

Література

1. Мелихов И. В. Тенденции развития нанохимии // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.– 2002.– № 5, т. XLVI.– С. 7–14.
2. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства.– Екатеринбург: УрО РАН, 1998.– 200 с.
3. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.– М.: Наука, 1975.– 219 с.
4. Перов Е. И., Маценская Н. В., Ирхина Е. П. Новые препаративные синтезы халькогенидов металлов в неводных средах // Химия и хим. технология.– 2001.– Т. 44.– Вып. 5.– С. 103–109.
5. Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений // Вестн. ВГУ. Сер. химия, биология.– 2000.– С. 50–54.
6. Zhaoping Liu, Dan Xu, Jianbo Liang, Jianming Shen, Shuyuan Zhang, and Yitai Qian. Growth of Cu₂S Ultrathin Nanowires in a Binary Surfactant Solvent // J. Phys. Chem.– 2005.– Vol. 109.– P. 699–704.
7. Michael B., Sigman Jr., Ghezlbash A., Hanrath T., Saunders A. E., Korgel B. A. Solventless Synthesis of Monodisperse Cu₂S Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets // J. Am. Chem. Soc.– 2003.– Vol. 125.
8. Di Chen, Kaibin Tang, Cuorhen Shen, Jie Sheng, Zhen Fang, Xianming Liu, Huagui Zheng, Yitai Qian. Microwave-assisted synthesis of metal sulfides in ethylene glycol // Materials Chemistry and Physics.– 2003.– Vol. 82.– P. 206–209.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.

УДК 547.854

Н. Ю. Сливка – завідувач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Ю. І. Геваза – професор кафедри товарознавства та експертизи продовольчих товарів Київського національного торговельно-економічного університету

Синтез N-(2-тіазоліл)тіазоло[3,2-b]піримідину

Роботу виконано на кафедрі органічної та біологічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки та у відділі механізмів органічних реакцій Інституту органічної хімії НАН України за фінансової підтримки з державного гранту Президента України для молодих науковців

На основі реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації розроблено препаративні методики синтезу відповідних бромідів і йодидів 3-бром(йод)метил-N-(4,5-дигідро-5-бром(йод)-метил-2-тіазоліл)тіазоло[3,2-b]піримідинію, що містять декілька конденсованих циклів.

Встановлено основні фактори, які контролюють хемо-, регіо- і стереоселективність утворення нових гетероциклів. Підбрано умови для більш селективного одержання тіазоло- і тіазінопіримідинів з декількома циклами у своєму складі, які розширяють можливості цілеспрямованого синтезу функціонально заміщених сполук заданої будови.

Ключові слова: галогеноциклізація, бромовання, йодування, регіоселективність, хемоселективність, алкенилтіопіримідиніни, тіазолопіримідиніни, тіазінопіримідиніни.

Сливка Н. Ю., Геваза Ю. І. Синтез N-(2-тіазоліл)тіазоло[3,2-b]піримідинія. На основани реакцій електрофільної внутримолекулярної циклізації розробтані препаративні методики синтеза соответствующих бромидов и йодидов 3-бром(йод)метил-N-(4,5-дигидро-5-бром(йод)-метил-2-тиазолил)тиазоло[3,2-b]пиридиния, которые имеют несколько конденсированных циклов.

Установлено основные факторы, контролирующие хемо-, регио- и стереоселективность образования новых гетероциклов. Подобраны условия для более селективного получения тиазоло- и тиазинопиримидинов с несколькими циклами в своей структуре, которые расширят возможности целенапрявленного синтеза функционально замещенных соединений соответственного строения.

Ключевые слова: галогенизация, бромирование, иодирование, региоселективность, хемоселективность, алкенилтиопиримидины, тиазолопиримидины, тиазинопиримидины.

Slyvka N. Yu., Gevaza Yu. I. Synthesis of N-(2-thiazolil)thiazolo[3,2-b] pyrimidin. On the basis of reaction electrophilic intermolecular cyclization preparation methods of synthesis of corresponding 3-brom(iod)methyl-N-(4,5-dihydro-5-brom(iod)methyl-2-thiazolil)thiazolo[3,2-b]pyrimidinium bromides and iodides that contains several condense cycles were elaborated.

Main factors which govern the chemo-, regio- and stereoselectivity of formation new heterocycles were determine. Conditions in order to obtain thiazolo- and thiazinopyrimidines with several cycles in its structures which will increase opportunities of purposeful compounds syntheses of certain structure were selected.

