

УДК 7.853.3+ 547.789.13 + 547.789.6

Кут М.М., к.х.н., доц.; Кут Д.Ж., асп.; Онисько М.Ю., д.х.н., доц.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ТЕЛУРО-ІНДУКОВАНОЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ ТЕРМІНАЛЬНОЗАМІЩЕНИХ АЛІЛЬНИХ, БУТЕНІЛЬНИХ ТА ПРОПАРГІЛЬНИХ ТІОЕТЕРІВ ТІЄНО[2,3-*d*]ПРИМІДИНУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000,
м. Ужгород, Україна; e-mail: kutmykola@ukr.net

Метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації широко використовується для синтезу конденсованих похідних тієнопримідину. В цій роботі досліджено регіоселективність процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації термінально заміщених алільних, бут-1-енільних та пропаргільних тіоетерів тієно[2,3-*d*]примідину *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом.

Встановлено, що в результаті телуро-індукованої циклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом бутенільних тіоетерів 5,6-диметил-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону регіоселективно одержано ангулярні трициклічні хлориди – 8-(дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)-2,3,9-триметил-4-оксо-5-феніл-5,7,8,9-тетрагідро-4*H*-тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію та 9-((дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)метил)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-5,7,8,9-тетрагідро-4*H*-тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію з анельованим шестичленним циклом у вигляді комплексів з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом. Доведено, що електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація 5,6-диметил-2-(проп-2-ін-1-ілтію)-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону арилтелуртрихлоридом відбувається з утворенням комплексу арилтелуртрихлориду з ангулярним хлоридом 8-((дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)метиліденен)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіазоло[3,2-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію у вигляді одного геометричного ізомеру.

Ключові слова: електрофільна гетероциклізація; *n*-метоксифенілтелуртрихлорид; телурорганічні сполуки; хлорид 4*H*-тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію; хлорид тіазоло[3,2-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію.

Метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації широко використовується для синтезу конденсованих похідних тієнопримідину. В літературі зустрічаються відомості по електрофільній гетероциклізації ненасичених похідних тієнопримідину різними електрофільними реагентами [1-16]. Використання *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридів в реакціях циклізації з такими субстратами вивчено недостатньо, зокрема, в роботі [7] описано синтез тіазоло-тієнопримідинів циклізацією термінально незаміщених алільних та металільних похідних тієнопримідину *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом.

В даній роботі досліджено регіоселективність процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації термінально заміщених алільних похідних,

бут-1-енільних та пропаргільних тіоетерів тієнопримідину *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом. Вивчення регіохімії електрофільної гетероциклізації арилтелуртрихлоридом ми розпочали з бут-2-енільного тіоетеру тієнопримідину. Даний тіоетер містить одну метильну групу біля термінального атома карбону алільного фрагмента. Вибір зазначеної вихідної сполуки мотивується тим, що електрофільна гетероциклізація даного тіоетеру може відбуватись з анельованням п'яти- або шестичленного циклу. Взаємодію 2-(бут-2-ен-1-ілтію)-5,6-диметил-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону **1** з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в льодяній оцтовій кислоті при 8 годинному перемішуванні реагентів за кімнатної температури. В зазначених умовах,

незалежно від співвідношення реагентів, з реакційного середовища виділено один продукт – комплекс *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з хлоридом 8-(дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)-2,3,9-триметил-4-оксо-5-феніл-5,7,8,9-тетрагідро-4*H*-тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію. Встановлено, що в результаті електрофільної циклізації бутенільного тіоетеру **1** тієноіпримідину *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом регіоселективно анелюється шестичленний цикл з утворенням ангулярного тіазинотієноіпримідину, який містить екзоциклічний арилтелуро-метиленовий фрагмент.

