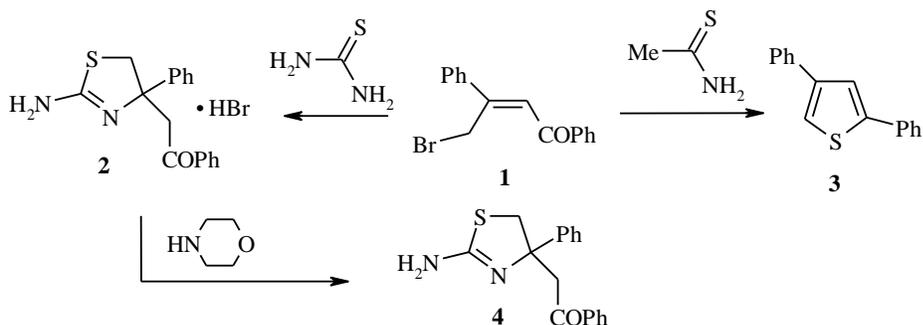


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ γ -БРОМДИПНОНА С ТИОКАРБАМИДАМИ

Ключевые слова: 2-(2-амино-4-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-тиазол-4-ил)-1-фенил-1-этанон, γ -бромдипнон, 2,4-дифенилтиофен.

Одним из традиционных методов синтеза производных тиазола является реакция α -галогенкарбонильных соединений с тиокарбамидами [1]. К подобному результату приводит также использование в этой реакции винилогов α -галогенкарбонильных соединений [2, 3]. Нами показано [4], что при взаимодействии 1,3-дифенил-4-бром-2-бутен-1-она (γ -бромдипнона) (**1**) с α -аминоазидами образуются продукты нуклеофильного замещения по положению 4 и присоединения по Михаэлю по положению 3 системы дипнона – конденсированные имидазолы. Ныне мы установили, что по такой же схеме протекает реакция **1** с тиомочевинной при нагревании смеси исходных реагентов в спирте и приводит к гидробромиду 2-(2-амино-4-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-тиазол-4-ил)-1-фенил-1-этанона (**2**). Взаимодействие же γ -бромдипнона **1** с тиоацетамидом в тех же условиях приводит к образованию 2,4-дифенилтиофена (**3**) с высоким выходом. В виде свободного основания 2-(2-амино-4-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-тиазол-4-ил)-1-фенил-1-этанон (**4**) получен при взаимодействии соли **2** с морфолином.



Особенностью спектров ЯМР ^1H тиазолов **2** и **4** является наличие сигналов двух метиленовых групп с расщеплением, характерным для АВ-спиновых систем, – картины, наблюдавшейся ранее [4] для продуктов 3,4-би-нуклеофильного замещения γ -бромдипнона. Строение соединения **4** также подтверждается наличием сильнополюсных сдвигов сигналов протонов в его спектре ЯМР ^1H , наиболее существенных для алифатической части (в сравнении со спектром соли **2**).

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Mercury 400 (Varian) (400 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС.

Гидробромид 2-(2-амино-4-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-тиазол-4-ил)-1-фенил-1-этанона (2). Смесь 1 г (3.32 ммоль) γ -бромдипнона и 0.25 г (3.32 ммоль) тиомочевинны в 50 мл этанола кипятят в течение 40 мин. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из АсОН. Выход 0.65 г (52%). Т. пл. 194–196 °С (из АсОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.95 (2H, уш. с, NH_2); 7.95 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2',6''); 7.61 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4''); 7.49 (4H, м, H-2',6',3',5''); 7.35 (2H, т, $^3J = 8.0$, H-3',5''); 7.26 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4''), 4.10 (1H, д, $^2J = 11.6$, H_A -5); 3.65 (1H, д, $^2J = 11.6$, H_B -5); 4.60 (1H, д, $^2J = 18.0$, 4- CH_AH_B); 3.80 (1H, д, $^2J = 18.0$, 4- CH_BH_A). Найдено, %: Br 21.24; N 7.46; S 13.49. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: Br 21.18; N 7.42; S 13.50.

2,4-Дифенилтиофен (3). По описанной выше методике синтеза продукта **2**, используя вместо тиомочевинны 0.25 г (3.32 ммоль) тиоацетамида, получают продукт **3**. Выход 0.49 г (62%). Т. пл. 122–123 °С (из EtOH) (т. пл. 123.5–124.5 °С [5]).

2-(2-Амино-4-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-тиазол-4-ил)-1-фенил-1-этанон (4). К суспензии 0.5 г (1.33 ммоль) соли **2** в 5 мл 2-пропанола прибавляют 2 мл морфолина и нагревают до полного растворения соли. Растворитель и избыток морфолина упаривают, к остатку прибавляют 50 мл воды. Твердое вещество отфильтровывают, перекристаллизовывают из 2-пропанола. Выход 0.27 г (68%). Т. пл. 152–154 °С (из *i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.77 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2',6''); 7.50 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4''); 7.46 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2',6''); 7.38 (2H, т, $^3J = 8.0$, H-3',5''); 7.23 (2H, т, $^3J = 8.0$, H-3',5''); 7.13 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4''); 6.42 (2H, уш. с, NH_2), 3.98 (1H, д, $^2J = 10.8$, H_A -5); 3.61 (1H, д, $^2J = 14.4$, 4- CH_AH_B); 3.45 (1H, д, $^2J = 10.8$, H_B -5); 3.41 (1H, д, $^2J = 14.4$, 4- CH_BH_A). Найдено, %: N 9.43; S 10.85. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: N 9.45; S 10.82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, J. V. Metzger (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979, **34**, Part I.

2. J. Svetlik, F. Turecek, I. Goljer, *J. Org. Chem.*, **55**, 4740 (1990).
3. M. M. Campbell, US Pat. 4582907; *Chem. Abstr.*, **105**, 78924 (1986).
4. V. Kovtunenکو, L. Potikha, A. Turov, *Synth. Commun.*, **34**, 3609 (2004).
5. H. Saikachi, T. Hisano, *Yakugaku Zasshi*, **81**, 59 (1961); *Chem. Abstr.*, **55**, 76103 (1961).

Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко

Национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев 01033, Украина
e-mail: potikha_l@mail.ru

Поступило 01.12.2006

ХГС. – 2007. – № 4. – С. 625
