

ЕФЕКТИВНИЙ СПОСІБ УТВОРЕННЯ 2-СТИРИЛПІРИМІДИН-4(3H)-ОНІВ

А. О. Яволовський¹, Л. В. Грищук¹, С. М. Плужник-Гладир¹, А. С. Давтян¹,
Д. Е. Степанов¹, Ю. В. Ішков², Г. Л. Камалов¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського Національної академії наук України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна;

²Одеський Національний університет імені І. І. Мечникова МОН України,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна,
e-mail: sergey_pluzhnik@ukr.net

Розроблено зручну схему синтезу сполук ряду (E)-6-R-2-стирилпіримідин-(4H)-онів відновленням 2-(2-оксо-2-арилетиліден)-2,3-дигідропіримідин-4(1H)-онів боргідридом натрію з подальшою дегідратацією отриманих 2-(2-гідрокси-2-арилетил)піримідин-4(3H)-онів у ортофосфорній кислоті за підвищеної температури. Запропоновано два варіанти модифікації 2-стирилпіримідин-4(3H)-онів. А саме: синтезовані 4-метилбензосульфонати, а також встановлено, що за взаємодії (E)-6-метил-2-стирилпіримідин-(4H)-ону з еквімолекулярною кількістю Br₂ продуктом реакції виявився (E)-5-бром-6-R-2-стирилпіримідин-(4H)-он. Будову синтезованих сполук встановлено за допомогою ЯМР-спектроскопії і мас-спектрометрії.

Ключові слова: 2-(2-оксо-2-арилетилсульфаніл)-піримідин-4(3H)-они, 2-(2-гідрокси-2-арилетил)піримідин-4(3H)-они, (E)-6-R-2-стирилпіримідин-(4H)-они, відновлення, дегідратація, бромовання, синтез, будова.

ВСТУП. Серед штучних фоточутливих систем помітне місце займають похідні стильбену. Вони є синтетично доступними сполуками, які виявляють здатність до молекулярного фотопереключення з високою ефективністю і характеризуються мультифотохромними властивостями [1–3]. Несиметричні гетариларилетени (у тому числі ізомерні стирилпіримідини) є менш дослідженими, ніж симетричні похідні. На сьогодні відомо декілька методів синте-

зу 2-стирилпіримідинів. Перші два полягають в утворенні піримідинового циклу шляхом конденсації естеру імінокоричної кислоти з естером 3-амінокротонової кислоти [4] або естеру коричної кислоти з амідом 3-амінокротонової кислоти [5]. Виходи 6-метил-2-стирилпіримідин-4(3H)-ону становлять, відповідно, 22% і 33%. Відомі також методи отримання низки 2-стирилпіримідинів конденсацією 2-метилпіримідинів із бензальдегідами; виходи кінцевих

продуктів суттєво залежать від кислотності метальної групи вихідних піримідинів та каталізатора [6,7].

Роботу присвячено розробленню альтернативного варіанту синтезу 2-стирилпіримідинів шляхом послідовного відновлення та дегідратації 2-(2-оксо-2-арилетиліден)-2,3-дигідро-1*H*-піримідин-4-онів. Запропоновані методики синтезу і виділення дозволяють отримати цільові продукти з високими виходами і достатнім ступенем чистоти без додаткового очищення проміжних спиртів та з мінімальним використанням органічних розчинників.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Відновлення карбонільної групи вихідних 2-(2-оксо-2-арилетиліден)-2,3-дигідропіримідин-4(1*H*)-онів **1a-d** [8, 9] здійснювали надлишком боргідриду натрію у етанолі (рис 1).

Використана методика синтезу і виділення 2-(β-гідроксиралкіл)-піримідин-4(3*H*)-онів (**2a-d**) дозволила отримати продукти з високими виходами і достатнім ступенем чистоти без додаткового очищення. Дегідратацію спиртів з утворенням подвійного C=C-зв'язку можна здійснювати як каталітичними методами, так і дією речовин, що від'єднують воду. Найважливішими речовинами, які використовують у препаративній хімії для цих цілей, є мінеральні та органічні кислоти, ангідриди борної і фосфорної кислоти, йод, ацетилхлорид. Оскільки у нашому випадку спирти є твердими речовинами, то як дегідратуючий засіб ми використали ортофосфорну кислоту, яка водночас виконувала роль розчинника. Реакцію здійснювали в інтервалі температур 150–200 °C (рис 1).

