

РЕАКЦИИ РЕЦИКЛИЗАЦИИ АРИЛМАЛЕИМИДОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГУАНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

Б. В. Сафонов, Х. С. Шихалиев, Ю. А. Ковыгин

Воронежский государственный университет

Изучено взаимодействие арилмалеимидов с гуанилтиомочевинной, приводящее к образованию тиазолинонгуанидинов.

ВВЕДЕНИЕ

Использование гуанилтиомочевинной в качестве N,N или N,S-бинуклеофилов широко описано в литературе [1]. На основе гуанилтиомочевинной возможно получение различных классов гетероциклических соединений, в зависимости от того, какой из фрагментов N,N или N,S участвует в реакциях. В связи с этим актуально изучение взаимодействия гуанилтиомочевинной с арилмалеимидами, приводящее, как оказалось, к замещенным тиазолинонгуанидинам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие гуанилтиомочевинной с арилмалеимидами может осуществляться по двум направлениям (рис. 1) с образованием пяти- и шестичленных гетероциклов. Однако наиболее вероятен путь А, где на первой стадии протекает присоединение по двойной связи малеимида наиболее нуклеофильного атома S с образованием интермедиата 2, второй стадией является гетероциклизация, приводящая к образованию тиазолинонгуанидинам 1(a-k). Альтернативные гуанилтиазины не образуются.

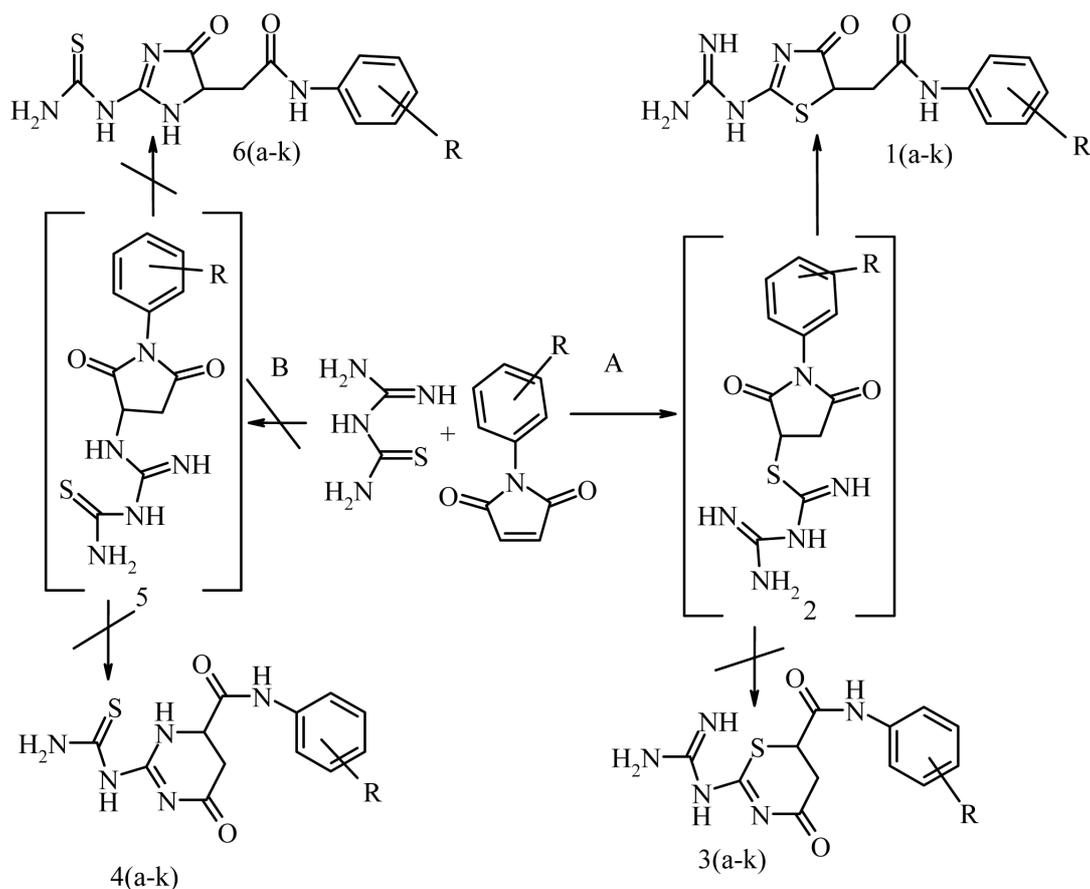


Рис. 1. Схема химических реакций R: 1a-4EtO; 1b-4-Me; 1c-4-Me-3-Cl; 1d-4-MeO; 1e-3,5-диMe; 1f-4-Cl; 1g-3-CF₃; 1h-2-Me-3-Cl; 1i-2-Me-5-NO₂; 1j-4-COOC₄H₉; 1k-3-Me