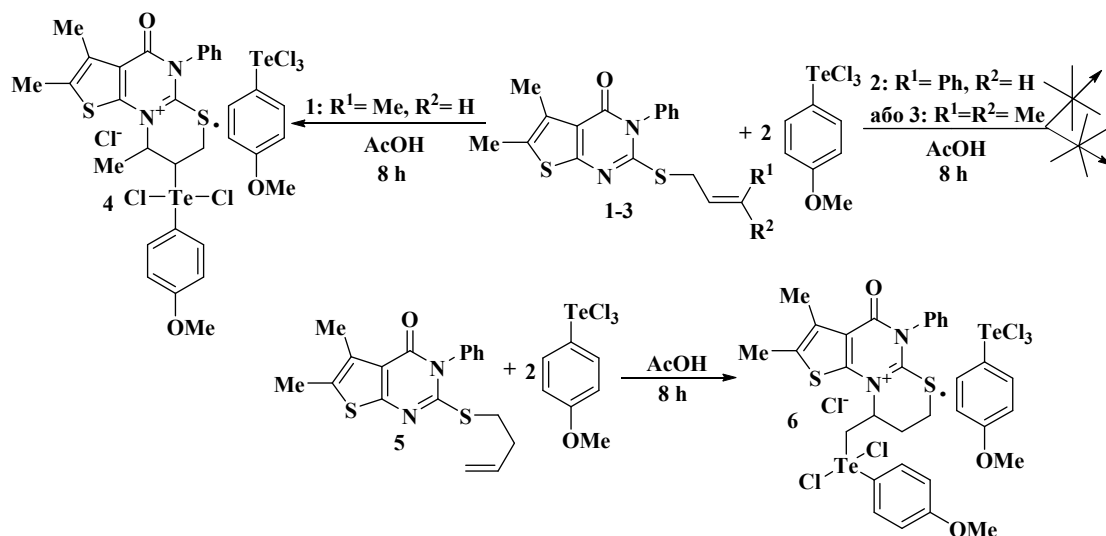
При аналізі спектру ПМР хлориду 8-(дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)-2,3,9-триметил-4-оксо-5-феніл-5,7,8,9-тетрагідро-4*H*-тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію **4** слід відмітити зміну характеру сигналів аліфатичного фрагмента в порівнянні з вихідним тіоетером **1**: сигнал протону СНМе групи спостерігається при 6.26 м.ч., що характерно для гетероциклів з кватернізованим атомом нітрогену. Дублет-дублетний при 4.32 м.ч. та дублетний 4.40 м.ч. сигнали відповідають SCH₂ групі, а дублетний сигнал при 4.00 м.ч. відноситься до протону СНТе групи. Сигнал метильної групи проявляється у вигляді дублету при 1.71 м.ч. У спектрі ЯМР ¹Н знайдено характерні сигнали протонів двох *n*-феніленових ядер у вигляді пар дублетів при 7.96 та 7.04 м.ч., 8.339 та 7.18 м.ч. та два синглетні сигнали протонів метоксигруп спостерігаються при 3.83 та 3.80 м.ч. Утворення таких комплексів є закономірним при електрофільній гетероциклізації ненасичених субстратів з додатковим N-нуклеофільним центром [7]. Склад комплексу доведено елементним аналізом.

Факт анелювання саме шестичленного циклу в процесі електрофільної гетероциклізації бут-2-енільних тіоетерів також підтверджують літературні дані по галогенуванню бут-2-енільних тіоетерів триазолу [17], де будову утворених

тіазинотриазолів надійно було підтверджено рентгеноструктурним дослідженням.

