,1 S 12,4	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₂ OS	13,8 10,9 12,5	210(4,30); 229(4,08); 276(3,96); 287*(3,94)	1900(ср.); 1810(ср.)	1610(с.)	1425(ср.); 1330(с.)	1210(с.); 1175(с.)
IIIг	22	257—259	Cl 12,9 N 10,4 S 12,1	C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ OS	13,1 10,3 11,8	209(4,24); 235*(3,96); 282*(3,92); 293(3,93)	1900(ср.); 1810(сл.)	1600(с.)	1410(ср.); 1325(с.)	1215(с.); 1175(с.)
IIIд	29	173—175	Cl 11,7 N 9,48 S 10,9	C ₁₄ H ₁₇ ClN ₂ OS	11,9 9,44 10,8	209(4,29); 235*(4,00); 283*(3,92); 293(3,93)	1840(сл.)	1600(с.)	1405(с.); 1330(ср.)	1215(ср.); 1175(с.)
IIIе	20	165	Cl 10,6 N 8,58 S 9,57	C ₁₇ H ₁₇ ClN ₂ OS	10,6 8,41 9,63	210(4,33); 233*(4,10); 277(3,98); 287*(3,87)	1870(сл.)	1620(с.)	1410(ср.); 1325(ср.)	1210(ср.); 1160(с.)

* Полоса проявляется в виде перегиба.

2-Амино-3-карбэтокситиофены (Ia—e) получены по методу Гевальда [4].
 γ -Хлорбутиронитрил (IIa) синтезирован по методике [5].
 δ -Хлорвалеронитрил (IIб) получен согласно [6]. Выход 53 %; т. кип. 110—115° (15 мм, n_{D}^{20} 1,4455). По [6] т. кип. 105° (13 мм, n_{D}^{20} 1,4390).
 γ -Хлор- γ -фенилбутиронитрил (IIв) получен согласно [7]. Выход 58 %; т. кип. 105—107° (0,5 мм, n_{D}^{18} 1,5400). По [7] т. кип. 126—128° (1 мм, n_{D}^{20} 1,5400).
Хлоргидраты 1,2-три- и тетраметилентиено (2,3-d) пиридин-4-онов (IIIa—e) получены по общей методике.

0,02 моля 2-амино-3-карбэтокситиофена смешивали с 0,02 моля соответствующего нитрила II и нагревали на масляной бане 10 ч при 140°. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и кристаллизовали из подходящего растворителя. Соединение IIIa очищали перекристаллизацией из спирта, IIIв, e — из ацетонитрила, остальные — из пропанола-2.

Данные ПМР-спектров синтезированных веществ: IIIa — т 4,65 (1-CH₂); т 3,70 (3-CH₂); с 2,56 (6,7-Me₂). IIIв — т 4,72 (1-CH₂); т 3,80 (3-CH₂); с 7,43 (6-H); к 3,04 (7-CH₂CH₃); т 1,46 (7-CH₂CH₃). IIIг — т 4,45 (1-CH₂); т 3,41 (4-CH₂); с 2,57 (7,8-Me₂). Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных веществ приведены в таблице.

1. Manhas M. S., Rao V. V., Amin S. G. Heterocyclic compounds. 7. Synthesis of thiadiazasteroid analogs (1). — J. Heterocycl. Chem., 1976, 13, N 4, p. 821—824.
2. Manhas M. S., Sugiura M., Chawla U. P. S. Heterocyclic compounds. 10. A new synthesis of thiadiazasteroids (1). — Ibid., 1978, 15, N 6, p. 949—953.
3. Süssle M. J. Synthese von pyrrolo(1,2-a) chinazolinonen, indolo (1,2-a) chinazolinonen, pyrrolo(1,2-a)thieno (3,2-e) pyrimidinonen, benzothieno(3,2-e) pyrrolo(1,2-a) pyrimidinonen und 6H-cyclohepta 4,5 thieno (3,2-e) pyrrolo (1,2-a) pyrimidinonen. — J. prakt. Chem., 1981, 323, N 4, S. 647—653.
4. Gewald K., Schinke E., Böttcher H. 2-Aminothiophene aus methylenaktiven nitrilen, carbonylverbindungen und Schwefel. — Chem. Ber., 1966, 99, N 1, S. 94—100.
5. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 495 с.
6. Salmon — Legagher F. Recherches dans la serie des diacides α,α -disubstituted et de leurs derives. 7. Les acides α -polyphenylpimelques et leur derives. — Bull. soc. chim. France, 1956, N 8/9, p. 1263—1270.
7. Заявка 1008725 (ФРГ). γ -Chlorobutyronitril and derivatives / BASF A.— G.— Оpubл. 23.05.1957; Chem. Abstr., 1959, v. 53, N 14942.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
11.10.82

УДК 547.789.6'834.2:541.651:539.184

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ, ФОРМУ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И СОЛЬВАТОХРОМИЮ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНОВ

Н. Н. Романов, К. В. Федотов, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев

Мезоионные гетероциклические соединения обладают относительно глубокой и интенсивной окраской. Природа полос поглощения мезоионных производных тиазоло[3,2-а]пиридина была исследована в [1]. Продолжая исследования мезоионных соединений с мостиковым атомом азота, в настоящей работе мы изучили влияние заместителей в положениях 5, 7 (R¹ и R² соответственно) мезоионных тиазоло[3,2-а]пиримидинов строения I—X (табл. 1) на положение, форму длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах и сольватохромии их растворов.

