

И. Б. Дзвинчук, Т. В. Макитрук, М. О. Лозинский

2-ФЕНАЦИЛБЕНЗОТИАЗОЛ В РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

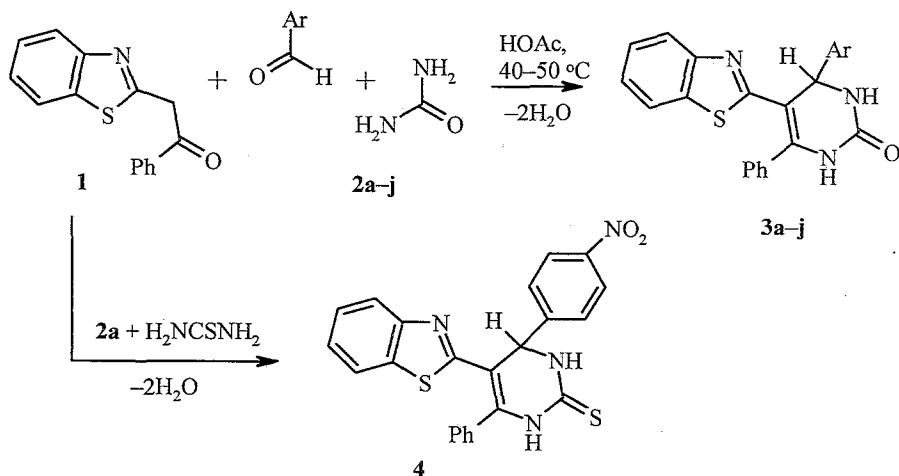
Циклоконденсацией 2-фенацилбензотиазола с ароматическими альдегидами и мочевиной или тиомочевиной по реакции Биджинелли получены ранее не известные 4-арил-5-(2-бензотиазолил)-2-оксо-6-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидины и их 2-тиоксоаналог. Разработана эффективная процедура проведения трехкомпонентной реакции при невысоких температурах. Проанализированы особенности строения синтезированных соединений на основе данных ИК и ЯМР ^1H спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: альдегиды, мочевина, пиримидины, тиомочевина, 2-фенацилбензотиазолы, реакция Биджинелли, циклоконденсация.

Трехкомпонентная циклоконденсация ацетоуксусного эфира с альдегидами и мочевиной (или тиомочевиной), открытая Биджинелли в 1893 г. [1], в настоящее время переживает новый этап развития. Продукты реакции — производные тетрагидропиримидинов — проявляют [2] разнообразную биологическую активность и представляют интерес в качестве модуляторов переноса ионов кальция через клеточную мембрану. Препаративные возможности реакции расширились за счет совершенствования процедуры и варьирования во всех трех компонентах. Так, в классическом исполнении процесс протекает при кипячении реагентов в этаноле с катализом соляной кислотой и нередко дает продукты с невысокими выходами [2]. Лучшие результаты получены в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [3], эфирата трехфтористого бора [4], полифосфорного эфира [5] или при микроволновом облучении [6]. В качестве метиленкарбонильного компонента, например, кроме разнообразных эфиров, амидов и нитрилов β -кетокрбионовых кислот [2, 7–10], а также фенилацетальдегида и ацетофенона [11], недавно начали использовать нитроацетон [12] и 2-ацетонилпиримидины [13], что позволило получать многофункциональные соединения пиримидина.

Нами впервые исследованы препаративные возможности в реакции Биджинелли 2-фенацилбензотиазола (1) и выявлены простые условия селективного превращения. В качестве альдегидного компонента испытаны бензальдегиды **2a–h**, содержащие электроноакцепторные или электронодонорные заместители в *n*-, *m*- или *o*-положениях, а также гетероароматические альдегиды **2i,j**, включающие гетероциклы π -электронодефицитной и электроноизбыточной природы.

Циклоконденсация соединений **1** и **2a–j** с мочевиной приводит к образованию ранее не известных 4-арил-5-(2-бензотиазолил)-2-оксо-6-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидинов **3a–j**. Взаимодействие соединения **1** с *n*-нитробензальдегидом и тиомочевиной дает соответствующее 2-тиоксопроизводное **4**.



