

Е. С. Титова, А. И. Рахимов, В. А. Бабкин, А. В. Игнатов,
Г. Е. Заиков, О. В. Стоянов, Pearce Eli M

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ 2-(П-(1-АДАМАНТИЛ)МЕТИЛФЕНИЛТИО)-4-(П(1-АДАМАНТИЛ)МЕТИЛФЕНИЛОКСИ)-6-МЕТИЛПИРИМИДИНА

Ключевые слова: 2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-4-(*n*(1-адамантил)метилфенилокси)-6-метилпиримидин, нуклеофильное замещение.

2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-4-(*n*(1-адамантил)метилфенилокси)-6-метилпиримидин был синтезирован реакцией нуклеофильного замещения брома в *n*-(1-адамантил)бензилбромиде *S*- и *O*-анионами, генерируемыми из 6-метил-2-тиоурацила, в две стадии.

Keywords: 2-(*para*-(1-adamantyl)methylphenylthio)-6-methylpyrimidin-4(3H)-one, nucleophilic substitution.

2-(*para*-(1-Adamantyl)methylphenylthio)-4-(*para*(1-adamantyl)methylphenyloxi)-6-methylpyrimidin was synthesized by nucleophilic substitution reaction of bromine in *para*-(1-adamantyl)benzylbromide by *S*- and *O*-anions, generated from 6-methyl-2-thiouracil in two-stage.

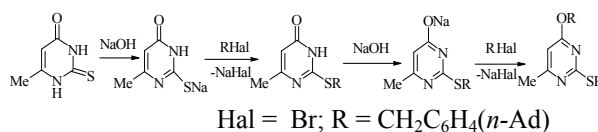
Цель работы

Ранее был предложен одностадийный способ синтеза 2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-4-(*n*(1-адамантил)метилфенилокси)-6-метилпиримидина [1,2]. В этом случае у экзоциклических атомов серы и кислорода 6-метил-2-тиоурацила находятся одинаковые *n*-(1-адамантил)метилфенильные радикалы. Для того, чтобы можно было вводить по экзоциклическим атомам разные углеводородные радикалы, нами был разработан двухстадийный метод синтеза 2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-4-(*n*(1-адамантил)метилфенилокси)-6-метилпиримидина.

Методическая часть

В настоящей статье разработан метод синтеза *S*-монопроизводного 6-метил-2-тиоурацила - 2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-6-метилпиримидин-4(3H)-она нуклеофильным замещением галогена в *n*-(1-адамантил)бензилбромиде *S*-анионом, генерируемым из тиолята натрия, образующегося при действии эквимолярного количества натриевой щелочи на 6-метил-2-тиоурацил, в водно-диоксановой среде. Подобные реакции описаны в литературе [3-7]. Генерирование *S*-аниона происходит в легко в связи с его высокой устойчивостью и реакционной способностью [3-12]. Реакция с участием *S*-аниона идет в мягких условиях (30 – 50 °C), за короткий промежуток времени (60 – 15 мин) и позволяет синтезировать *S*-монопроизводное с высоким выходом 97%.

O-натриевую соль 2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-6-метилпиримидин-4(3H)-она получали взаимодействием его эквимолярного количества с натриевой щелочью. Полученную соль обрабатывали *n*-(1-адамантил)бензилбромидом в водно-диоксановом растворе с образованием *S*-,*O*-дипроизводного 2-(*n*-(1-адамантил)метилфенилтио)-4-(*n*(1-адамантил)метилфенилокси)-6-метилпиримидина с выходом 81 %.



Строение и состав синтезированных соединений доказывали методами ИК-, ПМР-, данными элементного анализа.