Key words: halogenocyclization, bromination, iodination, regioselectivity, chemoselectivity, alkenylthiopyrimidines, thiazolopyrimidines, thiazinopyrimidines.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Відомо [1–3], що алкенилзаміщені похідні піримідину і піримідин-6-ону вступають у реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації, утворюючи при цьому конденсовані похідні піримідину, що містять два цикли у своїй будові, то **метою** наших подальших досліджень було з'ясувати наскільки селективно утворюються похідні піримідину, які б містили декілька циклів у своїй будові. Для цього нами було введено кілька різних алкенильних замісників у 4,6-діамінопіримідинове кільце і досліджено вплив будови цих алкенильних замісників на проходження реакції галогеноциклізації.

Матеріали і методи. Для з'ясування поставлених завдань спочатку було синтезовано вихідну сполуку – 2-тіо-4,6-діамінопіримідин (**1**). Суміш динітрилмалонової кислоти з тіосечовиною кип'ятили в спирті у присутності етилату натрію впродовж 2 год. Після часткового упарювання етанолу отримали осад 2-тіо-4,6-діамінопіримідину (**1**), який у подальшому використовували в реакції алкілювання (схема 1).

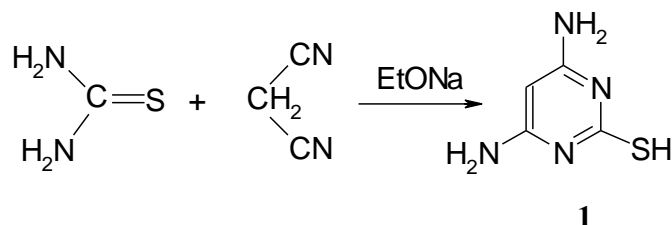
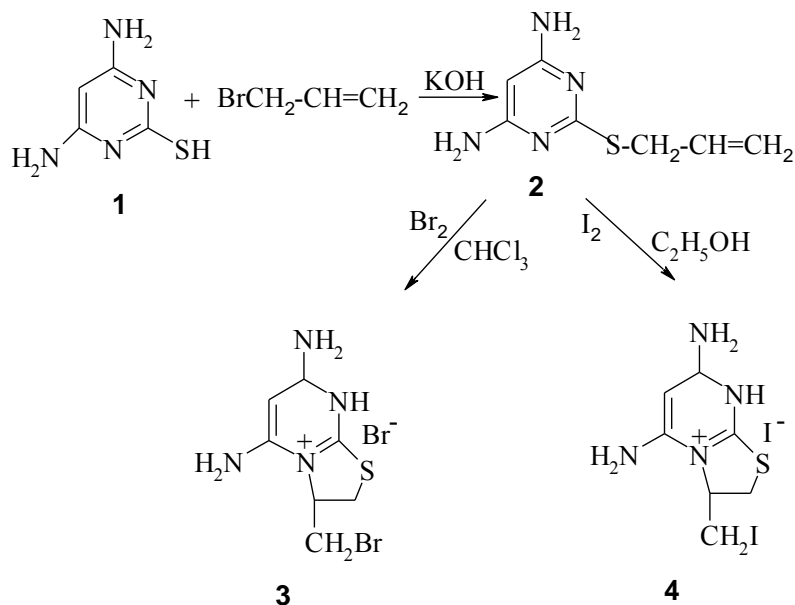


Схема 1

Склад та будову одержаної речовини доведено елементним аналізом.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Синтезовану сполуку **1** вводили в реакцію алкілювання з алілом бромистим. Реакцію проводили при температурі 60–70 °С у присутності КОН упродовж 1,5 год. У результаті проведеного синтезу одержали білий осад 2-алілтіо-4,6-діамінопіримідину **2** (схема 2). Будову сполуки **2** підтверджено спектральними даними. Так у ПМР-спектрі характерним є сигнал групи SCH₂- дублет двох протонів при 3,78 м. ч., два дуплети групи -CH при 5,29 м. ч. і 5,79 м. ч., сигнали протонів ароматичних ядер при 5,67 м. ч. і широкий синглет двох груп NH₂ при 7,06 м. ч.

