

УДК 547.221 + 547.26

В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович

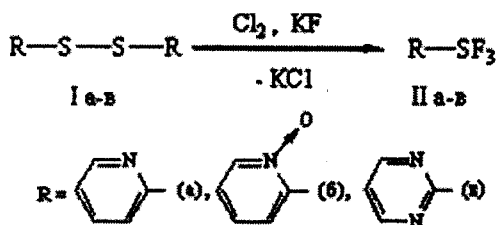
ПИРИДИЛ-2-, 1-ОКСИ-ПИРИДИЛ-2- И ПИРИМИДИНИЛ-2-ТРИФТОРСУЛЬФУРАНЫ

Получены пиридил-2-, 1-окси-пиридил-2- и пиримидинил-2-трифторсульфураны. Изучено их взаимодействие со спиртами. Установлены пути превращений фторангидридов пиридин-2- и пиримидин-2-сульфеновых кислот.

ВВЕДЕНИЕ. Разработанный нами ранее [1] универсальный метод получения органилтрифторсульфуранов действием хлора на дисульфиды в присутствии избытка фторида калия в растворе ацетонитрила позволил получать различные типы органилтрифторсульфуранов [1]. Благодаря этому стало возможным получение первого представителя гетерилтрифторсульфуранов, содержащего трифторсульфурановую группировку у углеродного атома гетероцикла — бензтиазолил-2-трифторсульфурана [1]. Попытка получить этим же методом бензоксазолил-2-трифторсульфуран не привела к желаемому результату, продуктом реакции был ди(бензоксазолил-2)дифторсульфуран [2].

Цель настоящей работы — установление возможности применения данного метода для синтеза новых азотсодержащих гетерилтрифторсульфуранов — пиридил-2-, 1-окси-пиридил-2- и пиримидинил-2-трифторсульфуранов.

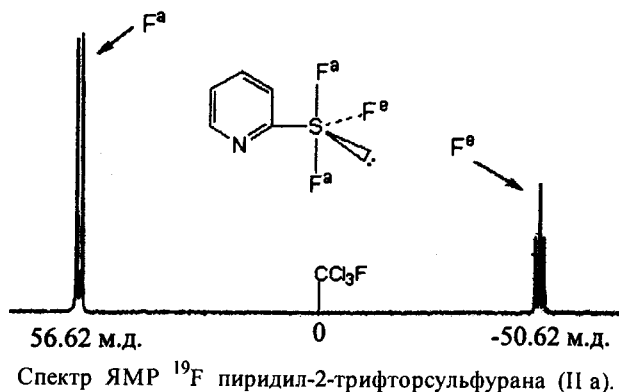
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Нами установлено, что при реакции ди(пиридил-2)дисульфида (I а), ди(1-окси-пиридил-2)дисульфида (I б) или ди(пиримидинил-2)дисульфида (I в) с хлором в ацетонитриле в присутствии избытка мелкодисперсного фторида калия образуются соответственно, пиридил-2-, 1-окси-пиридил-2- и пиримидинил-2-трифторсульфураны (II а–в):



Гетерилтрифторсульфураны (II а, в) — легко гидролизующиеся подвижные жидкости, устойчивые при комнатной температуре, в отсутствие вла-

ги воздуха в течение нескольких дней. В отличие от них, 1-окси-пиридил-2-трифторсульфуран (II б) оказался менее устойчивым соединением, которое полностью разлагается при 20 °С в течение 2–3 ч. Это легкоплавкое соединение светло-желтого цвета было охарактеризовано лишь с помощью ЯМР-спектроскопии.

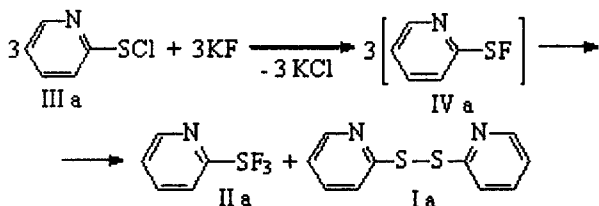
Строение гетерилтрифторсульфуранов (II а–в) доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^{19}F . В спектрах ЯМР ^{19}F соединений II а–в наблюдаются дублетный и триплетный сигналы ядер фтора с соотношением интегральных интенсивностей 2:1. Например, в спектре ЯМР ^{19}F пиридил-2-трифторсульфурана (II а) (рисунк) наблюдается дублетный сигнал при 56.62 м.д., относящийся к двум апикальным атомам фтора, с константой спин-спинового взаимодействия, равной 75.3 Гц и триплетный сигнал при -50.62 м.д., относящийся к атому фтора в экваториальном положении, с такой же константой спин-спинового взаимодействия.