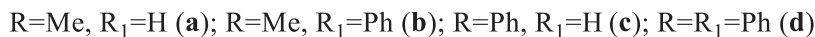
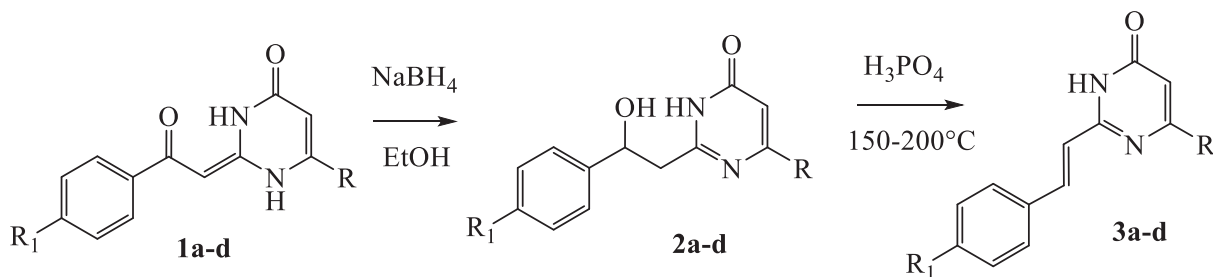


Рис. 1. Загальна схема синтезу (E)-6-R-2-стирилпіримідин-(4H)-онів **3a-d**

Fig. 1. General scheme for the synthesis of (E)-6-R-2 styrylpyrimidin-(4H)-ones **3a-d**.

За даними ЯМР ¹H, сполуки **3a-d** існують у формі трансізомерів.

На прикладі речовин **3a, e** (рис. 2) було досліджено можливість використання сульфонатного методу як першої стадії мо-

дифікації зазначеного вище класу сполук. Реакцію проводили з надлишком *n*-толуолсульфохлориду в тетрагідрофурані за кімнатної температури. Як основу використовували триетиламін.

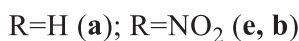
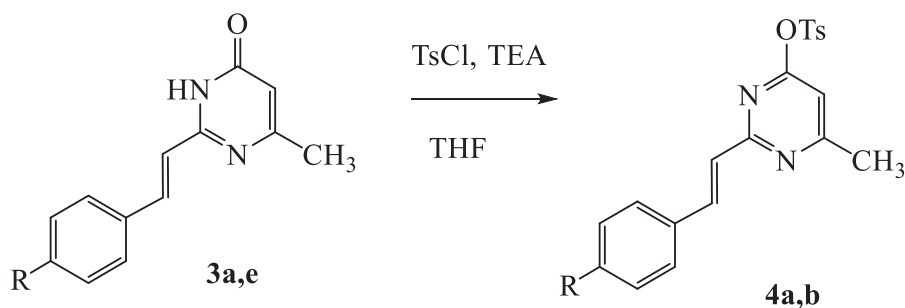


Рис. 2. Схема утворення сульфонатів
Fig. 2. Scheme of sulfonate formation.

Виходи кінцевих продуктів – середні. Суттєвим недоліком цієї методики можна вважати дуже повільний перебіг реакції – близько 30 діб.

Однією з характерних властивостей алкенів є утворення 1,2-дигалогеналканів. Реакція протікає за іонним механізмом типу

електрофільного приєднання. У нашому випадку при взаємодії (*E*)-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3*H*)-ону (**3a**) з еквімолярною кількістю бромбу було виділено не очікуваний продукт приєднання **5** (рис. 3), а продукт заміщення атома водню у положенні «5» гетероциклу **6** (рис. 3).