Під час взаємодії сполуки **2** з бромом у хлороформі та йодом в етанолі утворюються солеподібні речовини, що містять тригалогенід-іони. Реакції проводили в льоді при постійному перемішуванні протягом 6 год. Після обробки таких солей з тригалогенідними аніонами ацетоном отримано солі броміди та йодиди 3-бром(йод)метил-2,3-дигідро-5,7-діамінотіазоло-[3,2-б]піримідину **3** і **4**. Реакція галогеноциклізації алкенилзаміщених похідних піримідину відбувається регіоселективно з утворенням тiazольного (п'ятичленного) циклу в складі конденсованих сполук **3**, **4**. Селективність реакції, мабуть, визначається природою і положенням замісників в алільному фрагменті, зв'язаному з атомом Сульфору.



У спектрі сполуки **3** виявлено такі сигнали: дуплет двох протонів групи SCH_2 при 3,60 м. ч., мультиплет двох протонів групи $-\text{BrCH}_2$ при 4,46 м. ч., сигнали протонів ароматичних ядер при 5,70 м. ч., синглет двох груп NH_2 при 7,11 м. ч. Сигнали сполуки **4** проявляються у вигляді: дуплету двох протонів групи SCH_2 при 3,63 м. ч., мультиплету двох протонів ICH_2 -групи при 4,48 м. ч., сигналів протонів ароматичного ядра при 5,73 м. ч., сигналу двох груп NH_2 при 7,11 м. ч., що надійно підтверджує утворення тiazольного циклу.

Відомо, що реакції алкілювання можуть відбуватися по вільних аміногрупах у амінозаміщеній сполуці. Для порівняння впливу будови алкенільного радикалу біля Сульфуру на проходження реакції алкілювання по вільній аміногрупі 4,6-діаміно-2-тіопіримідину, замість алілу броміду використали метил йодид як менш об'ємний замісник. Реакцію проводили при температурі 60–70 °С упродовж 2 год, розчин випарювали. Білий з жовтуватим відтінком осад 2-метилтіо-4,6-діамінопіримідину **5**, що утворився, відфільтровували, добре промивали водою, сушили (див. схему 3).

Тоді провели реакції заміщення по двох аміногрупах у 2-метилтіозаміщеному піримідині (**5**). У цій реакції використовували алілізотіоціанат як алкенільний реагент. Синтез проводили в етанолі при кип'ятінні впродовж 7 год.

У спектрі сполуки **6** виявлено: сигнал групи SCH_3 при 3,45 м. ч., сигнали груп NH_2 при 7,11 м. ч. У спектрі сполуки **6** додатково виявлено мультиплет протона групи CH при 6,11 м. ч., синглет однієї групи NH_2 при 7,10 м. ч., синглет 6- NH -групи при 10,64 м. ч. і при 11,63 м. ч. – синглет NH -групи, що вказує на приєднання алілізотіоціанату тільки по одній аміногрупі. Зміна умов реакції, а саме заміна розчинника, що використовувався, і корелювання тривалістю проведення синтезу не привели до іншого результату. Отже, в результаті реакції виділено не що інше, як продукт заміщення по одній аміногрупі – *N*-(2-метилтіо-4-аміно-6-піримідиніл)-*N'*-2-пропенілтіосечовина (**6**).

Дією на сполуку **6** бром у хлороформі і йоду в етанолі одержано гетероциклічні сполуки **7**, **8** відповідно. Реакції галогеноциклізації проводилися протягом 6 год при постійному перемішуванні й охолодженні льодом. Після випаровування розчинників виділено осад триброміду і трийодиду, які після відповідної обробки були переведені у цільові галогеніди – бромід та йодид 2-аміно-4,5-дигідро-5-бром(йод)метил-*N*-(2-метилтіо-4-аміно-6-піримідиніл)тіазолію **7**, **8**.

У спектрах цих сполук спостерігаються такі сигнали: для першої синглет трьох протонів групи $-\text{SCH}_3$ при 3,49 м. ч., мультиплет чотирьох протонів двох CH_2 -груп в області 4,40–4,70 м. ч., синглет протона групи NH при 10,44 м. ч. Для другої – синглет трьох протонів групи $-\text{SCH}_3$ при 3,47 м. ч., мультиплет чотирьох протонів двох CH_2 -груп в області 4,46–4,72 м. ч., синглет протона групи NH при 10,39 м. ч., що надійно підтверджують будову отриманих гетероциклів.