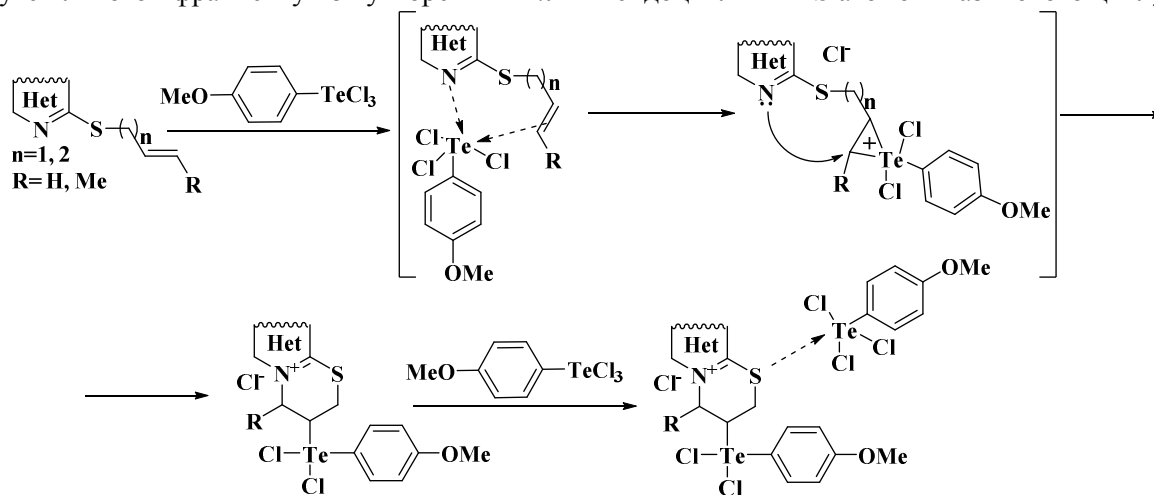
На наступному етапі досліджено взаємодію *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з цинамільним **2** та диметилалільним **3** тіоетерами тієнопіримідину. Виявилось, що в аналогічних умовах (льодяна оцтова кислота, 8 годинне перемішування) реакція між арилтелуртрихлоридом та тіоетерами **2**, **3** не відбувається. В результаті даних перетворень виділено та спектрально ідентифіковано вихідні тіоетери. Відсутність реакції між *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом та вихідними тіоетерами (цинаміл **2** та диметилаліль **3**) пояснюється стеричним фактором об'ємного термінального фенільного замісника чи двох метильних груп. Відомо, що цинамільні та диметилалільні тіоетери хіназоліну з арилтелуртрихлоридами в аналогічних умовах утворюють комплекси складу 1:1 [18].

Продовжуючи дослідження по телуроіндукованій циклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом термінальнозаміщених тіоалкенільних похідних тієно[2,3-*d*]піримідину, в якості вихідної сполуки використано термінально незаміщений бутенільний тіоетер **5**. Взаємодію 2-(бут-3-ен-1-ілтіє)-5,6-диметил-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **5** з арилтелуртрихлоридом проводили в льодяній оцтовій кислоті. Встановлено, що проведення реакції за кімнатної температури та перемішуванні вихідних реагентів протягом 8 годин дозволяє регіоселективно отримувати хлорид 8-((дихлоро(4-метоксифеніл)-таланіл)-метилєн)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіазоло[3,2-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію **6** у вигляді комплексу з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом. Про анелювання тіазинового циклу до остова тієно[2,3-*d*]піримідину слугують спектральні дані сполуки **6**, які добре корелюють із спектральними даними продуктів галогенування бутенільних тіоетерів структурно подібних гетероциклів [4, 17].



Імовірний механізм телуро-індукованої циклізації можна навести наступною схемою: на першій стадії реакції відбувається первинна взаємодія *n*-метоксифенілтелуртрихлориду, N(1) атому тієнопіримідину та подвійного зв'язку бутенільного фрагменту з утворенням π -

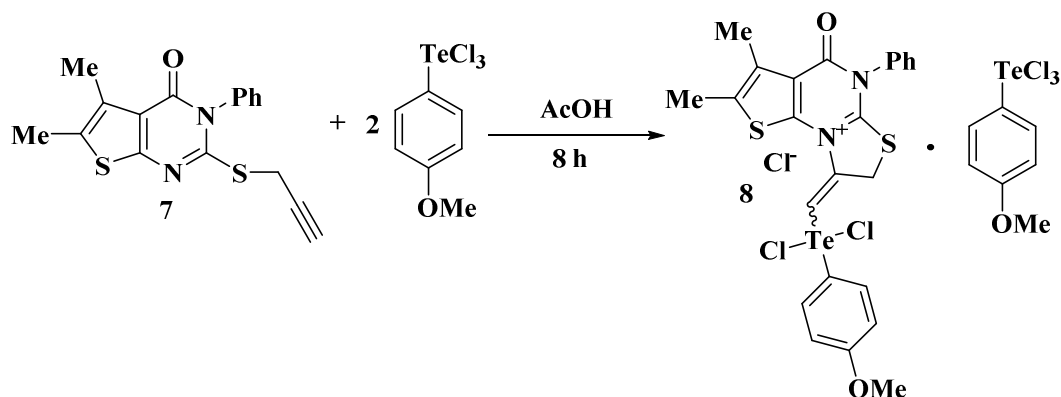
комплексу, який перетворюється на трициклічний катіон телуронію. Неподілена пара атома N(1) гетероциклу атакує C(3) атом телуронієвого катіону із замиканням тіазинового циклу. Інша молекула *n*-алкоксифенілтелуртрихлориду утворює комплекс з ендоциклічним S атомом тіазинового циклу.