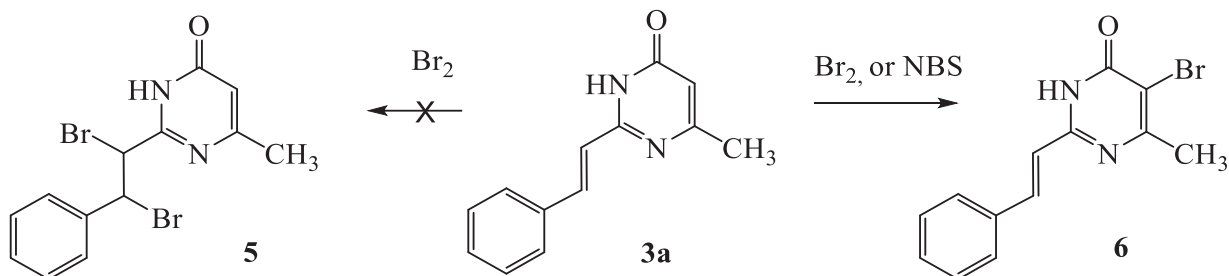


Рис. 3. Схема бромовання сполуки **3a**
Fig. 3. Scheme of bromination of a compound **3a**.

Подібний напрям реакції можна пояснити утворенням на першій стадії реакції активного інтермедіату, а саме N-бромпіримідину. Опосередковано на користь цього припущення свідчить факт утворення сполуки **6** при бромованні **3a** N-бромсукцинімідом.

Контроль за ходом реакції і чистотою синтезованих речовин здійснювали методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254-VIS, елюент хлороформ-ацетонітрил-гексан, 5:2:1, та метанол-ацетонітрил-хлороформ, 1:2:5. Мас-спектри (FAB) отримано на мас-спектрометрі VG Analytical 7070 ED.

Спектри ЯМР ^1H і ^{13}C отримано на спектрометрі Varian WXP-500 (робоча частота 499.88 і 125.71 МГц відповідно), внутрішній стандарт – SiMe_4 .

2-(2-Гідрокси-2-фенілетил)-6-метилпіримідин-4(3Н)-он (2a) 1 г (4 ммоль) речовини **1a** і 0.1 г NaBH_4 у 100 cm^3 етанолу перемішували протягом 5 діб магнітною мішалкою, додаючи на другу і третю добу ще дві порції NaBH_4 по 0.1 г. Після закінчення реакції (контроль методом ТІХХ, елюент – хлороформ-ацетонітрил-гексан, 5:2:1) реакційну суміш нейтралізували HCl , перемішуючи, і фільтрували осад. Фільтрат випарювали на роторному випарнику на сухо. Твердий залишок промивали водою і фільтрували на фільтрі Шотта. Вихід 0.9 г (89%), безбарвні кристали, т. топл. = 155–160 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.ч.: 2.14 с (3Н CH_3), 2.80 д (2Н, CH_2 , J 5.8 Гц), 5.04–5.10 м (1Н, СН), 5.55 розш. с (1Н, ОН), 6.02 с (1Н, $\text{CH}_{\text{піримідин}}$), 7.22 т (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.31 т (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.37 д (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 12.22 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6): 23.40, 44.35, 70.80, 110.03, 125.68, 127.09, 128.12, 144.80, 159.53, 162.40, 164.31. Мас-спектр: 231 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 67.70, Н 6.20, N 12.09. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Розраховано, %: С 67.81, Н 6.13, N 12.14.

2-(2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-гідроксиетил)-6-метилпіримідин-4(3Н)-он. (2b). Отримували аналогічно з речовини **1b**. Вихід 80%, безбарвні кристали, т. топл. = 210–215 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.ч.: 2.16 с (3Н CH_3), 2.85 д (2Н, CH_2 , J 8.8 Гц), 5.12–5.16 м (1Н, СН), 5.55 розш. с (1Н, ОН), 6.03 с (1Н, $\text{CH}_{\text{піримідин}}$), 7.33 т (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.42 т (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.47 д (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.62 д (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.64 д (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 12.22 розш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6): 164.22, 162.52, 159.55, 144.08, 140.00, 139.01, 128.91, 127.32, 126.59, 126.46, 126.33, 110.04, 70.54, 44.29, 23.30. Мас-спектр: 307 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 79.50, Н 6.00, N 9.00. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Розраховано, %: С 79.49, Н 5.92, N 9.14.