2, 3 a Ar = 4-O₂NC₆H₄; b Ar = 3-O₂NC₆H₄; c Ar = 2-O₂NC₆H₄; d Ar = 4-ClC₆H₄;
 e Ar = 2-ClC₆H₄; f Ar = Ph; g Ar = 4-MeOC₆H₄; h Ar = 4-Me₂NC₆H₄; i Ar = 4-пиридил;
 j Ar = 2-тиенил

При проведении опытов в стандартных условиях реакции Биджинелли (кипячение в этаноле в присутствии соляной кислоты) были получены продукты, содержавшие примеси, от которых не удавалось избавиться даже многократной кристаллизацией. Варьируя условия реакции, мы разработали простую и эффективную процедуру. Циклоконденсация в уксусной кислоте при молярном соотношении реагентов 1:1.1:3 и температуре 40–50 °С дает выходы 72–97%. Продолжительность процесса 3–10 сут, причем с уменьшением электрофильности используемого альдегида она увеличивалась. Снижение доли мочевины в исходной реакционной смеси, а также проведение реакции при температуре выше 60 °С приводит к существенному снижению выхода продукта. Троекратный избыток динуклеофильного компонента, на наш взгляд, необходим для восполнения его потерь из-за побочных реакций (например, гидролитического разложения). Применение мягких условий процесса, вероятно, также препятствует протеканию нежелательных превращений. Тем самым обеспечивается полнота целевого расходования реагентов и упрощается операция выделения продуктов в индивидуальном состоянии.

Выделенные продукты представляют собой устойчивые высокоплавкие кристаллические вещества. Тиоксосоединению 4 присуща желтая окраска, нитропроизводным 3a–c – бледно-желтая, остальные соединения бесцветны. Некоторые физико-химические характеристики синтезированных пиримидинов приведены в табл. 1, параметры ИК и протонных спектров – в табл. 2. В ИК спектрах полученных соединений карбонильная группа проявляется в интервале 1690–1730 см⁻¹, а группы N–H дают две полосы поглощения в интервалах 3210–3220 и 3390–3450 см⁻¹. Для группы C=S соединения 4 найдено поглощение при 1540 и 1575 см⁻¹.

Характеристики соединений 3a–j и 4

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	Продолжи- тельность реакции, сут	Вы- ход, %
		С	Н	N			
3a	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	64.39	3.85	12.94	288–291	3	91
		64.47	3.76	13.08			
3b	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	64.31	3.81	12.97	257–258	4	97
		64.47	3.76	13.08			
3c	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	64.62	4.91	13.11	306–308	5	83
		64.47	3.76	13.08			
3d	C ₂₃ H ₁₆ ClN ₃ OS	66.25	3.78	10.15	281–282.5	7	82
		66.10	3.86	10.06			
3e	C ₂₃ H ₁₆ ClN ₃ OS	66.22	3.73	10.21	296–297	10	96
		66.10	3.86	10.06			
3f	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ OS	72.17	4.34	11.12	254–255.5	5	94
		72.04	4.47	10.96			
3g	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	69.59	4.72	10.22	247–248.5	7	77
		69.71	4.63	10.16			
3h	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ OS	70.57	5.31	13.25	275–276	10	78
		70.40	5.20	13.14			
3i	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ OS	68.88	4.15	14.43	314.5–316	3	77
		68.73	4.20	14.58			
3j	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ OS ₂	64.61	3.72	10.66	260–262	7	72
		64.76	3.88	10.79			
4	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂	62.28	3.85	12.77	287–288	3	95
		62.14	3.63	12.61			

* Из смеси вода–ДМФА, 1:2 (3g), 1:3 (3c, e, h, i), 1:4 (3a), 1:5 (3d), и вода–Ру, 1:2 (4), 1:4 (3b, f, j).

