

# ИССЛЕДОВАНИЕ S-ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИОУРАЦИЛОВ МЕТОДОМ ЯМР $^1\text{H}$

Т.В. Фролова, Д.Г. Ким

Проанализированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  S-аллильных, -пропаргильных, -бутенильных производных 6-метил-, 6-метил-5-этил-, 6-трифторметил- и 6-амино-2-тиоурацилов.

Ключевые слова: спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , 2-алкенил- и 2-пропаргилтио-6-метил-, -6-метил-5-этил-, -6-трифторметил- и 6-амино-4(3H)-пиримидинонов.

## Введение

Метод ЯМР является одним из современных методов анализа строения вещества и открывает возможности более глубокого исследования структуры и внутримолекулярных процессов. Производные 2-тиоурацилов являются интересными объектами исследования благодаря проявляемой ими биологической активности [1–5], поэтому синтез и исследование новых представителей этого ряда является актуальной задачей. В продолжение работ по исследованию синтеза и спектральных характеристик соединений, содержащих фрагмент 2-тиоурацила, проведен анализ сигналов спектров протонного магнитного резонанса S-производных 2-тиоурацилов.

## Обсуждение результатов

Нами проанализированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  2-аллилтио-(1a–d), 2-металлилтио-(2a–d), 2-(2-бромаллил)тио-(3a–c), 2-(3-хлораллил)тио-(4a–c), 2-пренилтио-(5a–c), 2-пропаргилтио-(6a–c), 2-бутенилтио-(7a–c)-6-метил-(a), -6-метил-5-этил-(b), -6-трифторметил-(c) и -6-амино-4(3H)-пиримидинонов (d) (рис. 1).