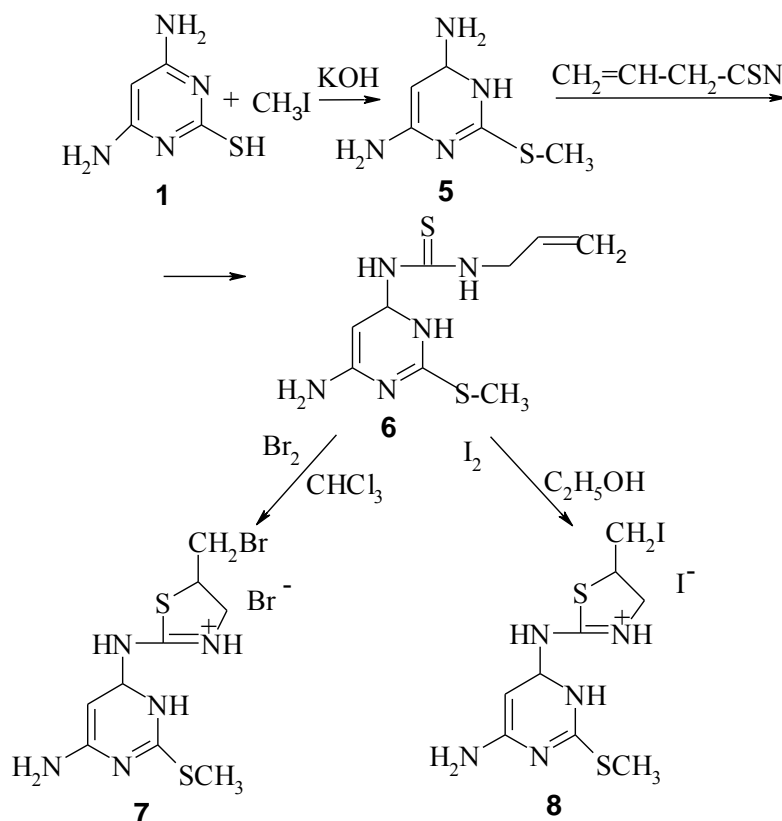


Схема 3

Для порівняння впливу алільного замісника на проходження реакції циклізації проведено реакцію заміщення по двох аміногрупах у 2-алілітїо-4,6-діамінопіримідині **2**. Аналогічно, як і в попередньому випадку алкілювання, використовували алілізотіоціанат як алкенільний реагент. Синтез проводили кип'ятінням в етанолі протягом 8 год. Осад, що викристалізувався, відфільтрували, сушили на повітрі.

У спектрі сполуки **9** виявлено дуплет двох протонів групи SCH₂ при 3,65 м. ч., триплет у групі NH-CH₂ при 4,22 м. ч., мультиплет протона в групі СН при 5,89 м. ч., синглет двох протонів у групі NH₂ при 7,10 м. ч., що підтверджує утворення продукту взаємодії сполуки **2** тільки з однією алілізотіоціанатною групою. Отже, в результаті проведення алкілювання виділено осад N-(2-(2-пропенілтіо)-4-аміно-6-піримідиніл)-N'-2-пропенілтіосечовини **9** (схема 4).

