

РЕАКЦИЯ 6-МЕТИЛ-2,3-ТРИМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-4-ОНОВ С БРОМОМ**Хакимова Зухра Маллаевна**

канд. хим. наук, ст. преподаватель,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: azimjon-organik@mail.ru

Жумаев Нодирбек Озодович

магистрант,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: nodirbek@mail.ru

Жалилова Мухлиса Ольтибоевна

магистрант,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: muxlisa-jalilova@mail.ru

REACTION OF 6-METHYL-2,3-TRIMETHYLENE-3,4-DIHYDROPYRIMIDIN-4-ONES WITH BROMINE**Zuxra Khakhimova**

PhD, senior lecturer
of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Nodirbek Jumayev

Master Student
of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Muxlisa Jalilova

Master Student
of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты изучения осуществлен синтез 6-метил-2,3-три(тетра-, пента)метил-3,4-дигидропиримидин-4-онов с использованием реакции взаимодействия взаимодействием 6-метил-2,3-три- и –тетраметил-3,4-дигидропиримидин-4-онов с бромом с получением пербромидов с последующим превращением последних в гидробромиды и бромные комплексы. Строение полученных веществ установлено методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

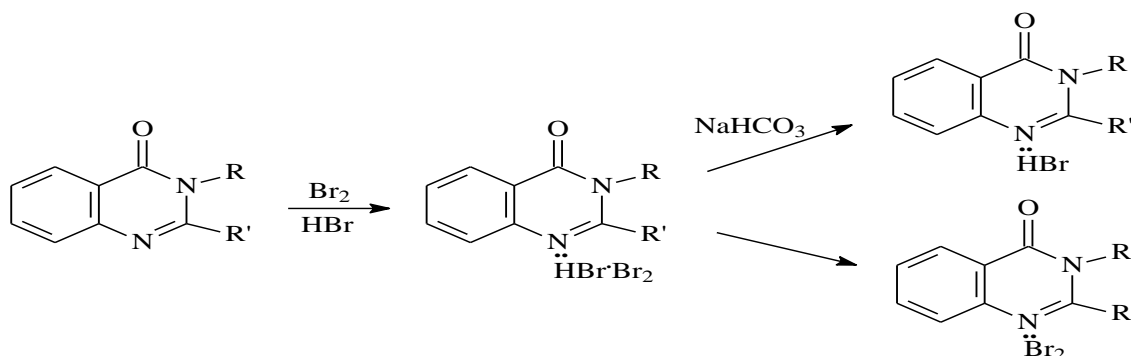
ABSTRACT

The article presents the results of the study at the first time there were synthesized 6-methyl-2,3-tri(tetra-, penta)methylene-3,4-dihydropyrimidine-4-ones, There were synthesised perbromides, hydro-bromides and bromocomplexes of 6-methyl-2,3-tri- and -tetramethylene-3,4-dihydropyrimidin-4-ones. The structure of the obtained materials are installed by means of IR- and NMR-spectroscopy.

Ключевые слова: 2,3-Три(тетра-, пента)метил-3,4-дигидропиримидин-хинозолин-4-оны, бромирование, ароматические альдегиды, высоко-эффективная тонкослойная хроматография.

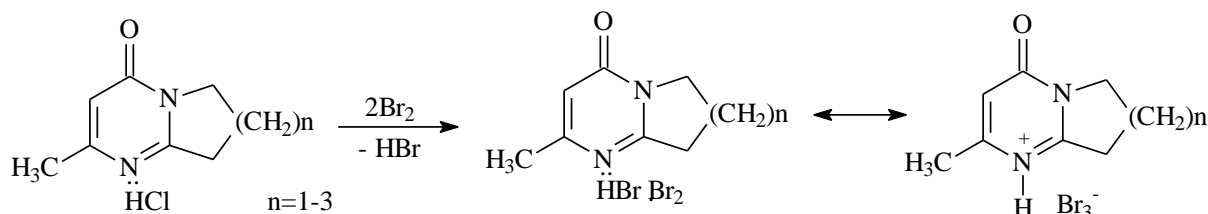
Keywords: 2,3-Tri(tetra-, penta)methylene-3,4-dihydropyrimidine-quinazolin-4-ones, bromination, aromatic aldehydes, High Performance Thin Layer Chromatography.

В научной литературе известны радикальные и ионные реакции бромирования 2-алкил и 2,3-диалкил, полиметиленахинолин-4-онов [1].