Для дослідження впливу природи ненасиченого фрагмента на регіоселективність електрофільної гетероциклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом в якості вихідного субстрату використано 5,6-диметил-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **7**. Взаємодію тіоетеру **7** з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в аналогічних умовах, які використовували при циклізації бутенільних тіоетерів **1**, **5**. Встановлено, що у вказаних умовах пропаргільний тіоетер **7** регіоселективно циклізується арилтелуртрихлоридом до ангулярного хлориду **8**-((дихло-

ро(4-метоксифеніл)-таланіл)метиліден)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіазоло[3,2-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію **8** у вигляді комплексу з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом, який містить екзоциклічний подвійний зв'язок.

Спектральні дані та закономірності прояву сигналів протонів тіазолотієнопіримідину **8** корелюють із спектральними даними галогенування пропаргільних похідних тієнопіримідину [2]. Слід відмітити, що в результаті телуро-індукованої циклізації арилтелуртрихлоридом виділено один геометричний ізомер.



Імовірний механізм телуро-індукованої циклізації пропаргільного тіоетеру **7** аналогічний механізму галогенування описаного в роботі [2].

Висновки

Таким чином, в результаті проведених досліджень по телуро-індукованій циклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом бутенільних тіоетерів тієно[2,3-*d*]піримідину регіоселективно одержано ангулярні трициклічні хлориди тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію з анельованим шестичленним циклом у вигляді комплексу з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом. Доведено, що телуро-індукована циклізація пропаргільного тіоетеру арилтелуртрихлоридом відбувається з утворенням комплексу арилтелуртрихлориду з ангулярним хлоридом **8**-(дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)метиліденен)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіазоло[3,2-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію у вигляді одного геометричного ізомеру.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для ^1H 400 МГц. Точки топлення вимірювали на приладі Stuart Melting Point 30.

2-(Бут-2-ен-1-ілтію)-5,6-диметил-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **1** [19].

5,6-Диметил-2-(цинамілтіютію)-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **2** [5].

5,6-Диметил-2-(3-метилбут-2-ен-1-ілтію)-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **3** [19].

2-(Бут-3-ен-1-ілтію)-5,6-диметил-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **5** [19].

5,6-Диметил-2-(проп-2-ін-1-ілтію)-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **7** [2].

n-Метоксифенілтелуртрихлорид [20].

Методика одержання комплексів **4**, **6**, **8**.

Метод А. До розчину вихідних тіоетерів **2**, **5** або **7** (6 ммоль) в 25 мл льодяної оцтової кислоти по каплям прикапували розчин *n*-метоксифенілтелуртрихлориду (6 ммоль) в 15 мл льодяної оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішували 8 годин за кімнатної температури. Осад, що випав, відфільтровували та промивали льодяною оцтовою кислотою.

Метод Б. До розчину вихідних тіоетерів **2**, **5** або **7** (6 ммоль) в 25 мл льодяної оцтової кислоти по каплям прикапували розчин *n*-метоксифенілтелуртрихлориду (12 ммоль) в 20 мл льодяної оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішували 8 годин за кімнатної температури. Осад, що випав, відфільтровували та промивали льодяною оцтовою кислотою.