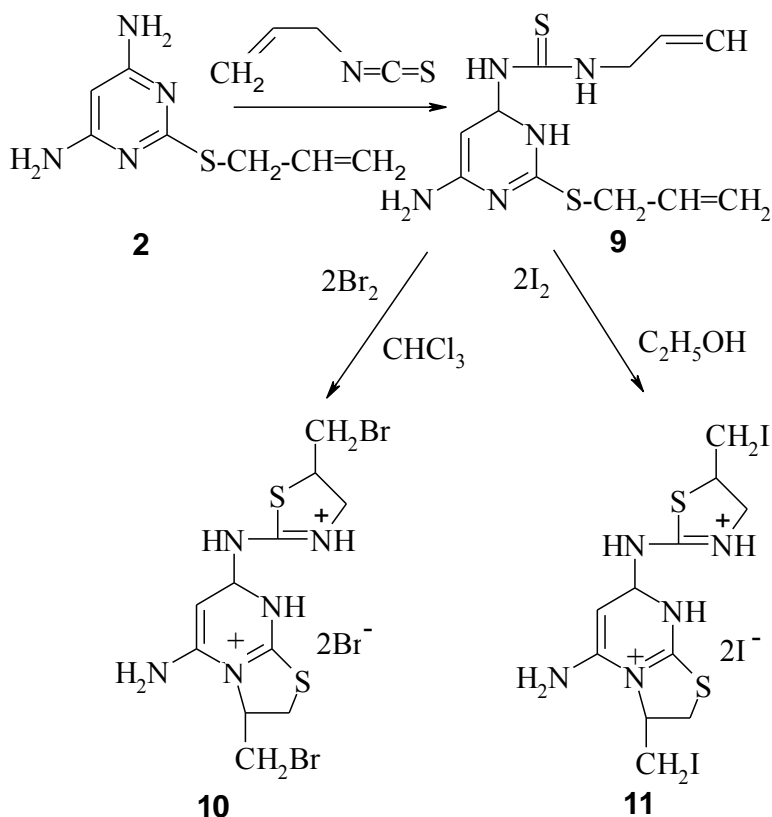
У подальшому одержану сполуку **9** введено в реакцію електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації. Реакції галогенування проводилися при дії бром у хлороформі та йоду в етанолі впродовж 6 год при постійному перемішуванні й охолодженні льодом. Після випаровування розчинників з реакційної суміші виділено бромід **10** та йодид **11**.

Будову цих сполук доведено ЯМР-¹H-спектроскопією. Сигнали сполуки **10**: мультиплет восьми протонів двох груп CH₂ і двох груп -CH₂Br при 3,43–4,17 м. ч., мультиплет двох протонів двох груп -CH при 5,27 м. ч., синглет 6-Н протона при 5,80 м. ч., синглет протона групи NH при 9,67. Сигнали сполуки **11**: мультиплет восьми протонів двох груп CH₂, і двох груп CH₂I при 3,40–4,19 м. ч., мультиплет двох протонів двох груп -CH при 5,31 м. ч., синглет 6-Н протона при 5,85 м. ч., синглет протона групи NH при 9,70 м. ч. Отже, реакція циклізації відбулася регіоселективно по алільному радикалу, що розміщений біля Сульфуру, та по одній із алільних груп біля амінозамісника. В результаті одержано гетероциклічні сполуки **10**, **11**, що містять уже два тiazольні цикли.

Одержані спектри ПМР та результати елементного аналізу надійно підтверджують будову і склад уперше синтезованих гетероциклічних систем.

Таким чином, на напрямок галогеноциклізації амінозаміснених та N-алілізаміснених 2-алкенілтіо-піримідинів істотний вплив має будова S-алкенільного, а для тіосечовин і N-алкенільного замісника, що приводить до регіоселективного утворення похідних тiazолопіримідину або тiazинопіримідину.

Отже, знайдено умови хемо- та регіоселективного синтезу тiazоло- і тiazиноімідазолів, тiazоло- і тiazинопіримідинів з декількома циклами у своєму складі, що розширює можливості цілеспрямованого синтезу функціонально заміщених сполук заданої будови. Встановлено, що регіоселективність замикавання п'яти- або шестичленних гетероциклів у цих системах контролюється природою і положенням замісників в алкєнільному фрагменті, що зв'язаний з атомом Сульфуру і відповідає правилу Марковникова.



Спектри ЯМР ^1H розчинів отриманих речовин записано на спектрометрі “Varian VXR – 300” в ДМСО – d_6 ; ПМР – 299,95 МГц (внутрішній стандарт – ТМС).

Контроль за ходом реакції здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufon UV – 254 (елюент: хлороформ : ацетон 14 : 4).

Аліл бромистий, метил йодистий замовлено за каталогом НВФ “Хімлаборреактив”.

2-тіо-4,6-діамінопіримідин (1). Одержували етилат натрію розчиненням 7,2 г Na (металічного) у 140 мл етилового спирту. До одержаного розчину додавали при перемішуванні 10,4 г динітрилу маленової кислоти. Після того, як почав випадати осад, зразу ж при перемішуванні додавали 12 г тіосечовини. Суміш кип'ятили впродовж 2 год. Після проходження реакції (контроль за ТШХ, елюент етанол:ацетон – 2:1) спирт (2/3 об'єму) випарювали, додавали HCl по краплям до pH = 6–7. Білий осад, що випав, відфільтрували і сушили при 100 °С. Кристалізували з розчину етанол:вода у співвідношенні 1:2.