Более полную информацию о строении соединений дают спектры ЯМР ¹H. Дублет в интервале 5.78–6.51 м. д. соответствует вицинальному протону при атоме C₍₄₎ пиримидинового цикла и позволяет произвести соотношение сигналов протонов NH. Синглетный сигнал протона при N₍₁₎ соединений 3a–j проявляется в интервале 9.33–9.66 м. д., а протон при N₍₃₎ – в виде дублета или уширенного синглета (искажение дублета с малой КССВ) в области 7.84–8.23 м. д. Соответствующие протоны соединения 4 резонируют при 10.86 и 9.98 м. д. После добавления D₂O сигналы протонов, связанных с азотом, исчезают, а дублет протона при атоме C₍₄₎ пиримидинового цикла превращается в синглет. Протон при N₍₁₎ проявляется на 0.88–1.65 м. д. в более слабом поле, чем протон при N₍₃₎, что, по видимому, свидетельствует о переносе электронной плотности от атома N₍₁₎ по винильному фрагменту C₍₅₎=C₍₆₎ на электроноакцепторное бензотиазольное кольцо с образованием энергетически выгодной системы сопряжения. В ряду *m*- и *n*-фенилзамещенных соединений 3a, b, d, f–h положение сигналов протонов при атомах N₍₁₎, N₍₃₎ и C₍₄₎ изменяется закономерно – при переходе от электроноакцепторных заместителей Ar к электронодонорным химические сдвиги последовательно уменьшаются.

Спектральные характеристики соединений 3a-j и 4

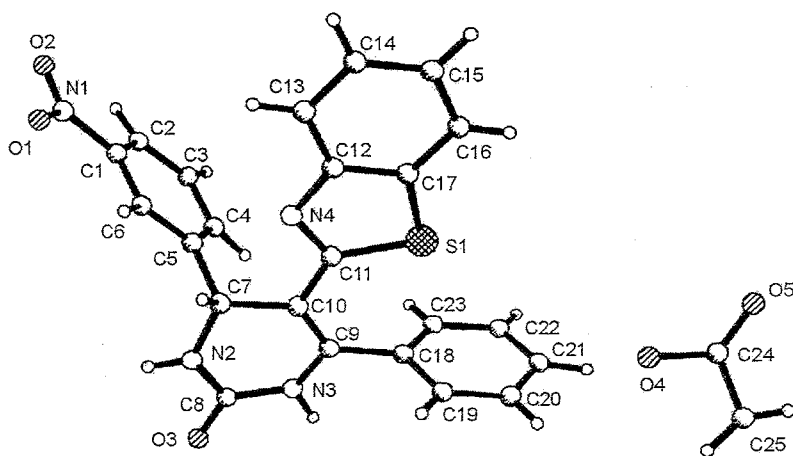
Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}		Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц)								
	C=X*	NH	NH ₍₁₎ , с	NH ₍₂₎ , уш. с или д	CH ₍₄₎ , д	CH ₍₆₎ -Ph, м	C ₍₅₎ -бензотиазолил				аром. протоны заместителя Ar, м
							CH ₍₄₎ , д	CH ₍₇₎ , д	CH ₍₆₎ , м	CH ₍₅₎ , м	
3a	1705	3210, 3420	9.66	8.23	6.04 (3.1)	7.54-7.65	7.77 (8.0)	7.72 (8.0)	7.34	7.22	7.83-8.29
3b	1700	3210, 3390	9.66	8.22	6.04 (3.0)	7.52-7.65	7.76 (8.6)	7.73 (8.6)	7.35	7.22	7.69-8.45
3c	1696	3210, 3430**	9.64	8.09	6.51 (3.0)	—***	—***	—***	7.32	7.16	7.45-7.95
3d	1690	3210, 3420	9.53	8.07	5.89 (2.8)	—***	7.75 (8.0)	7.71 (8.0)	7.34	7.21	7.43-7.61
3e	1690	3220, 3415**	9.53	7.88	6.29 (2.9)	7.58-7.69	—***	—***	7.36	7.18	7.26-7.59
3f	1700	3220, 3408**	9.46	8.03	5.92 (3.2)	7.54-7.62	7.75 (7.9)	7.69 (7.9)	7.35	7.20	7.24-7.51
3g	1690	3210, 3450	9.37	7.90	5.85 (3.4)	7.46-7.61	7.74 (8.2)	7.69 (8.2)	7.33	7.20	6.91-7.46* ⁴
3h	1690	3220, 3390**	9.33	7.84	5.78 (3.0)	7.46-7.61	7.74 (7.8)	7.69 (7.8)	7.32	7.20	6.69-7.34* ⁴
3i	1730	3220, 3395	9.57	8.14	5.93 (3.0)	7.47-7.63	7.77 (8.2)	7.71 (8.2)	7.34	7.22	7.50-8.60
3j	1710	3220, 3390**	9.60	8.15	6.16 (3.4)	7.45-7.63	7.80 (7.9)	7.72 (7.9)	7.36	7.22	6.98-7.40
4	1540, 1575	3220, 3395	10.86	9.98 (3.1)	6.09 (3.1)	7.53-7.66	7.80 (7.8)	7.75 (7.8)	7.37	7.25	7.78-8.30

