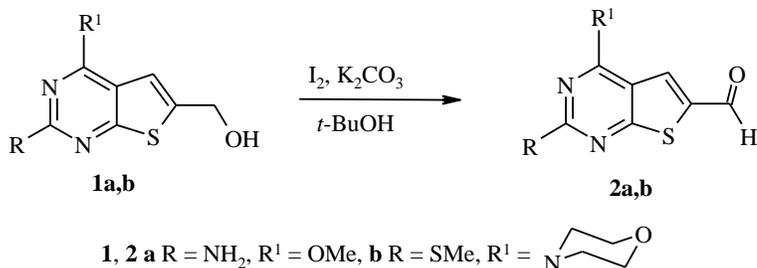


ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА ТИЕНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИН-6-КАРБАЛЬДЕГИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ (ТИЕНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИН-6-ИЛ)МЕТАНОЛОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ИОДОМ

Ключевые слова: альдегиды, иод, (тиено[2,3-*d*]пиримидин-6-ил)метанола, окисление.

В настоящее время окислительные системы на основе молекулярного иода, как легко доступного, мягкого, менее токсичного, чем другие гало-гены или соединения хрома и экологически дружного окислителя, привлекают определенный интерес. Синтез альдегидов окислением первичных спиртов молекулярным иодом можно осуществить фотохимически [1], при микроволновом облучении [2] или в присутствии ТЕМПО в качестве катализатора [3]. Недавно в работе [4] было показано, что окисление неко-торых первичных спиртов избытком молекулярного иода в 2,2,2-три-фторэтаноле в присутствии K_2CO_3 протекает через альдегиды и образуются соответствующие 2,2,2-трифторэтиловые эфиры карбоновых ки-слот. В продолжение работ по синтезу производных конденсированных гетероциклов пиримидина [5–7] при изучении путей синтеза потенциал-ных антифолиатов тиенопиримидинового ряда возникла необходимость получить некоторые тиено[2,3-*d*]пиримидин-6-карбальдегиды. Окисление легко доступных (тиено[2,3-*d*]пиримидин-6-ил)метанолов **1a,b** избытком молекулярного иода и K_2CO_3 мы проводили в *трет*-бутиловом спирте. Альдегиды **2a,b** были выделены после продолжительного нагревания (40 и 36 ч) реакционной смеси при температуре 50 °С с выходами 54 и 71% соответственно.



Поскольку окислительная система $I_2/K_2CO_3/t$ -BuOH не затрагивает чув-ствительные к окислителю группы NH₂ и SMe, можно надеяться, что настоящий метод синтеза найдет применение для синтеза и других классов альдегидов. Результаты более детального исследования по выяв-лению границ применения этого метода синтеза альдегидов будут сооб-щены в отдельной статье.

ИК спектры снимали на спектрофотометре FT-IR Spectrum BX II (Perkin-Elmer) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получали на спектрометре Varian INOVA (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Alugram Sil G/UV-254 (Macherey-Nagel).

Тиено[2,3-*d*]пиримидин-6-карбальдегиды 2a,b. Смесь 1 ммоль соединения **1a** или **1b** [7], 0.35 г (2.5 ммоль) K_2CO_3 , 0.64 г (2.5 ммоль) иода и 15 мл *трет*-бутилового спирта перемешивают при температуре 50 °С в атмосфере аргона до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). После охлаждения до комнатной температуры реак-ционную смесь выливают в 50 мл раствора 7.9 М Na₂S₂O₃ и подкисляют 5% соляной кислотой до pH 6.5. Осадок отфильтровывают, промывают водой (2 × 5 мл), 2-пропанолом (2 × 3 мл), перекристаллизовывают и получают соединения **2a,b**.

2-Амино-4-метокситиено[2,3-*d*]пиримидин-6-карбальдегид (2a). Время реакции 40 ч. Выход 54%. Т. пл. 204–207 °С (из диоксана). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3314, 3172 (NH₂), 1654 (CHO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.01 (3H, с, OCH₃); 7.42 (1H, ш. с, NH₂); 8.13 (1H, с, H-5); 9.86 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 54.6, 111.3, 132.8, 133.3, 163.3, 166.5, 174.1, 185.4. Найдено, %: С 45.77; Н 3.47; N 19.81. С₈H₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 45.92; Н 3.37; N 20.08.

2-Метилтио-4-морфолинотиено[2,3-*d*]пиримидин-6-карбальдегид (2b). Время реакции 36 ч. Выход 71%. Т. пл. 214–216 °С (из 2-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1658 (CHO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.51 (3H, с, SCH₃); 3.78 (4H, т, *J* = 9.8, 2NCH₂); 3.97 (4H, т, *J* = 9.8, 2OCH₂); 8.62 (1H, с, H-5); 9.96 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.4, 47.02, 66.5, 113.1, 134.8, 136.04, 158.2, 169.9, 172.8, 185.9. Найдено, %: С 48.97; Н 4.44; N 14.02. С₁₂H₁₃N₃O₂S₂. Вычислено, %: С 48.79; Н 4.44; N 14.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Itoh, T. Kodarna, Y. Masaki, *Chem. Lett.*, 686 (2001).
2. C. Mukhopadhyay, F. F. Becker, B. M. Banik, *J. Chem. Res. (S)*, 28 (2001).
3. R. A. Miller, R. S. Hoerner, *Org. Lett.*, **5**, 285 (2003).
4. N. Mori, H. Togo, *Synlett*, 880 (2004).
5. S. Tumkevicius, Z. Sarakauskaite, V. Masevicius, *Synthesis*, 1377 (2003).
6. S. Tumkevicius, V. Masevicius, *Synlett*, 2327 (2004).
7. S. Tumkevicius, A. Kaminskas, V. Bucinskaite, L. Labanauskas, *Heterocycl. Commun.*, **9**, 89 (2003).

С. Тумкявичюс, В. Навицкас, М. Даилде

Вильнюсский университет,
Вильнюс LT-03225, Литва
e-mail: sigitas.tumkevicius@chf.vu.lt

Поступило в редакцию 10.05.2005

ХГС. – 2005. – № 6. – С. 920.