Вихід 80 %. $T_{\text{плав.}} = 207\text{--}209$ °С (етанол : вода – 2 : 1). Знайдено, %: С 33,54; Н 4,05; N 39,20; S 22,21. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$. Розраховано, %: С 33,57; Н 4,19, N 39,16, S 22,38.

2-алілтіо-4,6-діамінопіримідин (2). Розчиняли в етиловому спирті 2 г (0,014 моль) 2-тіо-4,6-діамінопіримідину (1). До розчину додавали 1,04 г (0,0186 моль) KOH і 3,8 мл (0,0186 моль) алілу бромистого. Нагрівали 2,5 год (60–70 °С). Після закінчення реакції (контроль за ТШХ, елюент хлороформ: метанол – 14:4) калій бромід відфільтрували, спирт випарювали. Залили водою і відфільтрували білий з кавовим відтінком осад.

Вихід 67 %. $T_{\text{плав.}} = 147\text{--}149$ °С (етанол : вода – 2 : 1). Спектр ПМР у ДМСО – d_6 (δ , м. д., J, Гц): 3,56 (2H, д., J = 8,6, SCH_2); 5,12 (1H, д., J = 10,4, CH=); 5,2 (1H, д., J = 10,6, CH=); 5,67 (1H, с, 5-H);

5,79 (1H, м., CH=); 7,06 (4H, ш. с., 2NH₂). Знайдено, %: C 45,60; H 5,39; N 30,47; S 17,56. C₇H₁₀N₄S. Розраховано, %: C 45,65; H 5,43; N 30,43; S 17,39.

Бромід 3-бромметил-2,3-дигідро-5,7-діаміногіазоло[3,2-*b*]-піримідинію (3). Розчинили 0,11 г (0,00042 моль) сполуки **2** в 10 мл хлороформу. Додавали при постійному перемішуванні й охолодженні розчин бромиду 0,04 мл (0,0017 моль) у 10 мл хлороформу (одна крапля в хвилину). Після випаровування більшої частини хлороформу продукт відфільтрували, обробляли ацетоном, кристалізували, сушили.

Вихід 63 %. $T_{\text{плав.}} = 134\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО – d₆ (δ, м. д., J, Гц): 3,60 (2H, д., SCH₂); 4,46 (2H, м., BrCH₂); 5,11 (1H, м., 3-H); 5,70 (1H, с., 5-H); 7,11 (4H, ш. с., 2NH₂). Знайдено, %: C 31,90; H 4,21; Br 30,46; N 20,49; S 12,24. C₇H₁₁Br₂N₄S. Розраховано, %: C 31,94; H 4,18; Br 30,42; N 20,53; S 12,27.

Йодид 3-йодметил-2,3-дигідро-5,7-діаміногіазоло[3,2-*b*]-піримідинію (4). Розчинили 0,11 г (0,00042 моль) сполуки **2** в 10 мл етилового спирту. Після додавання 0,43 г (0,0017 моль) йоду, розчиненого в 10 мл етилового спирту, проводили синтез при постійному перемішуванні та охолодженні протягом 8 год. Тоді більшу частину спирту випарювали, осад, який випав, відфільтрували, обробляли ацетоном, кристалізували, сушили.

Вихід 67 %. $T_{\text{плав.}} = 129\text{--}131\text{ }^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО – d₆ (δ, м. д., J, Гц): 3,63 (2H, д., SCH₂); 4,48 (2H, м., ICH₂); 5,13 (1H, м., 3-H); 5,70 (1H, с., 5-H); 7,11 (4H, ш. с., 2NH₂). Знайдено, %: C 27,27; H 3,49; I 41,25; N 37,53; S 10,36. C₇H₁₁IN₄S. Розраховано, %: C 27,27; H 3,57; I 41,23; N 37,53; S 10,39.

2-метилтіо-4,6-діамінопіримідин (5). Розчиняли в етиловому спирті 2,8 г (0,014 моль) 2-тіо-4,6-діамінопіримідину (**1**). До розчину додавали 1,65 г (0,0186 моль) КОН і 1,83 мл (0,0186 моль) метил йодиду. Нагрівали 2,5 год (60–70 °C). Після закінчення реакції (контроль за ТШХ, елюент хлороформ: метанол – 14 : 4) калій йодид відфільтрували, спирт випарили. Залили водою і відфільтрували білий з кавовим відтінком осад.