Литература

1. *S*- и *O*-анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов, в синтезе *S*-моно- и *S*-,*O*-диалкил-, бензилпроизводных: дисс. ... канд. хим. наук / Титова Е.С. Волгоград, 2005.
2. Способ получения 1,3-ди[4-(6-метил-4-пиримидинон-2-тио)метилфенил]адамантана. Рахимов А.И., Титова Е.С. патент на изобретение RUS 231141211.07.2006
3. Рахимов А.И., Попов Ю.В., Титова Е.С. Нуклеофильное замещение в бензил 1-(хлорметил)-3-феноксibenзилхлоридах с участием 4-метил-6-оксо-1,6-дигидро-2-пиримидинтиолат аниона // Известия волгоградского государственного технического университета. 2005. № 1. С. 61 – 64.
4. Рахимов А.И., Титова Е.С. Особенности синтеза 2-алкил(аралкил)тио-6-метилпиримидин-4(3H)-онов и 2-алкил(аралкил)тио-4-алкил(аралкил)окси-6-метилпиримидинов // ЖОХ. 2007. Т. 43. № 1. С. 92-98.
5. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А., Стоянов О. В., Заиков Г.Е. Генерация *S*- и *O*-анионов из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов в синтезе *S*-моно- и *S*-,*O*-дипроизводных // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 23-29.
6. Рахимов А.И., Титова Е.С. Синтез симметричных и несимметричных *S*-,*O*-дипроизводных 6-метил-2-тиоурацила // Известия волгоградского государственного технического университета. 2006. № 1. С. 66 – 72.
7. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А. Особенности нуклеофильного замещения в алкил- и бензилгалогенидах анионами, генерируемыми из 4-гидрокси-2-меркапто-6-метилпиримидина. Химия гетероциклических соединений. 2008. № 6. С. 874-883.
8. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А., Белоусова В. С., Русанова С. Н., Заиков Г.Е. Реакционная способность *S*- и *O*-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-тиоалкил(аралкил)урацилов // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 16-20.

9. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А. Квантово-химический анализ реакционной способности S- и O-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов. // Известия волгоградского государственного технического университета. 2008. Т. 1. № 5. С. 70 – 75.
10. Бабкин В.А., Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Решетников Р.А., Белоусова В. С., Заиков Г.Е. Квантово-химические исследования механизма синтеза 2-метил(бензил)тио-4-метил(бензил)оксипиримидина // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 3. С. 263-275.
11. Synthesis of 2-alkyl(aralkyl)sulfanyl-6-methylpyrimidin-4(3h)-ones and 4-alkyl(aralkyl)oxy-2-alkyl(aralkyl)sulfanyl-6-methylpyrimidines. Rakhimov A.I., Titova E.S. Russian Journal of Organic Chemistry. 2007. Т. 43. № 1. С. 96-102.
12. Рахимов А.И., Бабкин В.А., Титова Е.С., Федун Р.Г., Белоусова В.С., Заиков Г.Е. Теоретический анализ реакционной способности s- и o-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-тиоалкил(аралкил) урацилов // В сборнике: Теоретические и прикладные аспекты квантово-химических расчетов уникальных молекулярных систем сборник статей: к 59-летию со дня рождения профессора В. А. Бабкина; под редакцией В. А. Бабкина. Волгоград, 2011. С. 41-50.

© **Е. С. Титова** — к.х.н. доц. каф. органической химии Волгоградского госуд. технич. ун-та, titova0512@rambler.ru; **А. И. Рахимов** — д-р хим. наук, проф. той же кафедры, акад. РАЕН, organic@vstu.ru; **В. А. Бабкин** — д-р хим. наук, проф., акад. РАЕ, акад. Международной академии «Контенант», нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. ун-та; **А. В. Игнатов** — студ. того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru; **Г. Е. Заиков** — д-р хим. наук, проф., акад. Международной академии наук (Мюнхен, Германия), Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru; **О. В. Стоянов** — д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; **Pearce Eli M** - Herman F. Mark Polymer Research Institute Polytechnic University.

© **E. S. Titova** – Candidate of Chemical Sciences, professor of department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University. E-mail: titova0512@rambler.ru; **A. I. Rakhimov** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of Russian Academy of Natural Sciences. Department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University. E-mail: organic@vstu.ru; **V. A. Babkin** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academy “Contentant”, Head of Science department of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov’s Branch. E-mail: Babkin_v.a@mail.ru; **A. V. Ignatov** – student of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov’s Branch. E-mail: Bartsimpson35@yandex.ru; **G. E. Zaikov** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academy of Science (Munich, Germany), Honored scientist of Russian Federation. Institute of Biochemical Physics, Moscow. E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Engineering Sciences, professor of department “Technology of plastic masses” of Kazan State Technical University. E-mail: stoyanov@mail.ru; **Pearce Eli M** - Herman F. Mark Polymer Research Institute Polytechnic University.