* 3a-j X = O, 4 X = S.

** Высокочастотная полоса узкая и интенсивная.

*** Сигнал перекрывается мультиплетом протонов заместителя Ar.

*⁴ Другие сигналы соединений 3g 3.72 (3H, с, OCH₃) и 3h 2.85 м. д. (6H, с, N(CH₃)₂).



Общий вид молекулы соединения **3b** с сольватной молекулой уксусной кислоты

Рассмотрим особенности проявления в спектрах ЯМР ^1H протонов бензотиазольного фрагмента. Для большинства соединений нам удалось вычленить сигналы, соответствующие каждому протону цикла. Они в основном проявляются в узких интервалах 7.74–7.80, 7.16–7.25, 7.32–7.37 и 7.69–7.75 м. д. (в порядке перечисления положений 4–7). По сравнению, например, с соответствующими сигналами незамещенного бензотиазола (8.23, 7.55, 7.55 и 8.12 м. д. [14]) очевидны существенный сдвиг в сильное поле и различие в химических сдвигах протонов в положениях 5 и 6. Они, возможно, обусловлены электронодонорным влиянием атома $\text{N}_{(1)}$ или асимметрией экранирующего воздействия арильных заместителей пиримидинового кольца. Примечательно, однако, что для большинства синтезированных соединений химические сдвиги протона в положении 4, 5, 6 или 7 практически одинаковы (отклонения незначительны), т. е. существенно не зависят от природы заместителей в пиримидиновом цикле. Такие результаты резонирования протонов бензотиазольного фрагмента было сложно предвидеть.

Исходя из известных исследований механизма реакции Биджинелли [15], для выделенных продуктов нельзя было исключить иное изомерное строение, подтверждающееся спектральными характеристиками, поэтому окончательно структура 5-(2-бензотиазолил)-4-(*m*-нитрофенил)-2-оксо-6-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина (**3b**) была установлена РСА (рисунок, табл. 3, 4).

Интересно отметить, что бензотиазольное кольцо и фрагмент пиримидинового, захватывающий его кольцевую винильную связь и атом азота в положении 1, находятся практически в одной плоскости. Такая картина подтверждает вывод из анализа спектров ЯМР ^1H о наличии системы сопряжения. Энергетически сопряжение выгодно настолько, что из-за пространственных помех вынуждает выворачиваться из рассматриваемой плоскости $\text{C}_{(6)}$ -фенильную группу. Вследствие этого нарушается эффективность перекрывания π -орбиталей фенильного заместителя и смежного электронодефицитного атома углерода кратной связи и протоны фрагмента $\text{C}_{(6)}\text{-Ph}$ проявляются в спектре ЯМР ^1H в довольно узком интервале (7.45–7.66 м. д.).