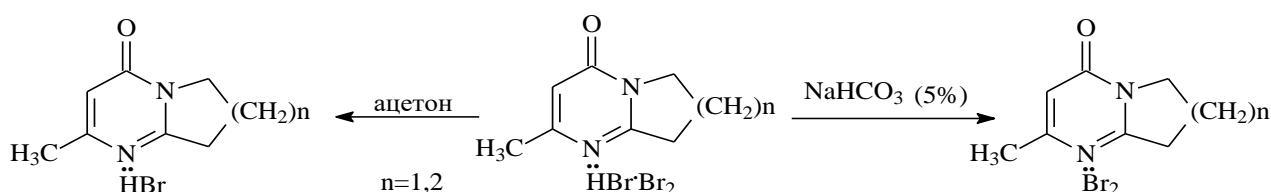
Однако данные относительно бромирования 6-метил-2,3-полиметилена-3,4-дигидропиримидин-4-онов отсутствуют, хотя здесь можно было ожидать его протекание в различных направлениях [2].

Взаимодействие гидрохлоридов 6-метил-2,3-три-, -тетраметилена-3,4-дигидропиримидин-4-онов с бромом проведено в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре. Оно идет легко с образованием пербромидов [3].



При обработке синтезированных пербромидов при комнатной температуре ацетоном образуются

соответствующие гидробромиды, в результате обработки 5%-ным раствором бикарбоната натрия, наблюдается образование бромных комплексов.



В ИК-спектре пербромидов 6-метил-2,3-триметилена-3,4-дигидропиримидин-4-она появляется полоса поглощения при 2620 см^{-1} , показывающая образование четвертичного атома азота. В гидробромиде данная полоса поглощения смещена в область 2500 см^{-1} , а в бромных комплексах интенсивность ее усиливается и наблюдается при 2730 см^{-1} . Эти данные доказывают структуры пербромидов,

гидробромидов и бромных комплексов. Низкая интенсивность полосы поглощения, характерная для четвертичных связей, обусловлена наличием $\text{H} \cdots \text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{Br}$ связей [4]. В случае гидробромидов и бромных комплексов четвертичная связь более устойчива, чему пербромидов (высшая перекрываемость), за счет чего интенсивность сигналов усиливается.

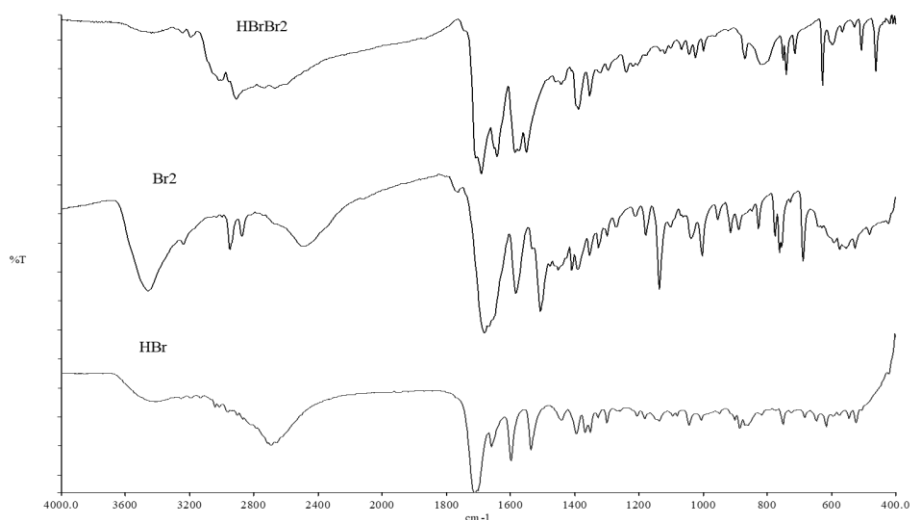
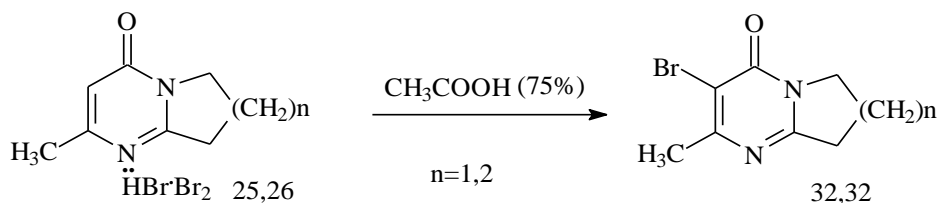


Рисунок 1. ИК-спектры поглощения двойных соединений на основе 2,3-три(тетра-, пента)метил-3,4-дигидропиримидин-хиназолин-4-оны

Известно, что донорно-акцепторная связь образуется в результате притягивания электронов из молекулы с большей электронной плотностью (в нашем случае неспаренная электронная пара атома азота) к свободной молекулярной орбитали (бром) другой молекулы, т.е. неспаренные электроны атомов азота и δ -свободные (разрыхляющей) орбитали молекулы брома образуют донорно-акцепторную связь, что обуславливает образование бромного комплекса.