2-(2-Гідрокси-2-фенілетил)-6-фенілпіримідин-4(3Н)-он (2c). Отримували аналогічно з речовини **1c**. Вихід 90%, безбарвні кристали, т. топл. = 210–220 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.ч.: 2.96 д (2Н, CH_2 , J 6.8 Гц), 5.21 дд (1Н, СН, J 11.0, 6.8 Гц), 5.61 д (1Н, ОН, J 4.5 Гц), 6.74 с (1Н, $\text{CH}_{\text{піримідин}}$), 7.25 т (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.3 Гц), 7.34 т (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.3 Гц), 7.43 д (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.3 Гц), 7.47–7.49 м (3Н, $3\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.04–8.06 м (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$), 12.45 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6): 45.11, 71.33, 107.48, 126.28, 127.40, 127.55, 128.60, 129.11, 130.83, 136.85, 145.33, 160.50, 161.02, 163.37. Мас-спектр: 293 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 74.00, Н 5.60, N 9.50. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Розраховано, %: С 73.95, Н 5.52, N 9.58.

2-(2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-гідроксиетил)-6-фенілпіримідин-4(3Н)-он (2d). Отримували аналогічно з речовини **1d**. Вихід 75%, безбарвні кристали, т. топл. = 260–262 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.ч.: 2.98 д (2Н, CH_2 , J 5.6 Гц), 5.23–5.26 м (1Н, СН), 5.62 розш. с (1Н, ОН), 6.73 с (1Н, $\text{CH}_{\text{піримідин}}$), 7.33 т (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.3 Гц), 7.42–7.50 м (7Н, $7\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.62–7.64 м (4Н, $4\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.02–8.06 м (2Н, $2\text{CH}_{\text{аром}}$), 12.44 розш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6): 162.92, 160.58, 159.96, 144.05, 140.00, 139.01, 136.39, 130.35, 128.91, 128.63, 127.32, 126.94, 126.59, 126.45, 126.43, 107.04, 70.59, 44.55. Мас-спектр: 369 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 78.20, Н 5.50,

N 7.50. $C_{24}H_{20}N_2O_2$. Розраховано, %: C 78.24, H 5.47, N 7.60.

(E)-6-Метил-2-стирилпіримідин-4(3H)-он (3a). 0.23 г (6 ммоль) речовини **2a** у 7 см³ ортофосфорної кислоти витримували протягом 0.5 год. за температури 150–200 °C. Після охолодження реакційну суміш перемішували з 100 см³ води і фільтрували на фільтрі Шотта. Осад промивали водою до нейтральної реакції фільтрату, сушили на повітрі. Вихід 0.18 г (85%), безбарвні кристали, т. топл. = 223–225°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ, м.ч.: 2.19 с (3H CH₃), 6.05 с (1H, CH_{пиримидин}), 6.88 д (1H, CH_{алкен}, J 16.1 Гц) 7.37–7.59 м (3H, CH_{аром}), 7.59 д (2H, 2CH_{аром}, J 7.8 Гц), 7.83 д (1H, CH_{алкен}, J 16.1 Гц) 9.76 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶): 23.41, 110.23, 120.29, 127.69, 129.04, 129.90, 134.75, 138.99, 155.38, 162.59, 164.19. Мас-спектр: 213 [M+H]⁺. Знайдено, %: C 73.52, H 5.73, N 13.17. $C_{13}H_{12}N_2O$. Розраховано, %: C 73.56, H 5.70, N 13.20.

(E)-2-(2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)вініл)-6-метилпіримідин-4(3H)-он. (3b). Отримували аналогічно з речовини **2b**. Вихід 98%, безбарвні кристали, т. топл. > 250°C розкл. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ, м.ч.: 2.21 с (3H CH₃), 6.06 с (1H, CH_{пиримидин}), 6.90 д (1H, CH_{алкен}, J 16.1 Гц) 7.32–7.71 м (9H, CH_{аром}), 7.89 д (1H, CH_{алкен}, J 16.1 Гц) 10.07 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶): 164.99, 162.80, 155.83, 141.83, 139.67, 138.74, 134.34, 129.46, 128.71, 128.35, 127.67, 127.08, 120.73, 110.60, 24.02. Мас-спектр: 289 [M+H]⁺. Знайдено, %: C 79.10, H 5.60, N 9.70. $C_{19}H_{16}N_2O$. Розраховано, %: C 79.14, H 5.59, N 9.72.