Характеристики тиазолинонгуанидинов 1a-k

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	$T_{пл}$, °C	M	Найдено/Вычислено, %		
					C	H	N
1a	$C_{14}H_{15}N_5O_3S$	58,5	203—205	335,39	$\frac{50,15}{50,13}$	$\frac{5,12}{5,12}$	$\frac{20,86}{20,89}$
1b	$C_{13}H_{15}N_5O_2S$	40	234—236	305,36	$\frac{50,15}{51,13}$	$\frac{4,98}{4,96}$	$\frac{22,90}{22,94}$
1c	$C_{13}H_{14}N_5O_2S$	40	207—209	339,81	$\frac{45,90}{45,95}$	$\frac{4,15}{4,16}$	$\frac{20,73}{20,75}$
1d	$C_{13}H_{15}N_5O_3S$	40	200—202	321,36	$\frac{48,56}{48,58}$	$\frac{4,70}{4,71}$	$\frac{21,78}{21,80}$
1e	$C_{14}H_{17}N_5O_2S$	28,5	206—208	319,39	$\frac{52,64}{52,64}$	$\frac{5,38}{5,38}$	$\frac{21,93}{21,93}$
1f	$C_{12}H_{12}ClN_5O_2S$	30	236—238	325,78	$\frac{44,24}{44,24}$	$\frac{3,72}{3,72}$	$\frac{21,50}{21,50}$
1g	$C_{13}H_{12}F_3N_5O_2S$	27	195—197	359,33	$\frac{43,43}{43,41}$	$\frac{3,35}{3,34}$	$\frac{19,45}{19,43}$
1h	$C_{13}H_{14}ClN_5O_4S$	34	239—241	339,81	$\frac{45,95}{45,95}$	$\frac{4,16}{4,16}$	$\frac{20,75}{20,75}$
1i	$C_{13}H_{14}N_6O_4S$	64	237—239	350,81	$\frac{44,55}{44,56}$	$\frac{4,02}{4,04}$	$\frac{23,87}{23,99}$
1j	$C_{17}H_{21}N_5O_4S$	40	201—203	391,45	$\frac{46,00}{46,02}$	$\frac{5,40}{5,42}$	$\frac{17,88}{17,89}$
1k	$C_{13}H_{15}N_5O_2S$	16,5	203—205	305,36	$\frac{51,10}{51,13}$	$\frac{4,96}{4,96}$	$\frac{22,92}{22,94}$

Путь В, с образованием интермедиата (5) по реакции Михаэля не реализуется, т.к. аминокруппы исходной гуанилтиомочевинной менее реакционноспособны по сравнению с атомом серы.

Взаимодействие гуанилтиомочевинной с арилмалеимидами кипячением реагентов в различных растворителях. При этом, лучшим растворителем является ацетон, т.к. выходы целевых продуктов при применении этого растворителя выше.

Строение полученных тиазолинонгуанидинов 1(a-k) подтверждено данными ПМР-спектроскопии и элементного анализа, их некоторые характеристики приведены в таблице 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в качестве элюента

использовали индивидуальные растворители или их смеси в различных соотношениях, проявители УФ излучение, пары йода.

Тиазолинонгуанидины (1a-k). В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 0,01 моль соответствующего арилмалеимида, 0,01 моль гуанилтиомочевинной и 20 мл ацетона. Смесь кипятили 3—9 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. При необходимости вещества перекристаллизовывали из смеси диоксан-ДМФА. Выходы составили 16,5—64%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.В. Зорина, Х.С. Шихалиев // Реакции рециклизации арилмалеимидов при взаимодействии с N,O-бинуклеофилами / Вестник ВГУ. — Воронеж. 2006. №1. С. 39—42.