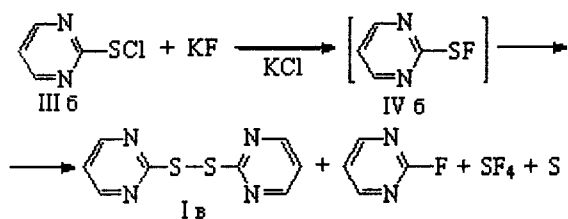
Ранее [3, 4] постулировалось, что образование трифторсульфуранов в реакциях дисульфидов с фторирующими агентами идет через промежуточное образование сульфенилфторидов. В связи с этим представляло интерес получить неизвестные ранее

пиридин-2- и пиримидин-2-сульфенилфториды и исследовать их свойства.

Нами установлено, что при действии на пиридин-2-сульфенилхлорид (III а) фторида калия в ацетонитриле получается пиридил-2-трифторсульфуран (II а) и бис(пиридил-2)дисульфид (I а). Очевидно, первоначально образующийся фторангидрид пиридин-2-сульфеновой кислоты (IV а) неустойчив и диспропорционирует с образованием конечных продуктов — пиридил-2-трифторсульфурана (II а) и дисульфида (I а).



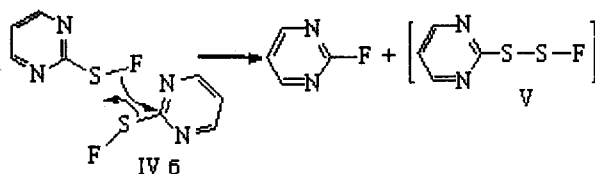
Однако оказалось, что в случае пиримидинового производного реакция идет иначе. В результате взаимодействия пиримидин-2-сульфенилхлорида с фторидом калия образуются бис(пиримидинил-2)дисульфид (I б), 2-фторпиримидин, элементарная сера и четырехфтористая сера. Очевидно, что образующийся в ходе реакции пиримидин-2-сульфенилфторид (IV б) является неустойчивым соединением, которое быстро разлагается с образованием упомянутых выше продуктов.



Можно было предположить, что пиримидин-2-сульфенилхлорид не является промежуточным соединением в реакции получения пиримидинил-2-трифторсульфурана. Однако оказалось, что при постепенном прибавлении эквимольного количества хлора к раствору пиримидин-2-сульфенилхлорида (III б) в ацетонитриле в присутствии фторида калия, то есть в условиях, при которых получали пиримидинил-2-трифторсульфуран (II б) из бис(пиримидинил-2)-дисульфида, продуктом реакции также является пиримидинил-2-трифторсульфуран (II в). В данном случае не наблюдается образование 2-фторпиримидина, бис(пиримидинил-2)дисульфида, серы и четырехфтористой серы.

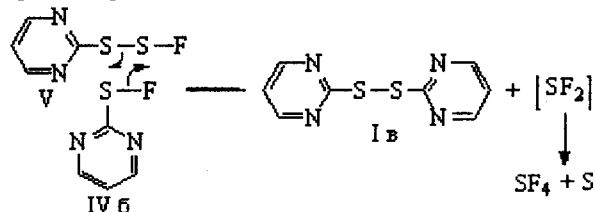
В отсутствие в реакционной смеси хлора, вероятно, происходит атака атомом фтора одной мо-

лекулы пиримидин-2-сульфенилфторида (IV б) по позитивированному атому углерода во втором положении пиримидинового кольца другой молекулы с образованием 2-фторпиримидина и неустойчивого 2-(фтордитио)пиримидина (V):