(E)-6-Феніл-2-стирилпіримідин-(4H)-он (3c). Отримували аналогічно з речовини **2c**. Вихід 93%, безбарвні кристали, т. топл. = 270–272°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ,

м.ч.: 6.79 с (1H, CH_{пиримидин}), 7.02 д (1H, CH_{алкен}, J 16.0 Гц), 7.43–7.54 м (6H, CH_{аром}), 7.68 д (2H, CH_{аром}, J 7.5 Гц), 8.05 д (1H, CH_{алкен}, J 16.1 Гц), 8.17 д (2H, CH_{аром}, J 7.5 Гц), 12.57 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶): 107.56, 121.09, 127.47, 128.28, 129.16, 129.57, 130.46, 130.95, 135.32, 136.81, 139.90, 156.33, 161.13, 163.43. Мас-спектр: 275 [M+H]⁺. Знайдено, %: C 78.80, H 5.15, N 10.20. $C_{18}H_{14}N_2O$. Розраховано, %: C 78.81, H 5.14, N 10.21.

(E)-2-(2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)вініл)-6-фенілпіримідин-4(3H)-он (3d)

Отримували аналогічно з речовини **2d**. Вихід 99%, безбарвні кристали, т. топл. >290 °C розкл. Мас-спектр: 351 [M+H]⁺. Знайдено, %: C 82.23, H 5.20, N 7.97. $C_{24}H_{18}N_2O$. Розраховано, %: C 82.26, H 5.18, N 7.99.

6-Метил-2-стирилпіримідин-4-іл 4-метилбензосульфونات (4a)

До суміші 0.6 г (3 ммоль) сполуки **3a** і 0.8 г (4 ммоль) *n*-толуолсульфохлориду в 60 см³ безводного ТГФ додавали 0.6 см³ перегнаного триетиламіну і залишали на 30 діб в ізольованій ємкості за кімнатної температури. Гідрохлорид триетиламіну, що виділився з реакційної суміші, відфільтровували. Фільтрат випарювали на роторному випарнику. Решту промивали водою і фільтрували через фільтр Шотта, сушили під зниженим тиском водоструминного насоса. Потім проводили екстракцію горячим гептаном. Осад, що виділився при охолодженні екстракту, відділяли фільтрацією. Вихід 0.5 г (58%), безбарвні кристали, т. топл. = 153–157°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.44 с (3H, CH₃), 2.50 с (3H, CH₃), 6.73 с (1H, CH_{пиримидин}), 7.33 д (1H, CH_{аром}, J 8.0 Гц), 7.03 д (1H, CH_{алкен}, J 16.2 Гц), 7.37 т (2H, 2CH_{аром}, J 8.0 Гц), 7.52 д (2H, 2CH_{аром},

J 7.8 Гц), 7.59 д (2H, $2\text{CH}_{\text{алкен}}$, 16.2 Гц), 7.98 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, 18.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.31, 23.57, 107.04, 125.75, 127.13, 128.38, 128.90, 129.22, 133.53, 135.21, 139.02, 145.18, 163.62, 164.29, 170.34. Мас-спектр: 367 $[\text{M}+1]^+$. Знайдено, %: С 65.53, Н 7.54, N 7.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: С 65.57, Н 7.50, N 7.65.

6-Метил-2-(4-нітростирил)піримідин-4-іл 4-метилбензосульфонат (4b)

Отримували аналогічно з речовини **3e**. Вихід (53%), безбарвні кристали, т. топл. = 182–185°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.46 с (3H, CH_3), 2.54 с (3H, CH_3), 6.80 с (1H $_{\text{піримідин}}$), 7.16 д (1H $_{\text{олефін}}$, 16.0 Гц), 7.39 д (2H $_{\text{аром}}$, 18.0 Гц), 7.66 д (2H $_{\text{аром}}$, 18.5 Гц), 7.76 д (1H $_{\text{олефін}}$, 16.0 Гц), 7.97 д (2H $_{\text{аром}}$, 18.0 Гц), 8.23 д (2H $_{\text{аром}}$, 18.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.40, 23.76, 107.88, 123.71, 127.66, 128.30, 129.34, 130.04, 133.37, 136.13, 141.49, 145.38, 147.43, 163.26, 163.72, 170.62. Мас-спектр: 412 $[\text{M}+1]^+$. Знайдено, %: С 60.91, Н 4.12, N 5.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Розраховано, %: С 58.39, Н 4.16, N 10.21.