Вихід 72 %. $T_{\text{плав.}} = 108\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (етанол : вода – 2 : 1). Спектр ПМР у ДМСО – d₆ (δ, м. д., J, Гц): 3,45 (3H, с., SCH₃); 7,09 (4H, ш. с., 2NH₂). Знайдено, %: C 38,65; H 5,21; N 36,15; S 20,69. C₅H₈N₄S. Розраховано, %: C 38,71; H 5,16; N 36,12; S 20,64.

N-(2-метилтіо-4-аміно-6-піримідиніл)-N'-2-пропенілтіосечовина (6). Суміш 1,7 г (0,00817 моль) 2-метилтіо-4,6-діамінопіримідину і 2,4 г (0,0109 моль) алілізотіоціанату розчинили в 30 мл етилового спирту і кип'ятили на водяній бані 6 год (контроль за ТШХ, елюент хлороформ : метанол – 14 : 4). Після часткового упарювання білий з кавовим відтінком осад відфільтрували.

Вихід 19,7 %. $T_{\text{плав.}} = 191\text{--}193\text{ }^{\circ}\text{C}$ (етанол : вода – 2 : 1). Спектр ПМР у ДМСО – d₆ (δ, м. д., J, Гц): 3,47 (3H, с., 5-H); 5,29 (2H, 2д., =CH₂); 5,93 (1H, с., 5-H); 6,11 (1H, м., CH=); 7,10 (2H, ш. с., NH₂); 10,64 (1H, с., 6-NH); 11,63 (1H, с., NH). Знайдено, %: C 42,56; H 5,08; N 27,61; S 25,12; C₉H₁₃N₅S₂. Розраховано, %: C 42,52; H 5,12; N 27,54; S 25,19.

Бромід 2-аміно-4,5-дигідро-5-бромметил-N-(2-метилтіо-4-аміно-6-піримідиніл)гіазолію (7). Розчинили 0,15 г (0,00042 моль) сполуки **6** в 10 мл хлороформу. Додавали при постійному перемішуванні й охолодженні розчин бромиду 0,04 мл (0,0017 моль) в 10 мл хлороформу (одна крапля в хвилину). Після випаровування більшої частини хлороформу продукт білого кольору відфільтрували, кристалізували, сушили.

Вихід 65 %. $T_{\text{плав.}} = 163\text{--}165\text{ }^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО – d₆ (δ, м. д., J, Гц): 3,49 (3H, с., SH₃); 4,40–4,70 (4H, м., 2CH₂); 5,20 (1H, м., CH=); 5,98 (1H, с., 6-H); 7,12 (2H, ш. с., NH₂); 10,44 (1H, с., NH). Знайдено, %: C 26,11; H 3,12; Br 38,64; N 16,85; S 15,52. C₉H₁₃Br₄N₅S₂. Розраховано, %: C 26,09; H 3,14; Br 38,64; N 16,91; S 15,46.

Йодид 2-аміно-4,5-дигідро-5-йодметил-N-(2-метилтіо-4-аміно-6-піримідиніл)гіазолію (8). Розчинили 0,15 г (0,00042 моль) сполуки **6** в 10 мл етилового спирту. Після додавання 0,43 г (0,0017 моль) йоду, розчиненого в 10 мл етилового спирту, проводили синтез при постійному перемішуванні та охолодженні протягом 8 год. Після випарювання більшої частини спирту випав жовтий осад сполуки **8**, який відфільтрували, кристалізували, сушили.

Вихід 77 %. $T_{\text{плав.}} = 159\text{--}161\text{ }^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО – d₆ (δ, м. д., J, Гц): 3,47 (3H, с., SH₃); 4,46–4,72 (4H, м., 2CH₂); 5,23 (1H, м., CH=); 5,96 (1H, с., 6-H); 7,11 (2H, ш. с., NH₂); 10,39 (1H, с., NH). Знайдено, %: C 21,21; H 2,61; I 50,11; N 13,69; S 12,58. C₉H₁₃I₄N₅S₂. Розраховано, %: C 21,26; H 2,56; I 50,00; N 13,78; S 12,59.