Нагревание синтезированных пербромидов 6-метил-2,3-триметил-3,4-дигидропиримидин-4-

она при 90-95°C в растворе 75%-ной уксусной кислоты приводит к образованию 5-бром-6-метил-2,3-триметил-3,4-дигидропиримидин-4-она. Подобное соединение 5-бром-6-метил-2,3-тетра-метил-3,4-дигидропиримидин-4-он было получено при бромировании 6-метил-2,3-тетраметил-3,4-дигидропиримидин-4-она бромом в 70%-ной уксусной кислоте. Структура полученных соединений подтверждена данными хромато-масс-, а также ^1H ЯМР-спектрами.



В хромато-масс спектре 5-бром-6-метил-2,3-тетраметил-3,4-дигидро-пиримидин-4-она (32) имеются соответствующие пики молекулярных ионов с m/z 242/244(100%) и следующие фрагментные ионы: 227/229(M^+-15 , 55%), 207/(M^+-35 , 43%), 188/(M^+-53 , 13%), 164/(M^+-78 , 70%), 149/(M^+-93 , 13%), 134/(M^+-108 , 41%), подтверждающие наличие атома брома и образование 5-бром-6-метил-2,3-тетраметил-3,4-дигидропиримидин-4-она. В ^1H ЯМР-спектре отсутствует сигнал протона атома углерода C5 (в исходном веществе при 6,48 м.д., 1H, к, Ar-H, $J=7,6$ Гц.); имеются сигналы протонов метиленовых групп соответственно при 4,14 м.д. (2H, т., α -CH₂), $J=7,6$ Гц., 2,90 м.д. (2H, т. δ -CH₂), $J=7,6$ Гц. 3,41 м.д. (7H, м. β -CH₂, γ -CH₂, 6-CH₃). Эти данные однозначно подтверждают предложенную выше структуру.

Таким образом, в отличие от 2,3-три-, тетраметил-3,4-дигидро-хиназолин-4-онов бромирование их аналогов 6-метилпиримидин-4-онов идет в 5-ое

положение, а не по α -углеродному атому. Такое различие объясняется отсутствием бензольного кольца в соединениях[5].

При взаимодействии 6-метил-2,3-полиметил-3,4-дигидро-пиримидин-4-онов с молекулярным бромом, как и в случае хиназолин-4-онов, приводит к образованию пербромидов. Показано, что пербромиды, гидробромиды, бромные комплексы имеют характерные полосы поглощения.

Установлено, что при бромировании 2,3-тетраметил-3,4-дигидрохиназолин гидрохлорида в водном растворе с БСИ при соотношении реагентов 1:1 образуется 6-бром-2,3-тетраметил-3,4-дигидрохиназолин, при соотношении же реагентов 1:4-бром-4-гидрокси-2,3-тетраметил-3,4-дигидрохиназолин. В отличие от этого в случае 2,3-пентаметил-3,4-дигидрохиназолин гидрохлорида (1:1 и 1:4) была получена смесь 2,3-пента-метил-3,4-дигидрохиназолин-4-она и 6-бром-2,3-пентаметил-3,4-дигидрохиназолин-4-она.

Список литературы:

1. Мукаррамов Н.И., Окманов Р.Я., Утаева Ф.Р., Тургунов К.К., Ташходжаев Б., Хакимова З.М., Шахидоятов Х.М. Синтез и структура 6-бром-4-гидрокси-2,3-тетраметил-3,4-дигидрохиназолина и его смешенного кристалла с 4-гидрокси-2,3-тетраметил-3,4-дигидрохиназолином // Химия природ. соедин. –Ташкент, 2009. -№ 6. – С. 716-720.
2. Elyor Berdimurodov, AbduvaliKholikov, KhamdamAkbarov, Lei Guo, Inhibition properties of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolyimidazolidine-2-thione for use on carbon steel in an aggressive alkaline medium with chloride ions: Thermodynamic, electrochemical, surface and theoretical analyses // Journal of Molecular Liquids 327 (2021). - 114813.
3. Mukarramov N.I., Utaeva F.R., Khakimova Z.M., Khodjaniyazov Kh.U., Shakhidoyatov Kh.M. HPTLC analysis of natural and synthetic 2,3-disubstituted pyrimidines and pyrimidin-4-ones. // 8thInternational Symposium on the Chemistry of Natural Compounds.- Anadolu university, Eskisehir, Turkey, 2009. –P. 83.
4. Чориев А.У. Перегруппировка мета-метоксифенилхлорацетата в синтезе 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлорида и 2-гидрокси-4-метоксифенацил-хлорида // Universum: химия и биология № 12 (30) 2016. - С. 55-58.
5. Хакимова З.М, Мукаррамов Н.И, Ходжаниязов Х.У, Шахидоятов Х.М., Взаимодействие 6-метил-2,3-три-, -тетраметил-3,4-дигидропиримидин-4-онов с бромом // Актуальные проблемы химии природных соединений. Ташкент, 2010. - С. 231.