

- органической химии. -М.: Химия, 1976. -С. 215.
7. Шаранин Ю.А., Клокол Г.В. // Химия гетероцикл. соединений. -1983. -№ 2. -С. 277.
8. Шаранин Ю.А., Клокол Г.В. // Журн. орган. химии. -1984. -20, № 11. -С. 2448—2452.

9. Ibrahim M.K.A., El-Maghayar M.R.H., Sharaf M.A.F. // Indian J. Chem. (B). -1987. -26, № 3. -P. 216—219.
10. Abdel-Latif F.F. // Там же. -1991. -30, № 3. -P. 363—365.

Луганский национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 02.03.2004

УДК 547.551.42

В.М. Брицун, А.М. Борисевич, Л.С. Самойленко, М.О. Лозинський

ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ ТА КЕТО-ЕНОЛЬНА ТАУТОМЕРІЯ 3-ОКСО-3- R^1 -N- R^2 -ПРОПАНТІОАМІДІВ

Запропоновано вдосконалений метод синтезу 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів. Досліджено співвідношення кетонної та енольної форм 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів у різних розчинниках методами спектроскопії ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії.

За останні 15 років помітно збільшилась кількість робіт, присвячених синтезу різних похідних 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів. Це пов'язано із здатністю цих сполук утворювати хелатні комплекси з йонами металів побічних груп таблиці Менделєєва, в тому числі з перехідними елементами [1], металами платинової групи [2], лантанойдами [3]. За даними патенту [4], ряд комплексів 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів з цинком, кадмієм, нікелем проявляють значну фунгіцидну активність. Антибактеріальні властивості притаманні деяким 2-арилгідразонопохідним 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів [5]. Крім того, 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди є проміжними продуктами для синтезу різноманітних гетероциклічних сполук — піразолів [6], тiazолів [7], 1,2,4-дитiazолідинів [8].

3-Оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди, так само як 1,3-тіоксокарбонільні сполуки, схильні до утворення сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, і внаслідок цього здатні існувати в кетонній, енольній та ентіольній формах. Кето-енол-ентіольна таутомерія 1,3-тіоксокарбонільних сполук докладно розглянута в огляді [9], тоді як питання кето-енольної рівноваги 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів, за винятком робіт [10, 11], в літературі фактично не висвітлене. В цих роботах прототропна таутомерія 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів досліджувалась за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії і було знайдено, що 3-оксо-

3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди в розчинах CDCl_3 і CHCl_3 існують переважно в кетонній формі.

Відомі такі методи синтезу 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів:

– метод Уорелла, який базується на реакції 1,3-дикарбонільної сполуки з металічним натрієм у сухому діетиловому етері [12—16], до якого потім додають арилізотіоціанат, підкислюють соляною кислотою, відділяють 2-ацетил-3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамід (з виходом 20—81 %), гідролізують його водним розчином гідроксиду натрію і при підкисленні отримують 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамід (з виходом 31—80 % або загальним 6—65 % з розрахунку на арилізотіоціанат). У роботах [17, 18] замість металічного натрію було запропоновано використовувати етилат або метилат натрію, але це спричиняло зменшення виходу цільового продукту внаслідок утворення дитіоариламідів малонової кислоти. Дещо кращих результатів було досягнуто при використанні замість металічного натрію гідриду натрію [19];

– метод, за яким кетони конденсують з ізотіоціанатами в присутності амідю натрію в бензолі [11], виходи цільових продуктів при цьому — 4—88 %. Недоліком методу є важкодоступність амідю натрію;

– метод, за яким арилтіокарбамоїлювання ацетилацетону проводять алкіл-N-арилдітіокарбаматами в абсолютному етанолі в присутності етилату натрію [20, 21]. Потім реакційну

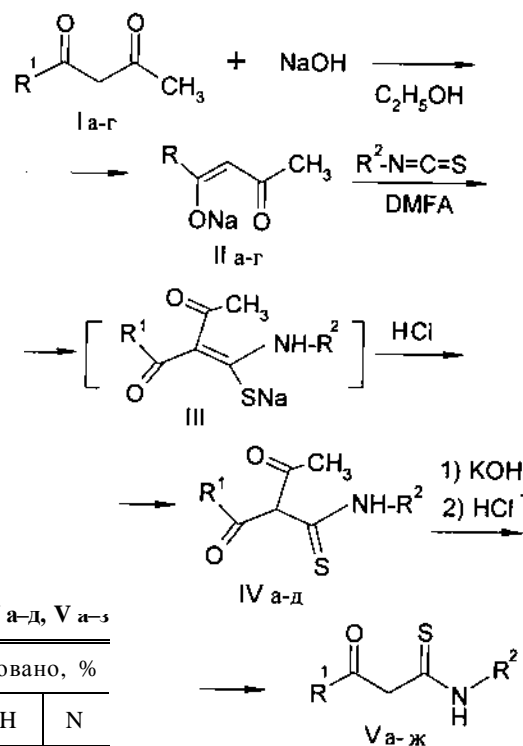
© В.М. Брицун, А.М. Борисевич, Л.С. Самойленко, М.О. Лозинський, 2005

масу підкислюють і отримують 3-оксо-N-арил-бутантіоаміди (з виходом 71—81 %). Серйозним недоліком цього методу є неможливість широкого варіювання арильних і алкільних замісників.