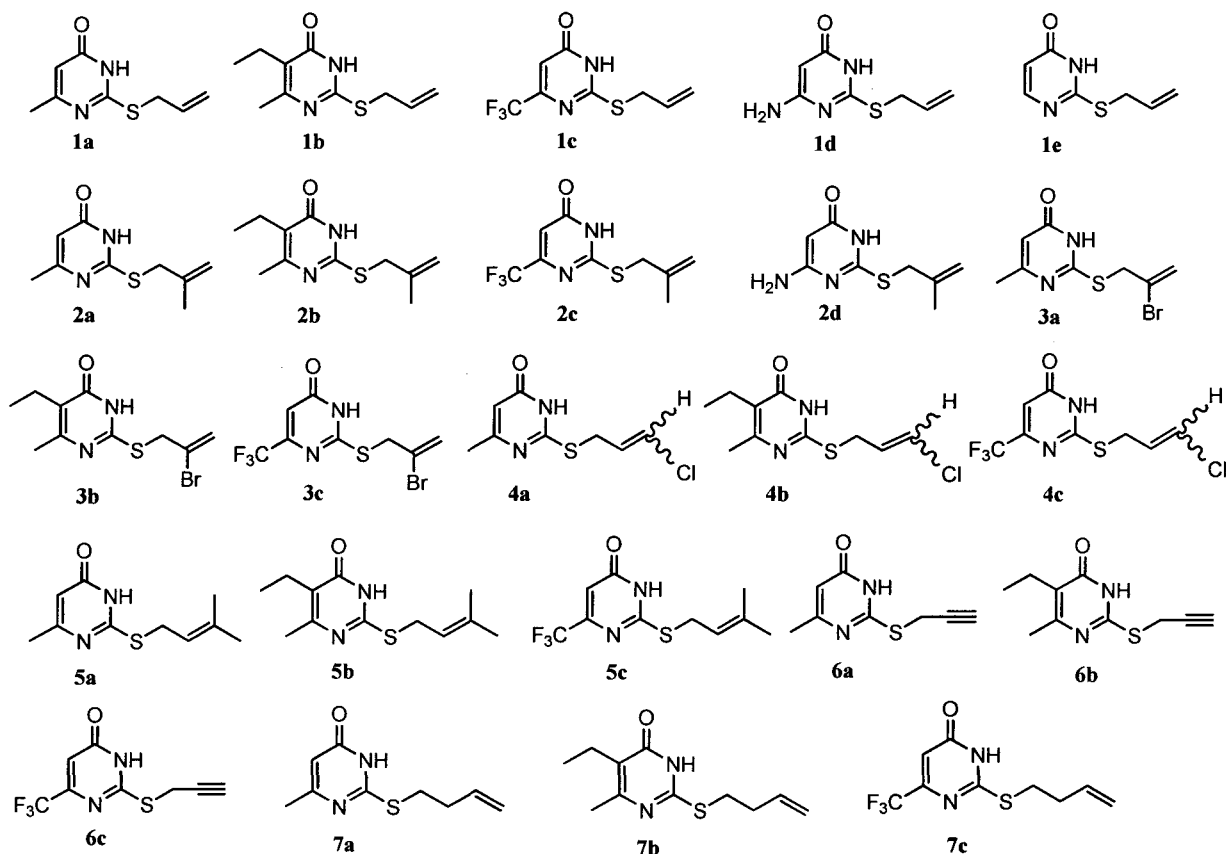


Рис. 1. Структуры анализируемых соединений

Полученные данные протонного магнитного резонанса сведены в таблицу. Частота спектрометра не оказывает существенного влияния на значения сдвигов сигналов. Более высокая частота прибора, как и следовало ожидать, позволяет фиксировать дальние взаимодействия. Так в соединениях **3a**, **5a**, **7a** сигналы протонов метильной группы пиримидинового кольца вместо синглета образуют дублет, протон пиримидинового кольца в соединениях **3a** и **7a** – образуют уширенный квартет, протоны метильной группы аллильного фрагмента в металлилсульфиде **2c** и протоны группы SCH<sub>2</sub> в соединениях **2c**, **3a** и **3c** вместо синглета – мультиплет.

Нами отмечено, что растворитель оказывает небольшое влияние на химсдвиги протонов. Так, сигналы 6-CH<sub>3</sub> группы в аллилсульфидах **1a** и **1b** и сигналы этильной группы в соединении **1b** смещаются в более сильное поле в ДМСО-*d*<sub>6</sub> по сравнению с CDCl<sub>3</sub> на 0,05–0,15 м.д. Такая же закономерность прослеживается для остальных производных 6-метил-5-этил-2-тиоурацила: в соединениях **3b**, **4b** и **5b**, спектры которых сняты в CDCl<sub>3</sub>, сигналы CH<sub>2</sub> этильной группы наблюдаются в области 2,51–2,52 м.д., а в соединениях **2b**, **6b** и **7b**, спектры которых сняты в ДМСО-*d*<sub>6</sub> – в области 2,36–2,38 м.д.

В спектре бутенилсульфида **7b** происходит наложение сигналов CH<sub>2</sub>-групп этильной группы кольца и –CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-группы, что приводит к образованию сложного мультиплета в области 2,48–2,51 м.д.