Длины связей (l) и валентные углы (ω) в молекуле соединения 3b

Связь	$l, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
C ₍₅₎ -C ₍₇₎	1.527(3)	N ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₁₀₎	110.0(2)
C ₍₇₎ -N ₍₂₎	1.462(3)	N ₍₂₎ -C ₍₇₎ -C ₍₅₎	110.3(2)
C ₍₇₎ -C ₍₁₀₎	1.520(2)	C ₍₁₀₎ -C ₍₇₎ -C ₍₅₎	112.4(2)
C ₍₈₎ -O ₍₃₎	1.247(3)	O ₍₃₎ -C ₍₈₎ -N ₍₂₎	122.1(2)
C ₍₈₎ -N ₍₂₎	1.329(3)	O ₍₃₎ -C ₍₈₎ -N ₍₃₎	120.9(2)
C ₍₈₎ -N ₍₃₎	1.369(3)	N ₍₂₎ -C ₍₈₎ -N ₍₃₎	116.9(2)
C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	1.342(3)	C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎ -N ₍₃₎	120.5(2)
C ₍₉₎ -N ₍₃₎	1.396(3)	C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₈₎	125.1(2)
C ₍₉₎ -C ₍₁₈₎	1.493(2)	N ₍₃₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₈₎	114.4(2)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.465(3)	C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	126.5(2)
C ₍₁₁₎ -N ₍₄₎	1.300(3)	C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₇₎	120.7(2)
C ₍₁₁₎ -S ₍₁₎	1.764(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₇₎	112.9(2)
N ₍₄₎ -C ₍₁₂₎	1.380(3)	C ₍₈₎ -N ₍₂₎ -C ₍₇₎	126.8(2)
S ₍₁₎ -C ₍₁₇₎	1.735(2)	C ₍₈₎ -N ₍₃₎ -C ₍₉₎	122.6(2)

При такой ориентации фенильное кольцо, по-видимому, оказывает экранирующее влияние на протоны бензотиазольного цикла, чем и обуславливается сдвиг соответствующих сигналов в сильное поле.

Следует указать также на особенности проявления в спектрах ЯМР ^1H протонов в положениях 4 и 7 бензотиазольного фрагмента соединений **3c,e**. Их сигналы не проявляются в интервалах, отмеченных для остальных соединений. Точно определить их расположение затруднительно, однако можно с уверенностью утверждать, что в соединениях **3c,e** сигналы проявляются в области 7.45–7.69 м. д., которая перекрывается мультиплетом ароматических протонов заместителей C₍₆₎-Ph и Ag, что подтверждается соответствующими интегральными интенсивностями. Причина такого резкого сдвига данных сигналов в сильное поле, по-видимому, связана со структурными особенностями фрагментов Ag в соединениях **3c,e**. Именно они содержат заместители в *o*-положении к месту сочленения с пиримидиновым циклом. Возникающие пространственные помехи обеспечивают конформационно жесткую привязку фрагмента Ag к гетероциклу. При этом, вероятно, закрепляется такая пространственная ориентация ароматического кольца фрагмента Ag, при которой зона его экранирующего эффекта мощно и с относительно постоянной интенсивностью воздействует на положения 4 и 7 бензотиазольного цикла. Напротив, протоны при атоме C₍₄₎ пиримидинового цикла оказываются в зоне сильного дезэкранирующего влияния заместителя Ag – их сигналы сдвинуты на 0.20–0.42 м. д. в слабое поле по сравнению с интервалом проявления, типичным для остальных 4-фенилзамещенных соединений. Следовательно, вывод о протекании исследованной циклоконденсации по обычному направлению реакции Биджинелли можно распространить на все представленные примеры.

Таким образом, 2-фенацилбензотиазол является удобным компонентом реакции Биджинелли для получения 2-оксо-6-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидинов и их 2-тиоксоаналогов, содержащих в положениях 5 и 4, соответственно, 2-бензотиазолильный и разнообразные ароматические или гетероциклические заместители.

Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и эквивалентные изотропные
тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре соединения 3b

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
S ₍₁₎	2922(1)	426(1)	3895(1)	41(1)
C ₍₁₎	1927(3)	-3261(2)	7354(3)	54(1)
C ₍₂₎	3468(4)	-2989(2)	7879(3)	62(1)
C ₍₃₎	4290(3)	-1938(2)	8137(3)	60(1)
C ₍₄₎	3547(3)	-1177(2)	7894(3)	46(1)
C ₍₅₎	1976(2)	-1466(2)	7385(2)	34(1)
C ₍₆₎	1154(3)	-2526(2)	7104(2)	43(1)
C ₍₇₎	1135(2)	-632(1)	7180(2)	33(1)
C ₍₈₎	1672(2)	875(2)	9013(2)	37(1)
C ₍₉₎	2668(2)	1187(2)	6987(2)	34(1)
C ₍₁₀₎	1986(2)	183(2)	6412(2)	33(1)
C ₍₁₁₎	1959(2)	-258(2)	5049(2)	33(1)
C ₍₁₂₎	1350(2)	-1530(2)	3334(2)	36(1)
C ₍₁₃₎	700(3)	-2548(2)	2612(3)	47(1)
C ₍₁₄₎	957(3)	-2723(2)	1337(3)	54(1)
C ₍₁₅₎	1824(3)	-1913(2)	768(3)	54(1)
C ₍₁₆₎	2469(3)	-906(2)	1461(2)	48(1)
C ₍₁₇₎	2235(2)	-722(2)	2753(2)	37(1)
C ₍₁₈₎	3522(2)	2050(1)	6326(2)	34(1)
C ₍₁₉₎	2703(3)	2602(2)	5619(3)	45(1)
C ₍₂₀₎	3489(3)	3380(2)	4979(3)	51(1)
C ₍₂₁₎	5093(3)	3613(2)	5025(3)	52(1)
C ₍₂₂₎	5903(3)	3073(2)	5728(3)	60(1)
C ₍₂₃₎	5128(3)	2297(2)	6388(3)	50(1)
C ₍₂₄₎	2998(3)	3871(2)	692(3)	66(1)
C ₍₂₅₎	3266(8)	4998(3)	1286(7)	142(3)
N ₍₁₎	1046(5)	-4392(2)	7030(4)	91(1)
N ₍₂₎	924(2)	-107(1)	8436(2)	39(1)
N ₍₃₎	2620(2)	1500(1)	8306(2)	41(1)
N ₍₄₎	1208(2)	-1245(1)	4622(2)	38(1)
O ₍₁₎	-320(4)	-4642(2)	6543(4)	108(1)
O ₍₂₎	1742(6)	-5024(2)	7239(6)	191(2)
O ₍₃₎	1526(2)	1222(1)	10145(2)	48(1)
O ₍₄₎	2064(3)	3196(2)	1263(2)	82(1)
O ₍₅₎	3552(3)	3597(2)	-221(3)	95(1)
H ₍₁₎	3894(45)	-3520(31)	8143(39)	102(11)
H ₍₂₎	5392(43)	-1683(27)	8509(35)	92(10)
H ₍₃₎	4046(34)	-414(24)	8113(29)	58(8)
H ₍₄₎	86(38)	-2776(25)	6710(32)	65(9)
H ₍₅₎	44(27)	-1030(18)	6682(23)	31(6)
H ₍₆₎	382(39)	-450(26)	8808(33)	63(9)
H ₍₇₎	3010(32)	2114(23)	8627(28)	47(7)
H ₍₈₎	1523(38)	2407(25)	5563(31)	67(8)
H ₍₉₎	2821(39)	3730(27)	4518(34)	77(10)
H ₍₁₀₎	5663(37)	4111(25)	4530(32)	62(9)
H ₍₁₁₎	7052(39)	3269(25)	5800(32)	70(9)
H ₍₁₂₎	5772(36)	1997(24)	6897(31)	61(8)
H ₍₁₃₎	173(34)	-3093(24)	3010(30)	59(8)
H ₍₁₄₎	552(38)	-3475(26)	840(33)	70(9)
H ₍₁₅₎	1890(39)	-2028(27)	-92(40)	75(10)
H ₍₁₆₎	3082(34)	-377(24)	1081(30)	65(8)
H ₍₁₇₎	2892(54)	5070(36)	1888(49)	153(15)
H ₍₁₈₎	3828(51)	5371(35)	1096(42)	119(13)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Течение реакций и индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254, бензол-этанол, 9:1). Перед определением температуры плавления, выполнением элементного анализа и спектральных исследований соединения сушили 5 ч в вакууме водоструйного насоса при 150 °С. ИК спектры снимали на спектрометре UR-40 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-d₆ (внутренний стандарт ТМС). Соединение **1** получено по методу [16].