N-(2-(2-пропенілтіо)-4-аміно-6-піримідиніл)-N'-2-пропенілтіосечовина (9). Суміш 1,5 г (0,00817 моль) 2-алілітіо-4,6-діамінопіримідину (**2**) і 1,1 г (0,0109 моль) алілізотіоціанату розчинили в 30 мл етилового спирту і кип'ятили на водяній бані 6 год (контроль за ТШХ, елюент хлороформ : метанол – 14 : 4). Після упарювання білий з кавовим відтінком осад відфільтрували.

Вихід 15,7 %. $T_{\text{плав.}} = 195\text{--}197\text{ }^{\circ}\text{C}$ (етанол : вода – 2 : 1). Спектр ПМР у ДМСО – d_6 (δ , м. д., J, Гц): 3,65 (2H, д., J = 9,6, SCH₂); 4,22 (2H, т., 6-H); 5,11–5,39 (4H, м., 2CH₂); 5,79 (1H, с., 6-H); 5,89 (1H, м., 2CH=); 7,01 (2H, с., NH₂); 10,28 (1H; с., NH); 11,67 (1H, с., NH). Знайдено, %: С 46,66; Н 5,28; N 24,77; S 22,58. C₁₁H₁₅N₅S₂. Розраховано, %: С 46,64; Н 5,3; N 24,73; S 22,61.

Бромід 3-бромметил-2,3-дигідро-5,7-діаміно-N-(4,5-дигідро-5-бромметил-2-тіазоліл бромід)тіазоло[3,2-*b*]піримідинію (10). Розчинили 0,16 г (0,00042 моль) сполуки **9** в 10 мл хлороформу. Додавали при постійному перемішуванні й охолодженні розчин бромиду 0,0865 мл (0,0017 моль) у 10 мл хлороформу (одна крапля в хвилину). Після випаровування більшої частини хлороформу продукт білого кольору відфільтрували, кристалізували, сушили.

Вихід 85 %. $T_{\text{плав.}} = 176\text{--}177\text{ }^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО – d_6 (δ , м. д., J, Гц): 3,43–4,17 (8H, м., 2CH₂, 2CH₂Br); 5,27 (2H, м., 2CH); 5,86 (1H, с., 6-H); 8,80 (2H, с., NH₂); 9,70 (1H, с., NH). Знайдено, %: С 21,85; Н 2,53; Br 53,11; N 27,60; S 10,61. C₁₁H₁₅Br₄N₅S₂. Розраховано, %: С 21,89, Н 2,49, Br 53,07; N 27,56, S 10,61.

Йодид 3-йодметил-2,3-дигідро-5,7-діаміно-N-(4,5-дигідро-5-йодметил-2-тіазоліл йодид)тіазоло[3,2-*b*]піримідинію (11). Розчинили 0,16 г (0,00042 моль) сполуки **9** в 10 мл етилового спирту. Після додавання 0,43 г (0,0017 моль) йоду, розчиненого в 10 мл етилового спирту, проводили синтез при постійному перемішуванні й охолодженні протягом 8 год. Після випарювання більшої частини спирту випав жовтий осад сполуки **11**, який відфільтрували, кристалізували, сушили.

Вихід 76 %. $T_{\text{плав.}} = 169\text{--}171\text{ }^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО – d_6 (δ , м. д., J, Гц): 3,40–4,19 (8H, м., 2CH₂, 2CH₂I); 5,31 (2H, м., 2CH); 5,85 (1H, с., 6-H); 8,82 (2H, с., NH₂); 9,67 (1H, с., NH). Знайдено, %: С 16,65; Н 1,94; I 64,25; N 8,89; S 8,08. C₁₁H₁₅I₄N₅S₂. Розраховано, %: С 16,69, Н 1,89, I 64,22; N 8,85, S 8,09.

Література

1. Сливка Н. Ю., Геваза Ю. И., Станинец В. И. Галогенциклизация замещенных 2-(алкенилтио)пиридин-6-онов // ХГС.– 2004.– № 5.– С. 776–783.
2. Васильевич Р. И., Хрипак С. Н., Станинец В. И., Зборовский Ю. Л. и др. Синтез тиазино и тиазоло-тиенопиримидинов // Укр. хим. журн.– 2000.– Т. 66, № 11.– С. 47–52.
3. Ким Д. Г., Шмыгарев В. И. Йодциклизация 2-аллилтио-4(3H)-пиридининов // ХГС.– 1995.– № 2.– С. 211–213.

Адреса для листування:
Луцьк, просп. Волі, 13.
Тел. 4-99-07.

Статтю подано до редколегії
05.05.2009 р.