Результаты спектров ЯМР <sup>1</sup>H S-производных 2-тиоурацилов

Соединение	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д.	Растворитель / Рабочая частота
1	2	3
1a	2,28 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,85 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=6,96 Гц), 5,15–5,18 (1H, д, =CHH, <sup>3</sup> J <sub>cis</sub> =10,03 Гц), 5,30 и 5,35 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,02, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> =16,92 Гц), 5,92 (1H, м, =CH), 6,07 (1H, с, 5-H)	CDCl <sub>3</sub> / 400 МГц
	2,20 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,80 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=6,90 Гц), 5,12 (1H, д, =CHH, <sup>3</sup> J <sub>cis</sub> =10,01 Гц), 5,30 и 5,34 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,36, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> =16,97 Гц), 5,91 (1H, м, =CH), 6,07 (1H, с, 5-H)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 400 МГц
1b	1,09 (3H, т, CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,50 Гц), 2,29 (3H, с, CH <sub>3</sub> -6), 2,51 (2H, к, CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,50 Гц), 3,85 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=6,96 Гц), 5,13 и 5,16 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,20, <sup>3</sup> J <sub>cis</sub> =9,97 Гц), 5,29 и 5,33 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,20, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> =16,95 Гц), 5,93 (1H, м, =CH)	CDCl <sub>3</sub> / 400 МГц
	0,97 (3H, т, CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,44 Гц), 2,23 (3H, с, CH <sub>3</sub> -6), 2,36 (2H, к, CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,40 Гц), 3,78 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=6,92 Гц), 5,11 и 5,13 (1H, д, =CHH, <sup>3</sup> J <sub>cis</sub> =10,00 Гц), 5,28 и 5,33 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,58, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> =16,97 Гц), 5,90 (1H, м, =CH)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 400 МГц
1c	3,89 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,08 Гц), 5,20 и 5,22 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,15, <sup>3</sup> J <sub>cis</sub> =9,99 Гц), 5,35 и 5,39 (1H, дд, =CHH, <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> =1,15, <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> =16,92 Гц), 5,92 (1H, м, =CH), 6,56 (1H, с, Н-5)	CDCl <sub>3</sub> / 400 МГц
1d	3,65 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=6,58 Гц), 4,95 (1H, с, 5-H), 5,20 и 5,41 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 5,90 (1H, м, =CH), 6,52 (2H, с, NH <sub>2</sub> ), 11,42 (1H, уш. с, NH)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 80 МГц
1e	3,86 (2H, д, SCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=6,6 Гц), 5,23 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 5,91 (1H, м, =CH), 6,10 (1H, д, Н-5, <sup>2</sup> J=6,6 Гц), 7,86 (1H, д, Н-6, <sup>2</sup> J=6,6 Гц)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 100 МГц
2a	1,78 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2,26 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ), 3,87 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ), 4,89 (1H, м, =CHH), 5,06 (1H, с, =CHH), 6,21 (1H, с, Н-5)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 400 МГц
2b	0,98 (3H, т, CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,44 Гц), 1,77 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2,26 (3H, с, CH <sub>3</sub> -6), 2,38 (2H, к, CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J=7,44 Гц), 3,84 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ), 4,87 (1H, м, =CHH), 5,05 (1H, с, =CHH)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 400 МГц
2c	1,84 (3H, м, CH <sub>3</sub> ), 3,91 (2H, м, SCH <sub>2</sub> ), 4,94 (1H, м, =CHH), 5,09 (1H, с, =CHH), 6,57 (1H, с, Н-5), 12,86 (1H, с, NH)	CDCl <sub>3</sub> / 400 МГц
2d	1,83 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,78 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ), 4,85 (1H, с, =CH), 4,91 (1H, с, =CH), 5,05 (1H, с, 5-H), 6,20 (1H, с, NH <sub>2</sub> ), 11,34 (1H, уш. с, NH)	ДМСО- <i>d</i> <sub>6</sub> / 300 МГц