Комплекс хлориду **8-(дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)-2,3,9-триметил-4-оксо-5-феніл-5,7,8,9-тетрагідро-4*H*-тієно[3',2':5,6]піримідо[2,1-*b*][1,3]тіазин-10-ію **4**.**

Вихід (метод А 30%) та (метод Б 68%), $T_{\text{пл}}$ 129-130°C. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6): δ 8.33 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.96 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.75 (м, 2H), 7.64 (м, 3H), 7.18 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 6.26 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H), 4.40 (д, $J = 6.0$ Гц, 1H), 4.32 (дд, $J = 12.9, 9.8$ Гц, 1H), 4.00 (д, $J = 13.0$ Гц, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 2.39 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 1.71 (д, $J = 6.6$ Гц, 3H). Вираховано, % для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Te}_2$: С, 37.51; Н, 3.15; N, 2.73;

S, 6.26. Знайдено, %: С, 37.39; Н, 3.02; N, 2.65; S, 6.15.

Комплекс хлориду 9-((дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)метил)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-5,7,8,9-тетрагідро-4Н-тісно[3',2':5,6]піримідо[2,1-б][1,3]тіазин-10-ію 6.

Вихід (метод А 30%) та (метод Б 68%), $T_{\text{пл}}$ 152-153°C. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6): δ 8.33 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 8.09 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 7.66 (м, 3H), 7.45 (м, 2H), 7.16 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 8.9$ Гц, 2H), 5.47 (м, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 3.58 (д, $J = 12.3$ Гц, 2H), 2.88 (д, $J = 17.1$ Гц, 2H), 2.42 (с, 3H), 2.34 (с, 3H). Вирахувано, % для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Te}_2$: С, 37.51; Н, 3.15; N, 2.73; S, 6.26. Знайдено, %: С, 37.40; Н, 3.04; N, 2.62; S, 6.11.

Комплекс хлориду 8-((дихлоро(4-метоксифеніл)-таланіл)метиліденен)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіазоло[3,2-а]тісно[3,2-е]піримідин-9-ію 8.

Вихід (метод А 27%) та (метод Б 60%), $T_{\text{пл}}$ 132-133°C. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6): δ 8.33 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 8.12 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.75 (м, 3H), 7.65 (м, 2H), 7.15 (д, $J = 8.9$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 6.81 (д, $J = 6.5$ Гц, 1H), 5.44 (с, 1H), 5.23 (с, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 2.58 (с, 3H), 2.43 (с, 3H). Вирахувано, % для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Te}_2$: С, 36.92; Н, 2.80; N, 2.78; S, 6.36. Знайдено, %: С, 36.81; Н, 2.70; N, 2.65; S, 6.23.

Список використаних джерел

1. Khripak S.M., Yakubets V.I., Migalina Y.V., Koz'min A.S., Zefirov N.S. Thiazolo(oxazolo)thieno[b]pyrimidines. Preparation from 2-allylthio(oxy)thieno[2,3-d]pyrimidines and hydrolysis *Chem. Heterocycl. Compd.* 1989, 25, 347–352. Doi: 10.1007/BF00472400.
2. Slivka M., Krivovjaz A., Slivka M., Lendel V. Stereoselective synthesis of (E)-halomethylidene[1,3]thiazolo[3,2-a]thieno[3,2-e]pyrimidinium and analogous [1,3]oxazolo[3,2-a]thieno[3,2-e]pyrimidinium halides starting from 3- N-substituted 2-propargylthio(oxy)thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones. *Heterocycl. Commun.* 2013, 19, 189–193. Doi: 10.1515/hc-2013-0036.
3. Slivka N.Y., Gevaza Y.I., Staninets V.I. Halocyclization of Substituted 2-(Alkenylthio)pyrimidin-6-ones. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2004, 40, 660–666. Doi: 10.1023/B:COHC.0000037323.22839.9f.