Мета нашої роботи — розробка препаративного методу синтезу та дослідження впливу природи замісників у положеннях I і 3 та розчинників на keto-енол-ентіольну рівновагу 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів.

Нами на основі методу Уорелла було розроблено вдосконалений спосіб синтезу 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів. Особливістю методу є синтез натрієвої солі 1,3-дикарбонільної сполуки II а-г, яку отримують взаємодією 1,3-дикарбонільної сполуки I а-г з гідроксидом натрію в етанолі за методом [22], виділяють, сушать і вводять у реакцію з арилізотіоціанатами в сухому диметилформаміді. Далі реакцію проводять за відомими методиками [12—14]. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 1, спектри ЯМР ¹H та ІЧ-спектри — в табл. 2. Запропонований нами метод дозволяє

одержувати 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди з кращими виходами (70—89 % на першій, 69—92 % на другій стадії, сумарний вихід 48—82 %), ніж в описаних вище способах, дає можливість широко варіювати замісники в положеннях I і 3 і є більш прийнятним з точки зору техніки безпеки.



Т а б л и ц я 1

Виходи, температура плавлення і дані елементного аналізу сполук IV а-д, V а-з

Сполука	Вихід, %	T _{пл} , °C ¹	Знайдено, %			Бруто-формула	Розраховано, %		
			С	Н	N		С	Н	N
IVa	89	109–110 ²	61.06	5.43	6.18	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ S	61.25	5.57	5.95
б	81	128–130	60.03	5.96	4.90	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S	60.19	6.13	5.01
в	70	169–171	51.17	4.14	10.14	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	51.42	4.32	9.99
г	71	110–112	57.12	4.98	5.39	C ₁₂ H ₁₂ FNO ₂ S	56.90	4.78	5.53
д	74	143–145	68.84	5.31	4.58	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂ S	68.66	5.08	4.71
Va	92	63–65 ³	62.29	5.69	7.46	C ₁₀ H ₁₁ NOS	62.15	5.74	7.25
б	83	57–60	61.01	6.50	5.71	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S	60.73	6.37	5.90
в	69	138–140 ⁴	50.65	3.98	11.49	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	50.41	4.23	11.76
г	72	80–82 ⁵	57.03	5.04	6.51	C ₁₀ H ₁₀ FNOS	56.86	4.77	6.63
д	78	70–72 ⁶	70.43	4.98	5.64	C ₁₅ H ₁₃ NOS	70.56	5.13	5.49
е	73	138–140	61.95	4.26	5.07	C ₁₅ H ₁₂ CINOS	62.17	4.17	4.83
є	77	107–110 ⁷	61.88	5.82	7.43	C ₁₀ H ₁₁ NOS	62.15	5.74	7.25
ж	75	125–127	58.92	5.63	6.06	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ S	59.17	5.87	6.27
з	70	177–179	50.22	4.47	12.02	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	50.41	4.23	11.76

¹ Речовини IV а,б,г, V а,б,г,д,е,є,ж перекристалізували з ізопропанолу, IV в,д та V в,з — з етанолу; ² 107–108 [12]; ³ 63.5–64 [12]; ⁴ 134–136 [13]; ⁵ 79–81 [13]; ⁶ 72 [11]; ⁷ 70 °C [11].

I, II: R¹=CH₃ (а), C₆H₅ (б), *p*-CH₃O-C₆H₄ (в), *p*-ClC₆H₄ (г); IV, V: R¹=CH₃ (а-г), C₆H₅ (д, е), *p*-ClC₆H₄ (є), *p*-CH₃OC₆H₄ (ж), *p*-NO₂C₆H₄ (з), R²=C₆H₅ (а, д, е), *p*-C₂H₅O-C₆H₄ (б), *p*-NO₂C₆H₄ (в), *p*-FC₆H₄ (г), CH₃ (є, ж, з).

В залежності від структури вихідних 1,3-дикарбонільних сполук утворюються або 2-ацетил-3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди IV а-д (у випадку, коли в реакцію вводять натрієву сіль ацетилацетону), або 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди V е-з (якщо конденсацію проводять з натрієвими солями ароїлацетону). