

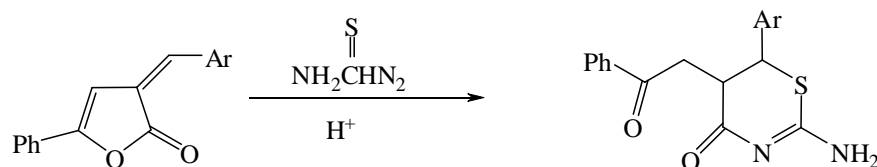
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-ФЕНИЛ-3-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С ТИОМОЧЕВИННОЙ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Бурухина О.В., Аниськова Т.В., Егорова А.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп.1, Институт химии

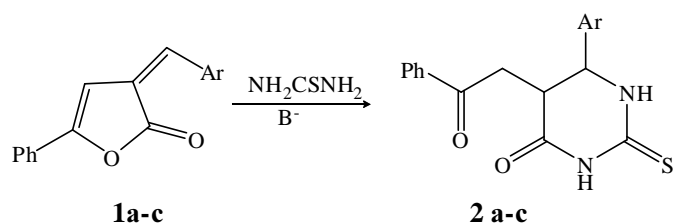
3-Арилметилензамещенные 5-R-3Н-фуран-2-оны, являются чрезвычайно интересными в химическом отношении соединениями, они и их производные обладают широким спектром биологической активности. С целью синтеза новых потенциально физиологически активных веществ актуальна структурная модификация их производных. Строение 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов предполагает возможность введения их в реакции с различными бинуклеофильными реагентами. Нами исследована реакция 3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с бинуклеофилом – тиомочевинной.

Ранее нами установлено, что взаимодействие 5-фенил-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с тиомочевинной приводит к образованию 2-амино-6-арил-5-(2-оксо-2-фенилэтил)-5,6,-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-онов [1].



С целью осуществления альтернативных направлений реакции, получения азотсодержащих гетероциклов, нами были изменены условия ее проведения.

Взаимодействие 5-фенил-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов **1a-c** с тиомочевинной при соотношении реагентов 1:1,5 при нагревании в течение 5 часов в изопропиловом спирте с каталитическими количествами MeONa привело к выделению продукта, который по данным элементного анализа и спектральным характеристикам соответствует образованию 5-(2-оксо-2-фенилэтил)-6-арил-2-тиоксотетрагидропиримидин-4(1H)-онов (**2a-c**).

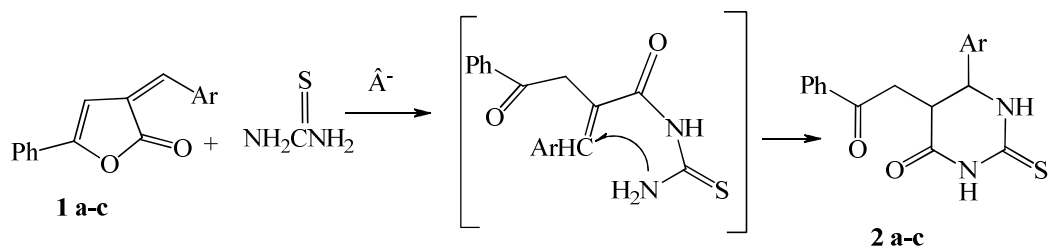


1a, 2a Ar=Ph; **1b, 2b** Ar= 4-MeO-C₆H₄; **1c, 2c** Ar=2-Cl-C₆H₄.

Соединения **2a-c** выделены с выходом до 76%.

В ИК-спектре соединений **2a-c** отмечены полосы поглощения карбонильных групп в области 1703-1701 см⁻¹, «Амид I» в области 1653-1641 см⁻¹, «Амид II» в области 1568-1558 см⁻¹, две узкие полосы вторичных аминогрупп в области 3376-3299 см⁻¹, колебания ароматических колец в области 1601-1597 см⁻¹. В ЯМР¹H спектре соединения **2a-c** отмечены сигналы протонов NH группы в области 1,24-1,56 м.д. и 4,18-4,52 м.д., дублет протона третичного атома углерода при 4,82-5,27 м.д., мультиплет протона третичного атома углерода при 2,95-3,35 м.д., два двойных дублета протонов при вторичного атоме углерода в области 3,25-3,78 м.д. и 1,87-2,90 м.д., серия сигналов ароматических протонов

в слабом поле при 6,84-8,01 м.д., синглет протонов метокси-группы при 3,78 для соединения **2b**.



