

УДК 547.469.2

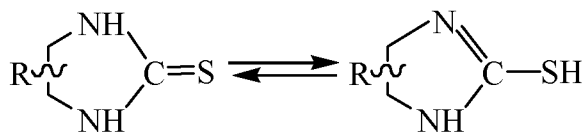
О. В. БАКБАРДИНА, А. М. ГАЗАЛИЕВ, Т. С. ЖИВОТОВА,  
С. Д. ФАЗЫЛОВ, Р. Т. НУРМАГАМБЕТОВА, М. Ж. ЖУРИНОВ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИДАЗОЛИДИН-2-ТИОНОВ С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Осуществлена реакция взаимодействия циклических тиомочевин с эфирами акриловой кислоты с образованием соответствующих эфиров (имидазол-2-тион) пропионовых кислот.

Интерес к тиомочевине и ее производным вызван их высокими фармакологическими свойствами. Среди них имеются препараты, обладающие инсектицидной [1], фунгицидной [2], гербицидной [3] и другими видами биологической активности.

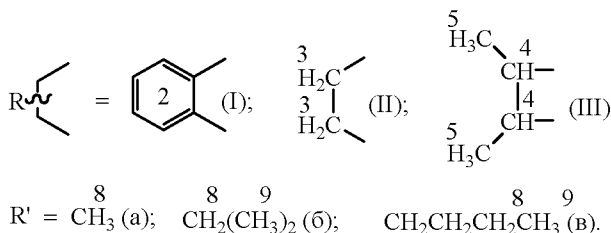
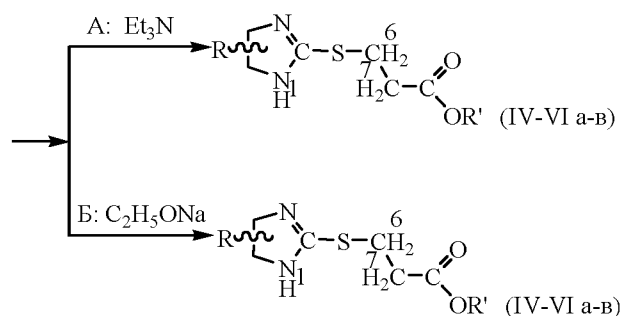
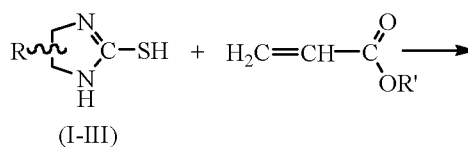
Как известно, основная структурная особенность циклических тиомочевин, являющихся аналогами имидазол-2-тионов, – наличие тиоуреидного фрагмента [4]. Можно предположить существование следующего таутомерного равновесия тиоуреидной группы в циклических тиомочевинах:



Таутомерное равновесие обычно наблюдается в растворах. Однако не исключено существование различных таутомерных форм и в кристаллическом состоянии. Полученные авторами [5] данные ИК-спектрального исследования циклических тиомочевин свидетельствуют о том, что в кристаллическом состоянии и в растворах молекулы циклических тиомочевин находятся преимущественно в тионной форме. В растворах, вероятнее всего, устанавливается таутомерное равновесие между тионной и тиольной формами.

Ранее [6] нами было описана реакция взаимодействия циклических тиомочевин с акриловой кислотой и ее амидами. В продолжение работ в данном направлении, а также в целях поиска и изучения новых потенциально биологически активных веществ нами было осуществлено взаимодействие циклических тиомочевин (I-III) с рядом эфиров акриловой кислоты. В качестве исходных объектов были использованы тиомочевины (I-III), полученные ранее из первичных диаминов и сероуглерода по известной методике

[5]. Реакцию проводили двумя способами: в спиртовой среде в присутствии триэтиламина в качестве акцептора галогеноводорода (способ А) и в присутствии этилата натрия (способ Б), при этом в соответствии с литературными данными [7] триэтиламин и этилат натрия с эфирами акриловой кислоты добавляли одновременно:



Алкильные группы в молекулах эфиров акриловой кислоты, обладающие положительным индуктивным эффектом, заметно уменьшают сопряжение между карбонильным атомом кислоты и двойной связью акрилата, в связи с чем скорость реакции взаимодействия циклических тиомочевин (I-III) с эфирами акриловой кислоты несколько снижается. Длина углеродной цепочки в эфирном радикале и замещенность атома уг-

Таблица 1. Выход, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений (IV-VI а-в)

№ соед.	Выход, %	Т.пл., °С	Rf*	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
IVa	48,7	156-157	0,67	55,98	5,12	11,84	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	55,93	5,08	11,86
IVб	48,9	176-177	0,78	44,62	6,35	14,87	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	44,68	6,38	14,89
IVв	62,5	134-135	0,62	50,07	7,45	12,99	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	50,00	7,41	12,96
Va	64,0	206-207	0,58	59,03	6,08	10,58	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	59,09	6,06	10,61
Vб	67,2	135-136	0,53	50,04	7,46	12,97	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	50,00	7,41	12,96
Vв	70,3	167-168	0,76	54,06	8,15	11,45	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	54,09	8,19	11,47
VIa	57,7	235-236	0,65	60,41	6,45	10,03	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	60,43	6,47	10,07
VIб	62,2	204-205	0,58	52,19	7,80	12,15	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	52,17	7,83	12,17
VIв	53,3	222-223	0,71	55,78	8,55	10,88	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	55,81	8,53	10,85

\*Элюент – пропанол-2: аммиак: вода = 7:2:1.

Таблица 2. Данные ПМР-спектров соединений (IV-VI а-в)

№соед.	ПМР спектр, δ, м.д., в ДМСО								
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
IVa	4,59 м	7,12 м	-	-	-	3,25д	1,71д	2,50с	-
IVб	4,58 м	7,15 м	-	-	-	3,12д	1,09д	3,42м	1,18м
IVв	4,60 м	7,10 м	-	-	-	3,15д	1,61д	1,35т	0,95к
Va	4,61 м	-	3,78 м	-	-	3,35д	1,25д	1,08с	-
Vб	4,62 м	-	3,70 м	-	-	3,30д	1,19д	3,52д	1,24т
Vв	4,60 м	-	3,72 м	-	-	3,40д	1,19д	1,10т	0,94д
VIa	4,65 м	-	-	2,70 м	1,20 д	3,40д	1,38д	1,18с	-
VIб	4,67 м	-	-	2,76 м	1,10 д	3,43д	1,21д	3,75д	1,30к
VIв	4,63 м	-	-	2,73 м	1,13 д	3,41д	1,29д	1,22т	0,97д

лерода, связанного непосредственно с кислородом, большого влияния на выход конечных эфиров не оказывают. Однако значительную роль для выхода целевых продуктов играет основность среды. Так, при проведении реакции в присутствии триэтиламина выход эфиров (IV-VI а-в) составляет от 22,8 до 53,4%, а в присутствии этилата натрия – от 48,7 до 70,3 % (табл. 1).

Увеличение выходов конечных продуктов (IV-VI а-в) примерно на 20,0 % по способу Б, на наш взгляд, свидетельствует о существенном влиянии основности среды на протекание процесса. Реакция взаимодействия циклических тиомочевин (I-III) с эфирами акриловой кислоты по способу Б происходит через стадию образования промежуточной натриевой соли имидазолидин-2-тиона. Связь S-Na более полярная, чем связь S-H в исходных циклических тиомочевинах и промежуточно образующейся триэтиламониевой соли (способ А). Поэтому диссоциация связи S-Na протекает легче, и количество тиолат-ионов, реагирующих с эфирами акриловой кислоты, увеличивается. В результате выходы конечных продуктов (IV-VI а-в) при использова-

нии способа Б возрастают по сравнению со способом А.

Синтезированные эфиры (имидазол-2-тион) пропионовых кислот (IV-VI а-в) представляют собой кристаллические вещества, растворимые во многих органических растворителях.