Бромування (Е)-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3Н)-ону. Перший варіант

У колбу Ерленмейера (100 см³) зі зворотнім повітряним холодильником, обгорнуту чорним папером, поміщали 0,442 г (2.08 ммоль) (Е)-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3Н)-ону (**3a**) та 30 см³ тетраклориду карбону і перемішували отриману суспензію у магнітній мішалці. Окремо в мірну колбу ємністю 50 см³ поміщали 0.512 г брому і додавали до мітки тетраклорид карбону. Від отриманого розчину відбирали 32.42 см³ (містить 0,332 г, 2.08 ммоль бром) рідини і додавали її до субстрату. Через 5 хвилин утворювався об'ємний осад. Реакційну суміш залишали на ніч за кімнатної

температури (15°C). Далі осад відділяли фільтруванням і кристалізували з етанолу. Вихід (Е)-5-бром-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3Н)-ону (**6**) 0,378 г, (62%), безбарвні кристали, т. топл. = 270–271°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.ч.: 2.37 с (3H CH_3), 6.84 д (1H, $\text{CH}_{\text{алкен}}$, 16.0 Гц) 7.30–7.50 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.5–7.70 м (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.84 д (1H, $\text{CH}_{\text{алкен}}$, 16.0 Гц) 12.83 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$): 25.02, 109.71, 119.68, 128.07, 129.53, 130.17, 134.99, 140.06, 154.00, 158.82, 162.79. Мас-спектр: 292 $[\text{M}+1]^+$. Знайдено, %: С 53.58, Н 3.80, N 9.60. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$. Розраховано, %: С 53.61, Н 3.78, N 9.62.

Другий варіант. Колбу Ерленмейера (100 см³) обладнують дворогим Ч-подібним форштосом. До центрального отвору форштосу приєднують зворотній повітряний холодильник. Боковий отвір форштосу обладнують скляною пробкою з пропущеною крізь неї фторопластовим тонким шлангом, одна частина якого занурена у реакційну суміш, а друга приєднана до мікродозатора. В реакційну колбу поміщали суміш 0,442 г (2.08 ммоль) (Е)-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3Н)-ону (**3a**) в 30 см³ тетраклориду карбону. Перемішували отриману суспензію у магнітній мішалці та через верхній отвір холодильника освітлювали УФ-лампкою з довжиною хвилі 365 нм. Окремо 0.512 г бром у поміщали в мірну колбу, ємністю 50 см³, і додавали до мітки тетраклорид карбону. Від отриманого розчину відбирали 32.42 см³ (містить 0,332 г, 2.08 ммоль бром) і поршневым мікродозатором додавали його до субстрату протягом 90 хвилин. Далі реакційну суміш нагрівали 4 години за 50°C. Після охолодження об'ємний осад кремового кольору

відділяли фільтруванням і кристалізували з етанолу. Вихід (E)-5-бром-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3H)-ону (**6**) (64%).

Третій варіант. До суспензії 0,426 г (2,01 ммоль) (E)-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3H)-ону (**3a**) в 50 см² тетрахлориду карбону додавали 0,375 г (2,1 ммоль) сухого N-бромсукциніміду і перемішували 60 хвилин без нагрівання. Після цього реакційну суміш освітлювали УФ-лампю з довжиною хвилі 365 нм протягом 60 хвилин. Потім реакційну суміш кип'ятили 30 хвилин і залишали на ніч. Об'ємний жовто-помаранчевий осад, що випав, фільтрували, промивали тричі водою по 50 см³ і сушили на повітрі. Кристалізували з етанолу. Вихід (E)-5-бром-6-метил-2-стирилпіримідин-4(3H)-ону (**6**) (76%).