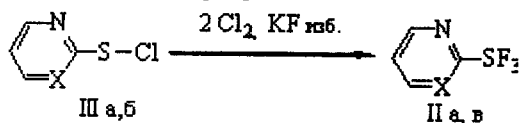
Проведенные нами квантово-химические расчеты молекул пиридин-2-сульфенилфторида (IV а) и пиримидин-2-сульфенилфторида (IV б) с учетом электронной корреляции для всех электронов в приближении MP2(full)/6-31+G(d) с последующим NPA-анализом [5, 6] показали, что атом углерода в пиридиновом цикле имеет отрицательный заряд, равный -0.0363 e , в отличие от пиримидинового ($+0.1493 \text{ e}$), что свидетельствует о малой вероятности переноса атома фтора на соответствующий атом углерода с образованием 2-фторпиримидина. Расчеты были выполнены в рамках программного комплекса GAMESS [7].

Образующийся 2-(фтордитио)пиримидин (V) взаимодействует с пиримидин-2-сульфенилфторидом (IV б) с образованием бис(пиримидинил-2)дисульфида (I в) и двухфтористой серы. Последняя, в свою очередь, неустойчива и диспропорционирует с образованием четырехфтористой и элементарной серы:



Полученные данные свидетельствуют о том, что в ходе реакции пиримидин-2-сульфенилхлорида (III б) с фторидом калия вполне вероятно образование пиримидин-2-сульфенилфторида (IV б), однако дальнейшее направление реакции, по всей видимости, определяется наличием хлора в реакционной смеси. В случае отсутствия хлора образуются продукты разложения неустойчивого пиримидин-2-сульфенилфторида. Напротив, в присутствии хлора единственным продуктом реакции пиридин-2- или пиримидин-2-сульфенилхлорида являются соответствующие трифторсульфураны (II а,в). Можно предположить, что реакция идет

через образование пиримидинил-2-дихлорфторсульфурана или пиримидинил-2-трихлорсульфурана с последующим замещением атомов хлора на фтор действием фторида калия:



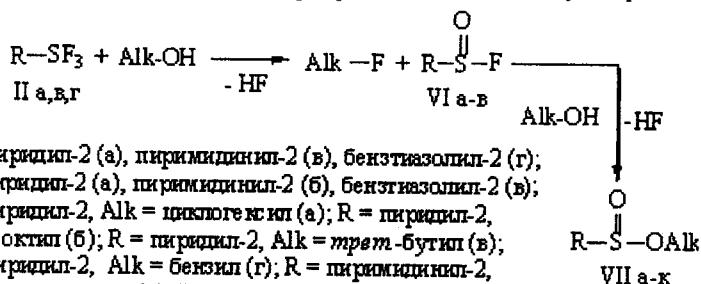
II: X = CH₂ (а), X = N (в);

III: X = CH₂ (а), X = N (б).

Известно, что органилтрифторсульфураны, в частности диалкиламинотрифторсульфураны, являются эффективными фторирующими агентами [8, 9]. В то же время фторирующая способность гетерилтрифторсульфуранов ранее не была изучена.

Мы нашли, что при взаимодействии сульфуров (II а, в, г) с алифатическими спиртами образуются соответствующие алкилфториды, однако выходы целевых фторалканов в этих реакциях не очень высоки (табл. 1).

Оказалось, что наряду с ожидаемыми продуктами дезоксифторирования, в качестве одного из основных продуктов реакции, образуются эфиры гетерилсульфиновых кислот (VII а–к). Очевидно, образующийся в ходе реакции фторангидрид гетерилсульфиновой кислоты (VI а–в) взаимодействует с исходным спиртом с образованием алкиловых эфиров сульфоновой кислоты (VII а–к), тем самым снижая выходы целевых фторалканов:



II: R = пиридил-2 (а), пиримидинил-2 (в), бензтиазолил-2 (г);

VI: R = пиридил-2 (а), пиримидинил-2 (б), бензтиазолил-2 (в);

VII: R = пиридил-2, Alk = циклогексил (а); R = пиридил-2,

Alk = октил (б); R = пиридил-2, Alk = трет-бутил (в);

R = пиридил-2, Alk = бензил (г); R = пиримидинил-2,

Alk = циклогексил (д); R = пиримидинил-2, Alk = октил (е);