В условиях основного катализа наиболее вероятна первоначальная нуклеофильная атака атома азота аминогруппы тиомочевины по атому углерода карбонильной группы, обладающего наибольшим дефицитом электронной плотности, что приводит к раскрытию лактонного цикла образованием интермедиата, который стабилизируется циклизацией через атом азота второй аминогруппы тиомочевины с образованием устойчивого шестичленного цикла **2a-c**.

Таким образом, условия основного катализа при взаимодействии 5-фенил-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с тиомочевинной позволяют изменить направление процесса, способствуют образованию 5-(2-оксо-2-фенилэтил)-6-арил-2-тиоксотетрагидропиримидин-4(1Н)-онов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК - спектры записаны на приборе ИК фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках KBr, спектральный диапазон – 400-4000 см⁻¹. Спектры ЯМР¹H получены на спектрометре Varian-400, при 20-25⁰С в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. Рабочая частота 400 МГц.

5-(2-Оксо-2-фенилэтил)-6-арил-2-тиоксотетрагидропиримидин-4(1Н)-онов (2a-c).

Смесь 0.0012 моль 5-Ph-3-арилметилен-3Н-пиррол-2-она (1a-c) и 0.0018 моль тиомочевины кипятят в изопропиловом спирте в течение 5 часов, с каталитическим количеством метилата натрия, выливают в холодную воду, нейтрализуют раствором соляной кислоты. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из этилового спирта.

2a: Выход: 73 %, T_{пл} °С 169-171°С. Найдено: С, 66.82; Н, 4.95; N, 9.12; S, 9.63 C₁₈H₁₆N₂O₂S. Вычислено С, 66.64; Н, 4.97; N, 8.64; S, 9.88. ЯМР¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 3,40; 3,78(д.д, 1H, CH₂); 2,77; 2,31(д.д, 1H, CH₂); 4,82 (д, 1H, CH); 3,27-3,35 (м, 1H, CH); 1,56 (с, 1H, NH); 4,52 (с, 1H, NH); 6,92-7,89 (м, 10, Ar).

2b: Выход: 72 %, T_{пл} °С 152-154°С. Найдено: С, 64.02; Н, 4.78; N, 7.82; S, 9.22 C₁₉H₁₈N₂O₃S. Вычислено С, 64.39; Н, 5.12; N, 7.90; S, 9.05. ЯМР¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 3,25; 3,67(д.д, 1H, CH₂); 2,55; 1,87(д.д, 1H, CH₂); 5,27 (д, 1H, CH); 2,95-3,04 (м, 1H, CH); 1,24 (с, 1H, NH); 4,18 (с, 1H, NH); 6,84-8,01 (м, 9, Ar); 3,78 (3H,с, CH₃).

2c: Выход: 76 %, T_{пл} °С 160-162°С. Найдено: С, 59.85; Н, 4.42; N, 8.21; S, 9.07 C₁₈H₁₅ClN₂O₂S. Вычислено С, 60.26; Н, 4.21; N, 7.81; S, 8.94. ЯМР¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 53,31; 3,39(д.д, 1H, CH₂); 2,82; 2,90(д.д, 1H, CH₂); 5,13 (д, 1H, CH); 3,12-3,21 (м, 1H, CH); 1,44 (с, 1H, NH); 4,32 (с, 1H, NH); 6,96-8,00 (м, 9, Ar).

Литература

1. Бурухина О.В., Наследскова Е.А., Егорова А.Ю. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов VIII Всерос. конф. молодых ученых с межд. участ.-Саратов: изд-во «КУБиК», 2011.-с.51-52.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 10-03-00640- а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-2054.2011.3.