Окончание таблицы

1	2	3
3a	2,26 (3H, д, $\text{CH}_3$ -6, $^4J=0,66$ Гц), 4,24 (2H, м, $\text{SCH}_2$ ), 5,56 (1H, д, $=\text{CH}$ , $^2J=1,92$ Гц), 5,98 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,09 (1H, м, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
	2,19 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 4,24 (2H, с, $\text{SCH}_2$ ), 5,58 (1H, д, $=\text{CH}$ , $^2J=1,97$ Гц), 6,02 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,07 (1H, с, H-5)	$\text{DMCO-}d_6$ / 400 МГц
3b	1,10 (3H, т, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,50$ Гц), 2,29 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 2,52 (2H, к, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,48$ Гц), 4,22 (2H, с, $\text{SCH}_2$ ), 5,56 (1H, д, $=\text{CH}$ , $^2J=1,85$ ), 5,99 (1H, м, $=\text{CH}$ )	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
3c	4,26 (2H, м, $\text{SCH}_2$ ), 5,59 (1H, д, $=\text{CH}$ , $^2J=2,02$ Гц), 6,01 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,59 (1H, с, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
4a	<i>цис</i> -изомер 2,30 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 4,01 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,45$ Гц), 6,04 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,10 (1H, с, H-5), 6,20 (1H, д, $=\text{CHCl}$ , $^3J=7,23$ Гц); <i>транс</i> -изомер 2,30 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 3,85 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,71$ Гц), 6,04 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,10 (1H, с, H-5), 6,30 (1H, д, $=\text{CHCl}$ , $^3J=12,80$ Гц)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
4b	<i>цис</i> -изомер 1,10 (3H, т, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,50$ Гц), 2,33 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 2,52 (2H, к, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,61$ Гц), 3,99 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,40$ Гц), 6,04 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,19 (1H, д, $=\text{CHCl}$ , $^3J=7,05$ Гц); <i>транс</i> -изомер 1,10 (3H, т, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,50$ Гц), 2,33 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 2,52 (2H, к, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,61$ Гц), 3,84 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,70$ Гц), 6,04 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,33 (1H, д, $=\text{CHCl}$ , $^3J=13,24$ Гц)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
4c	<i>цис</i> -изомер 4,03 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,46$ Гц), 6,08 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,26 (1H, д, $=\text{CHCl}$ , $^3J=7,06$ Гц), 6,57 (1H, с, H-5); <i>транс</i> -изомер 3,88 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,86$ Гц), 5,99 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,37 (1H, д, $=\text{CHCl}$ , $^3J=13,19$ Гц), 6,57 (1H, 2с, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
5a	1,72 (6H, с, две $\text{CH}_3$ ), 2,26 (3H, д, $\text{CH}_3$ -6, $^4J=0,70$ Гц), 3,85 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,92$ Гц), 5,31 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,04 (1H, м, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
5b	1,06 (3H, т, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,48$ Гц), 1,74 (6H, с, две $\text{CH}_3$ ), 2,29 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 2,51 (2H, к, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,47$ Гц), 3,82 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,87$ Гц), 5,31 (1H, м, $=\text{CH}$ )	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
5c	1,74 (6H, с, две $\text{CH}_3$ ), 3,88 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,84$ Гц), 5,31 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,53 (1H, с, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
6a [6]	2,11 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 3,19 (1H, т, $\text{CH}$ , $^4J=2,2$ Гц), 3,99 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=2,2$ Гц), 6,07 (1H, с, H-5), 12,49 (1H, с, NH)	$\text{DMCO-}d_6$ / 300 МГц
6b	0,98 (3H, т, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,43$ Гц), 2,22 (3H, с, $\text{CH}_3$ -6), 2,38 (2H, к, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=14,78$ Гц), 3,17 (1H, т, $\text{CH}$ , $^4J=2,60$ Гц), 3,96 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^3J=2,63$ Гц)	$\text{DMCO-}d_6$ / 400 МГц
6c	3,21 (1H, т, $\text{CH}$ , $^4J=2,61$ Гц), 3,99 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $^4J=2,62$ Гц), 6,68 (1H, с, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
7a	2,27 (3H, д, $\text{CH}_3$ , $^4J=0,77$ Гц), 2,48 (2H, м, $\text{CH}_2$ ), 3,26 (2H, т, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,30$ Гц), 5,14 (2H, м, $=\text{CH}_2$ ), 5,84 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,05 (1H, м, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц
7b	0,96 (3H, т, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ , $^3J=7,44$ Гц), 2,19 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2,32-2,42 (4H, м, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2$ ), 3,15 (2H, т, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,19$ Гц), 5,12 (2H, м, $=\text{CH}_2$ ), 5,83 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 12,32 (1H, уш. с, $\text{NH}_2$ )	$\text{DMCO-}d_6$ / 400 МГц
7c	2,51 (2H, м, $\text{CH}_2$ ), 3,31 (2H, т, $\text{SCH}_2$ , $^3J=7,23$ Гц), 5,16 (2H, м, $=\text{CH}_2$ ), 5,81 (1H, м, $=\text{CH}$ ), 6,55 (1H, с, H-5)	$\text{CDCl}_3$ / 400 МГц

Сигнал протона 5-H в случае незамещенного аллилсульфида **1e** образует дублет при 6,10 м.д., наличие соседней метильной группы 6- $\text{CH}_3$  в аллилсульфиде **1a** не оказывает существенного влияния на сдвиг сигнала протона 5-H, который образует синглет при 6,07 м.д. Наличие электронодонорной амино-группы в соединении **1d** смещает сигнал протона 5-H в более сильное поле на

1,15 м.д., а наличие электроакцепторной трифторметильной группы в соединении **1с** – в более слабое поле на 0,46 м.д. Такая же закономерность прослеживается для остальных производных 6-трифторметил-2-тиоурацила (**2с–7с**), в спектрах которых смещение сигнала ароматического протона в 5-Н составляет 0,50 м.д. в слабое поле по сравнению с производными 6-метил-2-тиоурацилов (**а**).