R = пиримидинил-2, Alk = трет-бутил (ж);

R = бензтиазолил-2, Alk = октил (з); R = бензтиазолил-2,

Alk = трет-бутил (и); R = бензтиазолил-2, Alk = бензил (к).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Реакции с соединениями, чувствительными к действию влаги воздуха, проводили в стеклянной посуде, высушенной прокаливанием в вакууме при 0.04 мм рт.ст. Реакции проводили с использованием безводных растворителей в атмосфере аргона. Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F были записаны на приборе Varian VRX-300 с рабочими частотами 299.9 и 188.1 МГц соответственно. Спектры ЯМР ¹³C были записаны на приборе

ре Bruker Avance 400 device (рабочая частота 100.62 МГц), химические сдвиги ядер ¹H и ¹³C даны в шкале δ относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта на ядрах ¹⁹F применялся C₆F₆ (δ_F = -162.9 м.д. относительно сигнала ¹⁹F в CCl₃F), значения химических сдвигов даны в шкале δ относительно CCl₃F. В реакциях был использован фторид калия "spray-dried" с чистотой 99 %.

Ряд соединений, используемых в данной работе, был получен по ранее известным методикам: бензтиазолил-2-трифторсульфуран (II г) [1], пиридин-2-сульфенилхлорид (III а) [10], пиримидин-2-сульфенилхлорид (III б) [11].

Получение пиридил-2-, 1-окси-пиридил-2- и пиримидинил-2-трифторсульфуранов (II а–в). В предварительно прокаленную в вакууме и заполненную сухим аргоном трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили 18 г (310 ммоль) безводного фторида калия и 21.5 ммоль бис(пиридил-2)- (I а) бис(1-окси-пиридил-2)- (I б) или бис(пиримидинил-2)дисульфида (1 в) и 200 мл безводного ацетонитрила. Реакционную смесь охладили до 0 °С при перемешивании в токе аргона и при этой температуре в течение 7 ч прибавили по каплям раствор 5.04 г (71 ммоль) хлора в 100 мл ацетонитрила. Реакционную смесь отфильтровали без доступа влаги воздуха, растворитель упарили. Для соединения II а

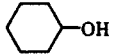
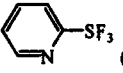

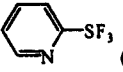
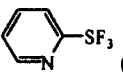
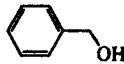
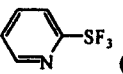

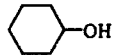
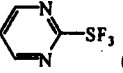

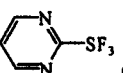
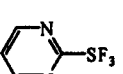
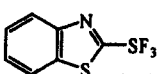
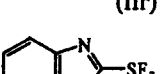

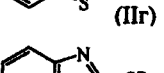

требуется дополнительная очистка от большого количества нерастворимой в органических растворителях примеси. Для этого остаток от упаривания ацетонитрила промыли 25 мл диэтилового эфира и отфильтровали от нерастворимых примесей без доступа влаги воздуха, затем эфир упарили. Продукт очистили вакуумной перегонкой.

Пиридил-2-трифторсульфуран (II а). Выход продукта 4.39 г (61 %).

Т.кип. 44 °С / 0.03 мм рт.ст. Спектр

ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.58 дд (³J=7.2 Гц, ³J=4.8 Гц, 1H, CHCHN); 7.92 д (³J=8.1 Гц, 1H, CHCS); 8.02 дд (³J=8.1 Гц, ³J=8.1 Гц, ⁴J=1.8 Гц, 1H, CHCHCHN); 8.64 д (³J=4.8 Гц, 1H, CHN). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, δ, м.д.): 56.62 д (²J_{FaFe} = 75.3 Гц, 2F, F_a); -50.62 т (²J_{FbFa} = 78.2 Гц, 1F, F_b). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 118.1 (CHCSF₃), 127.6 (CHCHN), 139.2 (CHCHCHN), 149.1 (CHN), м 164.2 (C-SF₃).