ВИСНОВКИ. Розроблена методика відновлення карбонільної групи 2-(2-оксо-2-арилетиліден)-2,3-дигідропіримідин-4(1H)-онів дозволяє отримати відповідні спирти достатнього ступеня чистоти без додаткового очищення та з високими виходами. Подальша дегідратація вищеозначених сполук становить конкурентоздатний спосіб утворення (E)-6-R-2-стирилпіримідин-(4H)-онів, який має низку переваг (доступні вихідні речовини, високі виходи кінцевих сполук, використання мінімуму органічних розчинників) перед тими, які застосовували раніше.



Роботу виконано в рамках проекту НАН України «Ефективні способи утворення 2-стирилпіримідинів на основі 2-(2-гідрокси-2-арилетил)-2,3-піримідин-4(3H)-онів», № 0121U107518.

EFFECTIVE METHOD FOR PRODUCING 2-STYRYLPYRIMIDIN-4(3H)-ONES.

A. A. Yavolovskii¹, L. V. Grishchuk¹,
S. M. Pluzhnik-Gladyr¹, A. S. Davtian¹,
D. E. Stepanov¹, Yu. V. Ishkov²,
G. L. Kamalov¹

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of
National Academy of Science of Ukraine,
86 Lustdorfska doroga, 65080 Odessa, Ukraine;
²Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Dvorianska vul., 65082 Odesa, Ukraine
e-mail: sergey_pluzhnik@ukr.net

A convenient scheme for the synthesis of a series of compounds of (E)-6-R-2-styrylpyrimidin-(4H)-ones by reduction of 2-(2-oxo-2-arylethylidene)-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-ones with sodium borohydride was developed followed by dehydration of the obtained 2-(2-hydroxy-2-arylethyl)pyrimidin-4(3H)-ones in orthophosphoric acid at elevated temperature. Two variants of modification of 2-styrylpyrimidin-4(3H)-ones are proposed. Namely, 4-methylbenzosulfonates were synthesized, and it was also established that upon the interaction of (E)-6-methyl-2-styrylpyrimidin-(4H)-one with an equimolecular amount of Br₂, the reaction product turned out to be (E)-5-bromo-6-R-2-styrylpyrimidine-(4H)-one. The structure of the synthesized compounds was established using NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: 2-(2-Oxo-2-arylethylsulfanyl)pyrimidin-4(3H)-ones, 2-(2-hydroxy-2-arylethyl)pyrimidin-4(3H)-ones, (E)-6-R-2-styrylpyrimidine-(4H)-ones, reduction, dehydration, bromination, synthesis, structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Yang J.-S. Spectroscopic Correlations between Supramolecules and Molecules. Anatomy of the Ion-Modulated Electronic Properties of the Nitrogen Donor in Monoazacrown-Derived Intrinsic Fluoroionophores / J.-S. Yang, C.-Y. Hwang, C.-C. Hsieh, S.-Y. Chiou. // *J. Org. Chem.* 2004. 69. P. 719–726. doi: 10.1021/jo035462k
2. Saito H. Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition of Stilbene to Chiral Fumarate. Direct versus Charge-Transfer Excitation / H. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. 126. P. 1900. doi: 10.1021/ja0370140
3. Thelakkat M. Low molecular weight and polymeric heterocyclics as electron transport/hole-blocking materials in organic light-emitting diodes / M. Thelakkat, H.-W. Schmidt. // *Polym. Adv. Technol.* 1998. 9. P. 429–442. doi:10.1002/(SICI)1099-1581(199807)9:7<429::AID-PAT798>3.0.CO;2-E
4. Ried W. Reaktionen mit Imidsäureestern. VI. Umsetzung von Imidsäureestern mit β -Amino-crotonsäureester / W. Ried, P. Stock. // *Ann. Chem., Justus Liebig.* 1966. 700. 1. P. 87–91. doi: 10.1002/jlac.19667000112
5. Kato T. Studies on Ketene and Its Derivatives. LVIII. Reaction of 3-Aminocrotonamide with α , β -Unsaturated Esters / T. Kato, H. Yamana, H. Fukumi, M. Nada. // *Yakugaku zasshi.* 1973. 93(11). P. 1437–1444. doi: 10.1248/yakushi1947.93.11_1437
6. Haroutounian S. A. 4'-Hydroxystyryldiazines: Synthesis and Fluorescence Properties / S. A. Haroutounian, J. A. Katzenellenboger. // *Tetrahedron.* 1995. 51. P. 1585–1598. doi: 10.1016/0040-4020(94)01050-A
7. Perkampus H.-H., Bluhm T. Zurphotochemie der styryldiazine: Darstellung der Edukte und Produkte/ H.-H. Perkampus, T. Bluhm. // *Tetrahedron.* 1972. 28. P. 2099–2110. doi: 10.1016/0040-4020(72)88017-7
8. Hurst D. T., Beautont C., Jones D. T. E., King-sley D. A., Partridge J. D., Rutherford T. The Chemistry of Pyrimidinethiols. II. The Preparation and Reactions of Some 2-Arenecarbonylmethylthiopyrimidines. *J. Aust. J. Chem.* 1988. V. 41. P. 1209–1219. doi: 10.1071/CH9881209
9. Stepanov D.E., Grishuk L.V., Ivanov R.Yu., Yavolovskii A.A., Kamalov G.L. A simple approach to the synthesis of 2-(2-amino-4-arylthiazol-5-yl)pyrimidines. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. N 3 (83). P. 526–529. doi: 10.1134/S1070363213030195