Соединения **4а–с** представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Поэтому в спектре ПМР сигналы групп находятся в виде двойного набора (рис. 2). Известно, что константа спин-спинового взаимодействия *цис*-изомера меньше, чем *транс*-изомера [7, 8], что позволило точно идентифицировать сигналы изомеров. Следует отметить, что сигнал группы SCH<sub>2</sub> *транс*-изомера находится в более сильном поле (3,84–3,88 м.д.) с константой 7,70–7,86 Гц, чем сигнал *цис*-изомера (3,99–4,03) с константой 7,40–7,46 Гц.

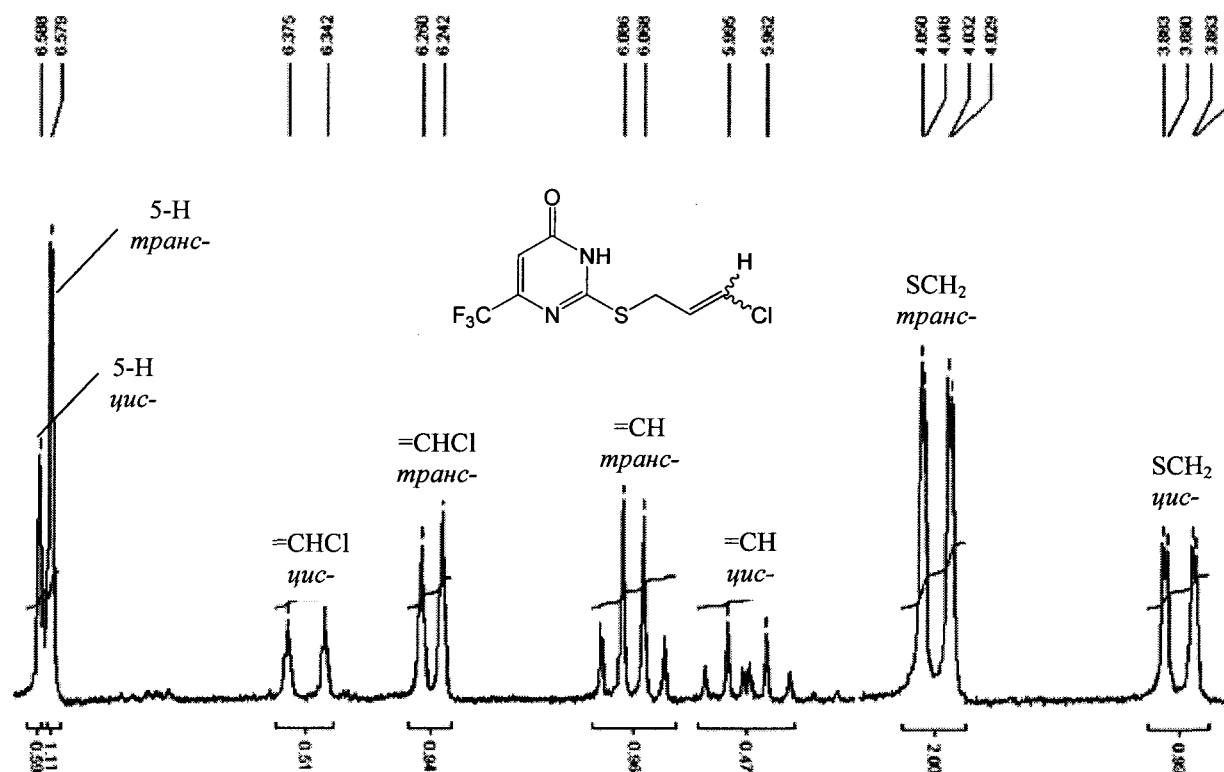


Рис. 2. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н соединения **4с**

Сигналы группы SCH<sub>2</sub> аллилсульфидов (**1а–е**) наблюдаются в области 3,65–3,89 м.д. В зависимости от окружения группа SCH<sub>2</sub> образуют синглет (**2а–д**, **3а–с**), дублет (**1а–д**, **4а–с**, **5а–с**, **6а–с**) или триплет (**7а–с**). Наличие электроотрицательного атома, например, брома в соединениях **3а–с** или хлора в соединениях **4а–с**, смещает сигнал SCH<sub>2</sub> группы в более слабое поле 4,01–4,26 м.д., а наличие соседней группы –CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> в бутенилсульфидах (**7а–с**), наоборот, смещает сигнал в более сильное поле и сигнал находится в области 3,15–3,31 м.д. Наличие электронодонорной метильной группы в аллильном фрагменте металлилсульфидов (**2а–д**) не приводит к заметному смещению (0,01–0,03 м.д.) сигнала SCH<sub>2</sub>.

Сигналы геминальных протонов винильной группы в аллилсульфидах **1а–е** дают дублеты дублетов в области 5,13–5,22 и 5,29–5,39 м.д. Наличие метильной группы в аллильном фрагменте соединений **2а–д** смещает сигналы геминальных протонов в сильное поле, которые находятся в области 4,85–4,94 и 4,91–5,09 м.д. соответственно.