Взаимодействие гетерилтрифторсульфуранов с алканолами

Исходный спирт	Фторирующий реагент	Продукт реакции	Выход, %
	 (IIa)		5.9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	 (IIa)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{F}$	48.5
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	 (IIa)	$(\text{CH}_3)_3\text{CF}$	44.9
	 (IIa)		33.0
	 (IIb)		12.0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	 (IIb)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{F}$	48.3
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	 (IIb)	$(\text{CH}_3)_3\text{CF}$	64.0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	 (IIr)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{F}$	56.3
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	 (IIr)	$(\text{CH}_3)_3\text{CF}$	45.9
	 (IIr)		48.7

Найдено, %: С 35.75, Н 2.37, S 18.81. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{NS}$. Вычислено, %: С 35.93, Н 2.41, S 19.18.

1-Окси-пиридил-2-трифторсульфуран (II б). Выход продукта 7.09 г (90 %). Т.пл. 45—50 °С.

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.52 д.д. ($^3J_{\text{HH}}=6.9$ Гц, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Гц, $^4J_{\text{HH}}=1.8$ Гц, 1H, CHCHN), 7.62 д.д. ($^2J_{\text{HH}}=7.9$ Гц, $^3J_{\text{HH}}=7.9$ Гц, 1H, CHCHCS), 7.70 д.д. ($^3J_{\text{HH}}=8.1$ Гц, $^4J_{\text{HH}}=1.8$ Гц, 1H, CHCS), 8.21 д. ($^3J_{\text{HH}}=6.6$ Гц, 1H, CHN).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м. д.): 55.03 д ($^2J_{\text{FaFe}}=103.3$ Гц, 2F, F_a), -66.22 т (1F, $^2J_{\text{FeFa}}=103.3$ Гц, 1F, F_b).

Пиримидинил-2-трифторсульфуран (II в). Выход продукта 5.86 г (81.7 %). Т.кип. 61 °С / 0.03 мм рт.ст. Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.61 т ($^3J=6.9$ Гц, 1H), 8.92 д ($^3J=4.8$ Гц, 2H). Спектр ЯМР

^{19}F (CDCl_3 , δ , м. д.): 52.62 д ($J=87.9$ Гц, 2F, F_a), -51.51 т ($J=90.21$ Гц, 1F, F_b). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): с 124.75 (CHCHN), с 159.18 (CHN), д.т 169.4 м (C-SF₃).

Найдено, %: С 28.59, Н 1.78, N 16.66, S 19.13. $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 28.57, Н 1.80, N 16.66, S 19.07.

Взаимодействие пиридин-2-сульфенилхлорида (III а) с фторидом калия. В сухую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в токе аргона поместили 6.4 г (0.044 ммоль) пиридин-2-сульфенил хлорида (III а), 6.4 г (0.11 ммоль) безводного фторида калия и 100 мл безводного ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 дней. Затем осадок отфильтровали без доступа влаги воздуха, растворитель упарили в вакууме при 12 мм рт.ст. Из реакционной смеси с помощью отгонки в вакууме при 0.04 мм рт.ст. выделили 1.52 г (выход 62 %) пиридил-2-трифторсульфурана (II а). В кубовом остатке 2.77 г (выход 85.2 %) бис(пиридил-2)дисульфида (I а).

Взаимодействие пиримидин-2-сульфенилхлорида (III б) с фторидом калия. В сухую колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, внесли 8.56 г (147.4 ммоль) безводного фторида калия, 25 мл ацетонитрила и 5.4 г (36.8 ммоль) пиримидин-2-сульфенилхлорида (2.36). Реакционную смесь перемешивали без доступа влаги воздуха в течение 16 ч. Затем отфильтровали, осадок промыли ацетонитрилом (2x10 мл). Маточник упарили в вакууме при 0.04 мм рт.ст. в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. В ловушке — ацетонитрил, четырехфтористая сера, 2-фторпиримидин. К твердому остатку добавляли хлороформ, выпавшую из раствора серу отделяли фильтрованием. Выход бис(пиримидинил-2)дисульфида (I б) — 2.6 г (95.6 %), серы (после возгонки) — 0.11 г (58.0 %). 2-Фторпиримидин не удалось выделить из ацетонитрильного раствора, поэтому его образование было доказано методом ЯМР ^1H и ^{19}F , в качестве стандарта использовался 4-фтораннзол.