4. Wippich P., Gütschow M., Leistner S. Regioselective Preparation of 1-(Bromomethyl)-5H-thiazolo[3,2-a]quinazolin-5-ones and analogous 5H-thieno[3,2-e]thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ones from fused 2-(alkenylthio)pyrimidin-4-ones. *Synthesis.* 2000, 5, 714–720. Doi: 10.1055/s-2000-6390.
5. Onysko M., Svalyavin O., Slivka Mar., Slivka M., Baumer V., Lendel V. Highly efficient synthesis and NMR features of novel fused pyrimidothiazinium trihalogenides. *J. Heterocycl. Chem.* 2022, 59, 329–340. Doi: 10.1002/jhet.4387.
6. Slivka M.V., Fizer M.M., Bereksazi D.Zh., Mariychuk R.T., Kryvoviaz A.O., Lendel V.G., Khripak N.P., Koval G.M., Slivka M.V. Preparation of Bioactive Fused Pyrimidines via Environmental Technologies. *International Council on Technologies of Environmental Protection (ICTEP)*. 2019, 230–233. Doi: 10.1109/ICTEP48662.2019.8968984.
7. Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G. Tellurocyclization of fused S-alkenyl derivatives of 4-oxopyrimidin-2-thione. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 37(1), 89–93.
8. Kut M.M., Fizer M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G. Influence halogen in reaction aryltellur tryhalohalide electrophilic cyclization of N-alkenyl of 2-tioxobenzo(thieno)pyrimidin-4-ones. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 39(1), 62–65. Doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.62-65.
9. Kchripak S.M., Yakubets V.I., Lendel V.G., Vas'kevich R.I., Staninets V.I. Cyclization of 2-allylthiothieno[2,3-d]pyrimidines by Selenium and Tellurium tetrahalides. *Ukr. Khim. Zh.* 1998, 64(12), 128–132.
10. Lendel V.G., Krivovjaz A.O., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I., Turov O.V. About character of bond of Se-Br in interaction products between phenylselenium tribromide and 2-allyl- & 2-propargyl-thiothieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one derivatives. *Ukr. Khim. Zh.* 2003, 69(2), 110–112.
11. Lendel V.G., Krivovjaz A.O., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I. Interaction of 2-propargyl-thiothieno[2,3-d]pyrimidinone derivatives with phenylselenium trihalides. *Ukr. Khim. Zh.* 2002, 68(9), 43–46.
12. Lendel V.G., Krivovjaz A.O., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I. Heterocyclization of 2-allyl-thiothieno[2,3-d]pyrimidinones under action of phenylselenium trihalides. *Ukr. Khim. Zh.* 2002, 68(3-4), 114–117.
13. Slivka M., Slivka M., Krivovjaz O.O., Lendel V.G. Investigation of interaction between selenium (tellurium) tetrahalogenides and 3-allyl-2-ethylthio-4-oxothieno[2,3-d]pyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2007, 17-18, 137–141.
14. Slivka M., Slivka M., Madyar V., Lendel V.G. Peculiarities of iodination of allyl ether of 4-oxo-3-

phenylthieno[2,3-d] pyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2007, 17-18, 126–130.

15. Slivka Mar.V., Kepsha M.V., Slivka M.V., Lendel V.G. Synthesis and halogenation of methallyl ether of 2,4-dioxo-3-phenylthieno[2,3-d]pyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2008, 19-20, 66–69.

16. Rusyn I.F., Slivka M.V., Morkljanyk I.I., Nagy V.J., Lendel V.G. Interaction of thienopyrimidine methalylic thioethers with selenium tetrahalogenides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2009, 21-22, 177–182.

17. Korol N., Slivka M., Fizer M., Baumer V., Lendel V. Halo-heterocyclization of butenyl(prenyl)thioethers of 4,5-diphenyl-1,2,4-triazol-3-thiole into triazolo[5,1-b][1,3]-thiazinium

systems: experimental and theoretical evolution. *Monatsh. Chem.* 2020, 151, 191–198. Doi: 10.1007/s00706-019-02545-w.

18. Kut M., Onysko M., Lendel V. Investigation of interaction of 2-S-alkenyl derivative quinasolone aryltellurium trichlorides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 41(1), 86–89. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.86-89.

19. Kut M., Onysko M., Lendel V. Synthesis of butenyl thioethers of arenopyrimidines. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 40(2), 49–51.

20. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523, 211–223. Doi: 10.1002/jlac.19365230113.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2022.

REGIOSELECTIVITY OF THE TELLURIUM-INDUCED CYCLISATION OF TERMINALLY SUBSTITUTED ALLYL, BUTENYL AND PROPARGYL THIOETHERS OF THIENOPYRIMIDINE

Kut M., Kut D., Onysko M.

*Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine
e-mail: kutmykola@ukr.net*

The method of electrophilic intramolecular cyclization is widely used for the synthesis of condensed thienopyrimidine derivatives. In this work, the regioselectivity of the process of electrophilic intramolecular cyclization of terminally substituted allylic derivatives, but-1-enyl and propargyl thioethers of thienopyrimidine with *p*-methoxyphenyltellurtrichloride was investigated.

It was established that as a result of the tellurium-induced cyclization of butenyl thioethers of 5,6-dimethyl-3-phenylthieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one with *p*-methoxyphenyltellurium trichloride, angular tricyclic chlorides — 8-(dichloro(4-methoxyphenyl)-tellanyl)-2,3,9-trimethyl-4-oxo-5-phenyl-5,7,8,9-tetrahydro-4*H*-thieno[3',2':5,6]pyrimido[2,1-*b*][1,3]thiazine-10-ium and 9-((dichloro(4-methoxyphenyl)-tellanyl)methyl)-2,3-dimethyl-4-oxo-5-phenyl-5,7,8,9-tetrahydro-4*H*-thieno[3',2':5,6]pyrimido[2,1-*b*][1,3]thiazine-10-ium with an annealed six-membered ring in the form of complexes with *p*-methoxyphenyltellurium trichloride. It was proved that the electrophilic intramolecular cyclization of 5,6-dimethyl-2-(prop-2-yn-1-ylthio)-3-phenylthieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one with aryltellurium trichloride occurs with the formation of an aryltellurium trichloride complex with angular chloride 8-((dichloro(4-methoxyphenyl)-tellanyl)methylidene)-2,3-dimethyl-4-oxo-5-phenyl-4,5,7,8-tetrahydrothiazolo[3,2-*a*]thieno [3,2-*e*]pyrimidin-9-ium in the form of one geometric isomer.

Keywords: electrophilic heterocyclization; *p*-methoxyphenyltellurium trichloride; organotellurium compounds; chloride 4*H*-thieno[3',2':5,6]pyrimido[2,1-*b*][1,3]thiazine-10-ium; chloride 4*H*-thieno[3',2':5,6]pyrimido[2,1-*b*][1,3]thiazine-10-ium; chloride thiazolo[3,2-*a*]thieno[3,2-*e*]pyrimidin-9-ium.