Выход, температура плавления и данные элементного анализа полученных соединений представлены в табл. 1.

Строение синтезированных соединений доказано данными ИК- и ПМР- спектроскопии. В ИК-спектрах соединений (IV-VI а-в) присутствуют полосы поглощения в области 1690–1640 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными колебаниями C=N-группы, также наблюдаются характерные полосы поглощения C(O)O- группы в области 1400–1320 см<sup>-1</sup>.

Данные ПМР-спектров соединений (IV-VI а-в) представлены в табл. 2.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений (IV-VI а-в) сняты на спектрометре AVATAR-320 в таблетках KBr, температуры плавления определяли на нагрева-

тельном столике Voetius. Анализ всех реакционных масс и контроль чистоты выделенных продуктов проверены методом ТСХ на пластинках Silufol UV – 254, элюент – пропанол-2: аммиак: вода = 7:2:1 .

**Синтез метилового эфира бензимидазолитиопроепионовой кислоты (IV а) (способ А).** К раствору 1,5 г (0,01 моль) *o*-фенилендиаминтиомочевинны (I) в 20 мл этилового спирта при перемешивании медленно добавляли спиртовую смесь триэтиламина 1,01 г (0,01 моль) и метилового эфира акриловой кислоты 0,86 г (0,01 моль). Реакционную смесь нагревали 3–4 ч при температуре 45–46 °С с обратным холодильником. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. После перекристаллизации из спирта получили 0,64 г (27,3%) соединения (IV а), т. пл. 156–157 °С.

**Синтез метилового эфира бензимидазолитиопроепионовой кислоты (IV а) (способ Б).** К раствору 0,23 (0,01 моль) металлического натрия в 25 мл этанола и 1,5 г (0,01 моль) *o*-фенилендиаминтиомочевинны (I) в 10 мл этилового спирта при перемешивании медленно добавляли метилового эфира акриловой кислоты 0,86 г (0,01 моль). По окончании прикапывания реакционную смесь нагревали в течение 4 часов при 45–46 °С. Затем реакционную смесь доводили до температуры кипения растворителя и кипятили до тех пор, пока реакционная среда не станет нейтральной. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Органический слой осушали в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция и подвер-

гали перегонке. После перекристаллизации из спирта получили 1,15 г (48,7%) соединения (IV а), т. пл. 156–157 °С.

Аналогично синтезировали соединения (IV–VI а-в).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мозолис В.В., Йокубайтте С.П. Синтез N-замещенных тиомочевин // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 2. С. 1310–1311.
2. Попова Е.Г., Крафт М.Я. // Журн. общ. хим. 1964. Т. 34. С. 2669.
3. Taylor H.M. Ам. пат. 3365360. 1968.
4. Гринблат Е.И., Постовский М.Я. Реакции с циклическими тиоамидами // Журн. общ. хим. 1961. Т. 31, № 2. С. 394–400.
5. Животова Т.С., Газалиев А.М., Айттаева З.К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2004. № 4. С. 31–33.
6. Бакбардина О.В., Газалиев А.М., Фазылов С.Д., Нурмагамбетова Р.Т. Реакции имидазолидин-2-тионов с различными винилсодержащими соединениями // Т р. Международ. научно-практ. конф. «Современные проблемы органического синтеза электрохимии и катализа». Караганда, 2006. С. 336–339.
7. Петров М.Л., Дехаен В.А., Абрамов М.А., Абрамова И.П., Андросов Д.А. 4-(2-Гидроксиарил)-1,3,4-тиадиазолы как источники 2-бензофурантиолатов // ЖОрХ. 2002. Т. 38, Вып. 10. С. 1563–1571.

#### Резюме

Сәйкес пропион қышқылдардың эфирлерін түзетін циклдық тиомочевиналардың акрилды қышқылдардың эфирлерімен әрекеттесу реакциялары жүргізілді.

Институт органического синтеза  
и углехимии РК,  
г. Караганда

Поступила 03.07.2006 г.