Взаимодействие пиридин-2-сульфенилхлорида (3 а) с хлором и фторидом калия. В сухую колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, в токе аргона поместили 6.09 г (105 ммоль) безводного фторида калия и 2.12 г (14.6 ммоль) пиридин-2-сульфенилхлорида (I а) в 50 мл безводного ацетонитрила. В течение 5 ч к реакционной смеси при перемешивании прибавили по каплям раствор 1.24 г (35.2 ммоль) хлора в 25 мл ацетонитрила, после чего оставили реакционную смесь пере-

мешиваться в течение получаса. Осадок отфильтровали без доступа влаги воздуха, растворитель упарили при 12 мм рт.ст., остаток фракционировали в глубоком вакууме. Выход пиридил-2-трифторсульфурана (II а) 2.2 г (90 %).

Взаимодействие пиридин-2-сульфенилхлорида (III б) с хлором и фторидом калия. В сухую колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, в токе аргона поместили 12.2 г (211 ммоль) безводного фторида калия и 4.3 г (29.3 ммоль) пиридин-2-сульфенил-хлорида в 100 мл безводного ацетонитрила. В течение 5 ч к реакционной смеси при перемешивании прибавили по каплям раствор 2.5 г (35.2 ммоль) хлора в 50 мл ацетонитрила, после чего оставили реакционную смесь перемешиваться в течение получаса. Осадок отфильтровали без доступа влаги воздуха, растворитель упарили при 12 мм рт.ст., остаток фракционировали в глубоком вакууме. Выход пиридинил-2-трифторсульфурана (II б) 3.4 г (69 %).

Общая методика дегидроксифторирования действием гетерилтрифторсульфуранов. В сухую колбу, снабженную отводом с краником и магнитной мешалкой, в токе аргона поместили 6.05 ммоль пиридил-2-, пиридинил-2- или бензтиазолил-2-трифторсульфурана (II а,в,г) в 5 мл безводного дихлорметана. К полученному раствору при перемешивании в течение 10 мин прибавили 5.5 ммоль циклогексанола, октан-1-ола, *трет*-бутанола или бензилового спирта в 5 мл безводного дихлорметана. Реакционную смесь оставили перемешиваться на 2 ч. После чего к реакционной смеси прибавили 4-фторанизол в качестве внутреннего стандарта. Выход продуктов реакции был определен с помощью ЯМР ^1H - и ^{19}F -спектроскопии. Спектральные данные полученных алкилфторидов согласуются с ранее опубликованными [12—16]. Образование соединений VI а–к было доказано идентичностью их спектров со спектрами ранее изученных 4-толилсульфинатов (циклогексил и бензил [17], *трет*-бутил и октил [18, 19]). Кроме того, циклогексил пиридин-2-сульфинат был выделен в чистом виде, его состав доказан элементным анализом.

Октил пиридил-2-сульфинат (VII а). Выход 0.39 г (28 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85 м (3H, CH_3), 1.23 м (10H, CH_2), 1.65 м (2H), 3.70 м (ABX_2 , $^2J_{\text{AB}}=9.3$ Гц, $^3J_{\text{BXZ}}=6.9$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 4.13 м (ABX_2 , $^2J_{\text{AB}}=9.3$ Гц, $^3J_{\text{BXZ}}=6.9$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 7.50 м (1H, аром. Н), 7.99 м (2H, аром. Н), 8.73 м ($^3J_{\text{H,H}}=4.8$ Гц, 1H, аром. Н).

Октил пиридинил-2-сульфинат (VII б). Выход 0.48 г (34 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85 м (3H, CH_3), 1.23 м (10H, CH_2), 1.69 м (2H), 3.86 д. т (ABX_2 , $^2J_{\text{AB}}=9.3$ Гц, $^3J_{\text{BXZ}}=6.9$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 4.25 д. т (ABX_2 , $^2J_{\text{AB}}=9.3$ Гц, $^3J_{\text{BXZ}}=6.9$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 7.50 т ($^3J_{\text{H,H}}=5.4$ Гц, 1H, аром. Н), 8.93 д ($^3J_{\text{H,H}}=4.8$ Гц, 2H, аром. Н).