References

1. Khripak S.M., Yakubets V.I., Migalina Y.V., Koz'min A.S., Zefirov N.S. Thiazolo(oxazolo)thieno[b]pyrimidines. Preparation from 2-allylthio(oxy)thieno[2,3-d]pyrimidines and hydrolysis *Chem. Heterocycl. Compd.* 1989, 25, 347–352. Doi: 10.1007/BF00472400.
2. Slivka M., Krivovjaz A., Slivka M., Lendel V. Stereoselective synthesis of (E)-halomethylidene[1,3]thiazolo[3,2-a]thieno[3,2-e] pyrimidinium and analogous [1,3]oxazolo[3,2-a] thieno[3,2-e]pyrimidinium halides starting from 3- N-substituted 2-propargylthio(oxy)thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones. *Heterocycl. Commun.* 2013, 19, 189–193. Doi: 10.1515/hc-2013-0036.
3. Slivka N.Y., Gevaza Y.I., Staninets V.I. Halocyclization of Substituted 2-(Alkenylthio)pyrimidin-6-ones. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2004, 40, 660–666. Doi: 10.1023/B:COHC.0000037323.22839.9f.
4. Wippich P., Gütschow M., Leistner S. Regioselective Preparation of 1-(Bromomethyl)-5H-thiazolo[3,2-a]quinazolin- 5-ones and analogous 5H-thieno[3,2-e]thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ones from fused 2-(alkenylthio)pyrimidin-4-ones. *Synthesis.* 2000, 5, 714–720. Doi: 10.1055/s-2000-6390.
5. Onysko M., Svalyavin O., Slivka Mar., Slivka M., Baumer V., Lendel V. Highly efficient synthesis and NMR features of novel fused pyrimidothiazinium trihalogenides. *J. Heterocycl. Chem.* 2022, 59, 329–340. Doi: 10.1002/jhet.4387.
6. Slivka M.V., Fizer M.M., Bereksazi D.Zh., Mariychuk R.T., Kryvoviaz A.O., Lendel V.G., Khripak N.P., Koval G.M., Slivka M.V. Preparation of Bioactive Fused Pyrimidines via Environmental Technologies. *International Council on Technologies of Environmental Protection (ICTEP).* 2019, 230–233. Doi: 10.1109/ICTEP48662.2019.8968984.
7. Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G. Tellurocyclization of fused S-alkenyl derivatives of 4-oxopyrimidin-2-thione. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 37(1), 89–93 (in Ukr.).
8. Kut M.M., Fizer M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G.. Influence halogen in reaction aryltellur tryhalohenide electrophilic cyclization of N-alkenyl of 2-tioxobenzo(thieno)pyrimidin-4-ones. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 39(1), 62–65 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.62-65.
9. Kchripak S.M., Yakubets V.I., Lendel V.G., Vas'kevich R.I., Staninets V.I. Cyclization of 2-allylthiothieno[2,3-d]pyrimidines by Selenium and Tellurium tetrahalides. *Ukr. Khim. Zh.* 1998, 64(12), 128–132 (in Ukr.).
10. Lendel V.G., Krivovjaz A.O., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I., Turov O.V. About character of bond of Se-Br in interaction products between phenylselenium tribromide and 2-allyl- & 2-propargyl-thiothieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one derivatives. *Ukr. Khim. Zh.* 2003, 69(2), 110–112 (in Ukr.).
11. Lendel V.G., Krivovjaz A.O., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I. Interaction of 2-propargyl-thiothieno[2,3-d]pyrimidinone derivatives with phenylselenium trihalides. *Ukr. Khim. Zh.* 2002, 68(9), 43–46 (in Ukr.).
12. Lendel V.G., Krivovjaz A.O., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I. Heterocyclization of 2-allyl-thiothieno[2,3-d]pyrimidinones under action of phenylselenium trihalides. *Ukr. Khim. Zh.* 2002, 68(3-4), 114–117 (in Ukr.).
13. Slivka M., Slivka M., Krivovjaz O.O., Lendel V.G. Investigation of interaction between selenium (tellurium) tetrahalogenides and 3-allyl-2-ethylthio-4-oxothieno[2,3-d] pyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2007, 17-18, 137–141 (in Ukr.).
14. Slivka M., Slivka M., Madyar V., Lendel V.G. Peculiarities of iodination of allyl ether of 4-oxo-3-phenylthieno[2,3-d] pyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2007, 17-18, 126–130 (in Ukr.).
15. Slivka Mar.V., Kepsha M.V., Slivka M.V., Lendel V.G. Synthesis and halogenation of methallyl ether of 2,4-dioxo-3-phenylthieno[2,3-d]pyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2008, 19-20, 66–69 (in Ukr.).
16. Rusyn I.F., Slivka M.V., Morkljanyk I.I., Nagy V.J., Lendel V.G. Interaction of thienopyrimidine methalylic thioethers with selenium tetrahalogenides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2009, 21-22, 177–182 (in Ukr.).
17. Korol N., Slivka M., Fizer M., Baumer V., Lendel V. Halo-heterocyclization of butenyl(prenyl)thioethers of 4,5-diphenyl-1,2,4-triazol-3-thiole into triazolo[5,1-b][1,3]-thiazinium systems: experimental and theoretical evolution. *Monatsh. Chem.* 2020, 151, 191–198. Doi: 10.1007/s00706-019-02545-w.
18. Kut M., Onysko M., Lendel V. Investigation of interaction of 2-S-alkenyl derivative quinasolone aryltellurium trichlorides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 41(1), 86–89. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.86-89 (in Ukr.).
19. Kut M., Onysko M., Lendel V. Synthesis of butenyl thioethers of arenopyrimidines. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 40(2), 49–51 (in Ukr.).
20. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523, 211–223. Doi: 10.1002/jlac.19365230113.