REFERENCES

1. Yang J.-S. Spectroscopic Correlations between Supramolecules and Molecules. Anatomy of the Ion-Modulated Electronic Properties of the Nitrogen Donor in Monoazacrown-Derived Intrinsic Fluoroionophores. *J. Org. Chem.* 2004. 69. 719–726. doi: 10.1021/jo035462k
2. Saito H., Mori T., Wada T., & Inoue Y. Diastereoselective [2+2] photocycloaddition of stilbene to chiral fumarate. Direct versus charge-transfer excitation. *Journal of the American Chemical Society.* 2004. 126(6): 1900–1906. doi: 10.1021/ja0370140
3. Thelakkat M. Low molecular weight and polymeric heterocyclics as electron transport/hole-blocking materials in organic light-emitting diodes. *Polym. Adv. Technol.* 1998. 9. 429–442. doi:10.1002/(SICI)1099-1581(199807)9:7<429::AID-PAT798>3.0.CO;2-E
4. Ried W. Reaktionen mit Imidsäureestern, VI. Umsetzung von Imidsäureestern mit β -Amino-crotonsäureester. *Ann. Chem., Justus Liebig.* 1966. 700(1): 87–91. doi: 10.1002/jlac.19667000112
5. Kato T. Studies on Ketene and Its Derivatives. LVIII. Reaction of 3-Aminocrotonamide with

- α , β -Unsaturated Esters. *Yakugaku zasshi*. 1973. **93**(11): 1437–1444.
doi: 10.1248/yakushi1947.93.11_1437
6. Haroutounian S. A. 4'-Hydroxystyryldiazines: Synthesis and Fluorescence Properties. 1995. **51**: 1585–1598.
doi: 10.1016/0040-4020(94)01050-A
7. Perkampus H.-H., Bluhm T. Zurphotochemie der styryldiazine: Darstellung der Edukte und Produkte. *Tetrahedron*. 1972. **28**: 2099–2110.
doi: 10.1016/0040-4020(72)88017-7
8. Hurst D. T., Beautont C., Jones D.T.E., Kingsley D.A., Partridge J.D., Rutherford T. The Chemistry of Pyrimidinethiols. II. The Preparation and Reactions of Some 2-Arenecarbonylmethylthiopyrimidines. *J. Aust. J. Chem.* 1988. **41**: 1209–1219.
doi: 10.1071/CH9881209
9. Stepanov D.E., Grishuk L.V., Ivanov R.Yu., Yavolovskii A.A., Kamalov G.L. A simple approach to the synthesis of 2-(2-amino-4-arylthiazol-5-yl)pyrimidines. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. **N3** (83): 526–529.
doi: 10.1134/S1070363213030195

Стаття надійшла 15.01.2025.