Монокристалл соединения **3b** выращивали медленной кристаллизацией из уксусной кислоты и получили в форме кристаллосольвата состава **3b**·H₂CCOOH с молярным соотношением компонентов 1:1. РСА монокристалла (линейные размеры 0.5 × 0.35 × 0.15 мм) проводили на дифрактометре КМ-4 в Институте проблем химической физики РАН (Россия, г. Черноголовка).

Параметры ячейки определяли и уточняли по 25 отражениям в интервале углов 9 < θ < 20°, симметрия триклинная. Эксперимент проводили в диапазоне углов 0 < θ < 80°, число независимых отражений с интенсивностью больше, чем две ошибки (*I* > 2σ(*I*)), *N* = 3686. Метод съемки ω/2θ, CuK_α-излучение (монохроматизированное графитовым монохроматором).

Структура расшифрована прямым методом, позиции атомов водорода выявлены из разностных синтезов. Позиции всех атомов, за исключением водорода, уточнены в анизотропном приближении, позиции водорода – в изотропном приближении. Окончательный фактор расходимости *R_f* 0.0578. При расшифровке и уточнении использовали комплекс программ Shell 97.

4-Арил-5-(2-бензотиазолил)-2-оксо-6-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидины (3a-j) и 5-(2-бензотиазолил)-4-(*n*-нитрофенил)-2-тиоксо-6-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин (4). Смесь 1 ммоль соединения **1**, 1.1 ммоль альдегида **2a-j** и 3 ммоль мочевины в 1 мл ледяной уксусной кислоты при 40–50 °С перемешивают до гомогенности, а затем длительно выдерживают без внешнего вмешательства. Аналогичную реакцию с 3 ммоль тиомочевины проводят в смеси 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл ДМФА. Продолжительность процесса указана в табл. 1. К образовавшейся реакционной смеси добавляют 1 мл воды и нагревают при перемешивании до кипения. После остывания до 20–25 °С образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, пропанолом-2 и эфиром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, 55.
2. С. О. Карпе, *Tetrahedron*, **49**, 6937 (1993).
3. А. Д. Шуталев, В. А. Кукса, *ХТС*, 105 (1997).
4. Е. Н. Ну, D. R. Sidler, Ulf-H. Dolling, *J. Org. Chem.*, **63**, 3454 (1998).
5. С. О. Карпе, S. F. Falsone, *Synth. Lett.*, **7**, 718 (1998).
6. R. Gupta, A. K. Gupta, S. Paul, P. L. Kachroo, *Indian J. Chem.*, **34B**, 151 (1995).
7. С. О. Карпе, G. Uray, P. Roschger, W. Lidner, C. Kratky, W. Keller, *Tetrahedron*, **48**, 5473 (1992).
8. G. Zigeuner, C. Knopp, H. Blaschke, *Monatsh. Chem.*, **107**, 587 (1976).
9. Г. Я. Дубур, Е. Л. Ханина, *ХТС*, 220 (1976).
10. Е. Л. Ханина, Д. Х. Муценiece, В. П. Кадыш, Г. Я. Дубур, *ХТС*, 1223 (1986).
11. K. Folkers, T. V. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3361 (1933).
12. Г. Я. Ременников, И. В. Болдырев, Н. А. Капран, Л. К. Куриленко, *ХТС*, 388 (1993).
13. С. Г. Вишневский, Л. К. Болдырева, Е. А. Романенко, Г. Я. Ременников, *ХТС*, 679 (1994).
14. P. C. S. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, H330.
15. С. О. Карпе, *J. Org. Chem.*, **62**, 7201 (1997).
16. Gh. Ciurdu, M. Ciuciu, *J. prakt. Chem.*, **321**, 320 (1979).

Институт органической химии НАН Украины,
Киев 02094, Украина
e-mail: iochkiev@ukrpack.net

Поступило в редакцию 17.04.2000