Соседство с метильной группой в аллильном фрагменте меняет мультиплетность геминальных протонов С=СН<sup>Х</sup>Н<sup>У</sup>, которым соответствует спиновая система ХУ, поэтому в спектре без дополнительных дальних взаимодействий должны наблюдаться два дублета одинаковой интенсивности. В спектрах соединений **2а–с** данные протоны образуют синглеты, в которых заметно расщепление на квинтет и дублет (рис. 3).

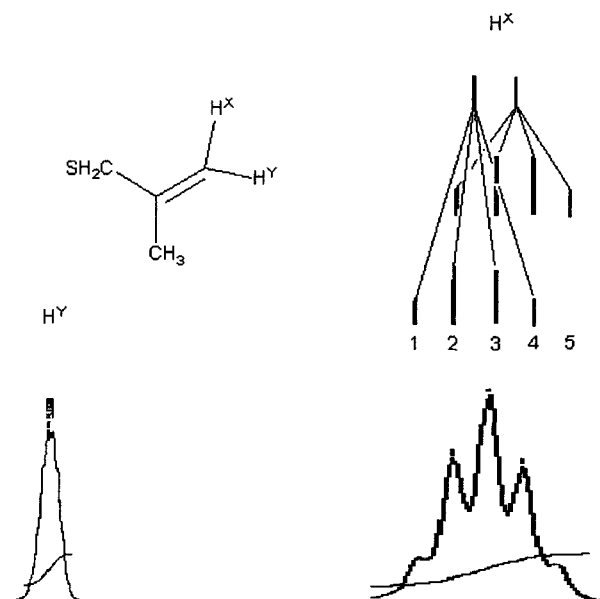


Рис. 3. Сигналы  $\text{CH}_2$ -протонов  
винильной группы соединений **2a–c**

На наш взгляд, это связано с тем, что один дублет от сигнала протона  $\text{H}^X$  взаимодействует только с протонами группы  $\text{CH}_3$ , расположенной в *транс*-положении. Аналогичная константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) протона  $\text{H}^X$  с протонами  $\text{SH}_2\text{C}$  в *цис*-положении  $^4(\text{SH}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}^X)$  очень маленькая, поэтому каждый сигнал дублета  $\text{H}^X$  расщеплён на кватреть с дальней константой КССВ  $^4(\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}^X)$ . Кватреть полностью симметричен, поскольку протоны метильной группы эквивалентны. По-видимому, в данном случае значение КССВ  $^4(\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}^X)$  близко к геминальной КССВ  $^2\text{J}(\text{H}^X\text{H}^Y)$ , поэтому наложение двух кватретов даёт 5 линий, что и наблюдается в спектре. Возможно, что из-за серы значение дальней КССВ  $^4(\text{SH}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}^Y)$  чуть меньше значения  $^2\text{J}(\text{H}^X\text{H}^Y)$  и поэтому дублет сигнала протона  $\text{H}^Y$  размыт. Можно предположить, что разница КССВ  $^4(\text{SH}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}^Y)$  и  $^2\text{J}(\text{H}^X\text{H}^Y)$  проявля-