Октил бензтиазолил-2-сульфинат (VII в). Выход 0.68 г (40 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85 м (3H, CH_3), 1.25 м (10H, CH_2), 1.69 м (2H), 3.86 д. т (ABX_2 , $^2J_{\text{AB}}=9.3$ Гц, $^3J_{\text{AXZ}}=6.9$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 4.29 д. т (ABX_2 , $^2J_{\text{AB}}=9.3$ Гц, $^3J_{\text{BXZ}}=6.9$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 7.63 м (2H, аром. Н), 8.05 д ($^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Гц, 1H, аром. Н), 8.21 д ($^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Гц, 1H, аром. Н).

Трет-бутил пиридил-2-сульфинат (VII г). Выход 0.47 г (43 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.55 с (9H, CH_3), 7.45 м (1H, аром. Н), 7.95 м (1H, аром. Н), 8.02 м (1H, аром. Н), 8.64 д ($^3J_{\text{H,H}}=4.2$ Гц, 1H, аром. Н).

Трет-бутил пиридинил-2-сульфинат (VII д). Выход 0.29 г (26 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.54 с (9H, CH_3), 7.45 т ($^3J_{\text{H,H}}=3.9$ Гц, 1H, аром. Н), 8.89 д ($^3J_{\text{H,H}}=5.1$ Гц, 2H, аром. Н).

Трет-бутил бензтиазолил-2-сульфинат (VII е). Выход 0.39 г (28 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.61 с (9H, CH_3), 7.63 м (2H, аром. Н), 8.05 д ($^3J_{\text{H,H}}=8.1$ Гц, 1H, аром. Н), 8.22 д ($^3J_{\text{H,H}}=7.8$ Гц, 1H, аром. Н).

Циклогексил пиридил-2-сульфинат (VII ж). Выход 0.43 г (35 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.0—2.0 (10H, циклогексил), 4.37 м (1H, $-\text{OCH}_2$), 7.52 м (1H, аром. Н), 7.99 м (2H, аром. Н), 8.73 м (1H, аром. Н).

Циклогексил пиридинил-2-сульфинат (VII з). Выход 0.41 г (33 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.0—2.0 (10H, циклогексил), 4.50 м (1H, $-\text{OCH}_2$), 7.48 т ($^3J_{\text{H,H}}=4.8$ Гц, 1H, аром. Н), 8.93 д ($^3J_{\text{H,H}}=4.8$ Гц, 2H, аром. Н).

Найдено, %: С 52.75, Н 6.07, N 12.00, S 13.96. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 53.08, Н 6.24, N 12.38, S 14.17.

Бензил пиридил-2-сульфинат (VII и). Выход 0.38 г (29.7 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.80 д (AB, $^2J_{\text{H,H}}=11.4$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 5.16 д (AB, $^2J_{\text{H,H}}=11.4$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 7.30 уш (5H, аром. Н, Ph), 7.52 м (1H, аром. Н), 8.05 м (2H, аром. Н), 8.72 м (1H, аром. Н).

Бензил бензтиазолил-2-сульфинат (VII к). Выход 0.32 г (20.1 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.86 д (AB, $^2J_{\text{H,H}}=11.1$ Гц, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_2\text{N}$), 5.31 д

(AB, $^2J_{\text{H,H}}=11.1$ Гц, 1H, ОСН_AH_B), 7.63 м (2H, аром. Н), 8.05 д ($^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Гц, 1H, аром. Н), 8.21 д ($^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Гц, 1H, аром. Н).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано піридил-2-, 1-оксипіридил-2- та піримідиніл-2-трифторосульфурани. Досліджено їх взаємодію зі спиртами. Встановлено шляхи перетворення фтороангідридів піридин-2- та піримідин-2-сульфенових кислот.

SUMMARY. Pyridyl-2-, 1-oxypyridyl-2- and pyrimidinyl-2-sulfur trifluorides have been synthesized. Their reactions with alcohols have been investigated. The routes of transformations of pyridine-2- and pyrimidine-2-sulfonyl chlorides have been established.