ется на всех спектрах как небольшое расщепление центрального пика для протона  $\text{H}^Y$ .

Геминальные протоны бутенилсульфидов **7a–c** из-за взаимодействия с протонами бутенильного фрагмента образуют мультиплеты в области 5,12–5,16 и 5,81–5,84 м.д.

Наличие электроотрицательных атомов брома и хлора в аллильном фрагменте соединений **3a–c** и **4a–c** приводит к смещению сигналов протонов при двойной связи в более слабое поле, которые образуют дублет и мультиплет.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  аллилсульфидов **1a–e** протон  $=\text{CH}$  из-за дальних спин-спиновых взаимодействий с протонами двух соседних атомов углерода даёт мультиплет при 5,90–5,93 м.д. Наличие электронодонорных метильных групп в пренилсульфидах **5a–c** и соседних метиленовых групп в бутенилсульфидах **7a–c** смещает сигнал  $=\text{CH}$  в более сильное поле 5,31 и 5,81–5,84 м.д., а наличие электроноакцепторного хлора в хлораллилах **4a–c** – в слабое поле 6,04–6,08 м.д.

В пропаргилсульфидах **6a–c** протон при тройной связи в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  из-за дальних взаимодействий с протонами группы  $\text{SCH}_2$  образует триплет при 3,17–3,21 м.д.

Протоны метильной группы, которая не связана с пиримидиновым кольцом, в соединениях **2a–c** образуют синглет в области 1,77–1,84 м.д. Метильные группы аллильного фрагмента S-пренильных производных 2-тиоурацилов **5a–c** не образуют расщепленные сигналы за счет дальнего взаимодействия с протонами  $=\text{CH}$  группы, а дают шестипротонный синглет при 1,72–1,74 м.д.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов в  $\text{DMCO-d}_6$  и  $\text{CDCl}_3$  соединений **1a–c**, **2a–c**, **3a–c**, **4a–c**, **5a–c**, **6b**, **6c**, **7a–c** получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), соединения **2d** – на спектрометре Bruker AM-300 (300 МГц), соединения **1e** – на спектрометре Tesla (100 МГц), соединения **1d** – на приборе Tesla (80 МГц), внутренний стандарт TMS. Контроль за составом продуктов реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент: этилацетат – гексан (1:1). Проявляли хроматограммы УФ-светом или парами иода. Соединения **1d**, **2d** и **6a** получены по методу [6], соединение **1e** – по методу [10], соединения **1a–c**, **2a–c**, **3a–c**, **4a–c**, **5a–c** – по методу [11], соединения **7a–c** – по методу [12], соединение **6b** – по методу [13].

**2-Пропаргилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (6c).** К раствору 1 ммоль натриевой соли 6-трифторметил-2-тиоурацила в 5 мл диметилформамида (ДМФА) добавляют 1 ммоль бромистого пропаргила и перемешивают на магнитной мешалке 2 ч. Через 24 ч реакционную смесь обрабатывают 30 мл воды и отфильтровывают выпавший белый осадок, который перекристаллизовывают из октана. Выход 0,184 г (79 %), т.пл. 150 °С,  $R_f=0,65$ .

### Заключение

Проведен сравнительный анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ряда S-алкенильных и S-пропаргильных производных 6-метил-, 6-метил-5-этил-, 6-трифторметил- и 6-амино-4(3H)-пиримидинов, полученных в различных растворителях и на приборах различной рабочей частоты.

### Благодарности

Авторы благодарят д-ра хим.наук С.Н. Тандуру (г. Москва, ИОХ РАН) за консультацию при интерпретации спектров ЯМР.