1. Pashinnik V.E., Martynyuk E.G., Tabachuk M.R. et al. // Synthetic Commun. -2003. -33, № 14. -P. 2505—2509.
2. Паши́нник В.Е., Гузырь А.И., Боровиков А.В., Шермолович Ю.Г. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 6. -С. 100—103.
3. Seel F., Gombler W. // Angew. Chem. -1969. -81. -P. 789—790.
4. Gombler W., Budenz R. // J. Fluor Chem. -1976. -7. -P. 115—121.
5. Reed A.E., Weinhold F. // J. Chem. Phys. -1983. -78. -P. 4066—4073.
6. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem.

Phys. -1985. -83. -P. 735—746.

7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. // J. Comp. Chem. -1993. -14, № 11. -P. 1347—1363.
8. Марковский Л.Н., Паши́нник В.Е. // Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе / Под ред. Л.С. Германа, С.В. Земскова. -Новосибирск: Наука, 1987. -С. 121—139.
9. Markovsky L.N., Pashinnik V.E. // New Fluorination Agents in Organic Synthesis / Eds L.S. German, S.V. Zemskov. -Berlin: Springer Verlag, 1989. -P. 254—271.
10. Senter P.D., Pearce W.E., Greenfield R.S. // J. Org. Chem. -1990. -55. -P. 2975—2978.
11. Miura Y., Tamimura T., Yoshio T. // Ibid. -2000. -65. -P. 7889—7895.
12. Middleton W.J. // Ibid. -1975. -40. -P. 574—578.
13. Bovey F.A., Anderson W.W., Hood F.P. // J. Chem. Phys. -1964. -40. -P. 3099—3109.
14. Katritzky A.R., Chermprapai A., Patel R.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. -1980. -1, № 12. -P. 2901—2903.
15. Чуваткин Н.Н., Пантелева И.Ю., Богуславская Л.С. // Журн. орган. химии. -1982. -18, № 5. -С. 946—953.
16. Dmowski W., Kaminski M. // J. Fluor. Chem. -1983. -23, № 3. -P. 219—228.
17. Hajipour A.R., Mallakpour Sh.E., Afrousheh A. // Tetrahedron. -1999. -55. -P. 2311—2316.
18. Furukawa M., Ohkawara T., Noguchi Y. // Synthesis. -1980. -P. 937—939.
19. Gianni Palmieri // Tetrahedron. -1983. -39, № 24. -P. 4097—4101.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Поступила 13.04.2010

УДК 547.239.1 + 547.854 + 615.31

О.В. Кушнір, В.В. Караван, І.П. Бурденюк, Н.В. Мельниченко, М.В. Вовк

СИНТЕЗ, МЕМБРАНОСТАБІЛІЗУЮЧА ТА БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ КАТІОНОГЕННИХ ПОХІДНИХ 4-АРИЛ-5-МЕТОКСИКАРБОНІЛ-3,4-ДИГІДРОПІРИМІДИН-2-ОНУ

На основі реакції метил 3-{[2-(диметиламіно)-алкіл]аміно}акрилатів із 1-хлоробензилзоціанатами синтезовані катіоногенні похідні 4-арил-5-метоксикарбоніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону, серед яких знайдені речовини із мембраностабілізуючою та високою бактерицидною активністю.

ВСТУП. Екзофункціоналізація 3,4-дигідропіримідин-2-онового циклу є одним із ефективних варіантів дизайну на його основі потенційних біологічно активних речовин [1, 2]. Аналіз наявних літературних джерел засвідчує, що на даний момент така процедура, як правило, здійснюється по положеннях 3 [3—5], 4 [5, 6] та 5 [7, 8] піримідинової системи. В той же час дані, які стосуються хімі-

чної модифікації положення 1 названого гетероциклу, обмежені прикладами алкілування найпростішими алкілгалогенідами [9].

Відомо, що сполуки, які структурно відносяться до четвертинних амонійних солей, відіграють важливу роль при побудові моделей біологічних мембран [10], в хімічному каталізі [11, 12], а також у медичній практиці (препарати етоній, декаметок-

© О.В. Кушнір, В.В. Караван, І.П. Бурденюк, Н.В. Мельниченко, М.В. Вовк, 2011