### Литература

1. Solution-phase parallel synthesis of S-DABO analogues / A. Togninelli, C. Carmi, E. Petricci et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – № 47. – P. 65–67.
2. Ondi, L. Brominated 4-(trifluoromethyl)pyrimidines: A Convenient Access to Versatile Intermediates / L. Ondi, O. Lefebvre, M. Schlosser // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – P. 3714–3718.
3. Fathalla, O.A. Synthesis of new 2-thiouracil-5-sulphonamide derivatives with antibacterial and antifungal activity / O.A. Fathalla, S.M. Awad, M.S. Mohamed // *Arch. Pharm. Res.* – 2005. – Vol. 28. – № 11. – P. 1205–1212.
4. Palumbo, A. Thiouracil antithyroid drugs as a new class of neuronal nitric oxide synthase inhibitors / A. Palumbo, M. d'Ischia // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* – 2001. – № 282. – P. 793–797.
5. Рахимов, А.И. Особенности синтеза 2-алкил(арилалкил)тио-6-метилпиримидин-4(3H)-онов и 2-алкил(арилалкил)тио-4-алкил(арилалкил)окси-6-метилпиримидинов / А.И. Рахимов, Е.С. Титова // *Журн. орган. химии.* – 2007. – Вып. 43. – № 1. – С. 92–98.
6. Сливка, Н.Ю. Галогенциклизация замещенных 2-(алкенилтио)пиримидин-6-онов / Н.Ю. Сливка, Ю.И. Геваза, В.И. Станинец // *Химия гетероциклических соединений.* – 2004. – № 5. – С. 776–783.
7. Пентин, Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина. – М.: Мир, 2008. – 398 с.
8. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2009. – 439 с.
9. Журавлева, А.В. Исследование производных 3-меркапто-5H-1,2,4-триазино[5,6-b]индола методом ЯМР  $^1\text{H}$  / А.В. Журавлева, Д.Г. Ким // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2010. – Вып. 3. – № 11. – С. 16–19.
10. Ким, Д.Г. Иодциклизация 2-аллилтио-4(3H)-пиримидинов / Д.Г. Ким, В.И. Шмыгарев // *Химия гетероциклических соединений.* – 1995. – № 2. – С. 211–213.
11. Фролова, Т.В. Синтез и исследование S-аллильных производных 2-тиоурацилов / Т.В. Фролова, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2010. – Вып. 3. – № 11. – С. 9–15.
12. Исследование S-производных 2-тиоурацилов методом масс-спектрометрии / Т.В. Фролова, А.А. Анучин, Е.И. Бахтеева, Д.Г. Ким // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2010. – Вып. 4. – № 31. – С. 29–34.
13. Ким, Д.Г. Исследование 2-пропаргилтио-6-метил-5-этил-4-пиримидинона / Д.Г. Ким, Т.В. Тюрина // *Всероссийская конференция «Енамины в органическом синтезе»: тез. докл. IV Всерос. конф., посвященной 90-летию со дня рождения В.С. Шкляева, 22–26 октября 2007 г.* – Пермь. – С. 160–163.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК».

*Поступила в редакцию 31 января 2011 г.*

## STUDY OF 2-THIOURACILE S-DERIVATIVES BY MEANS OF NMR $^1\text{H}$ METHOD

NMR  $^1\text{H}$  spectra of S-allyl-, -propargyl-, -butenyl derivatives of 6-methyl, 6-methyl-5-ethyl-, 6-trifluoromethyl- and 6-amino-2-thiouraciles have been analyzed.

*Keywords: NMR  $^1\text{H}$  spectra, 2-alkenyl- and 2-propargylthio-6-methyl-, -6-methyl-5-ethyl-, 6-trifluoromethyl- and 6-amino-4(3H)-pyrimidinones.*

**Frolova Tatyana Vladimirovna** – Lecturer, Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Фролова Татьяна Владимировна** – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: chemitash@mail.ru

**Kim Dmitriy Gymnanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Ким Дмитрий Гымнанович** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim\_dg48@mail.ru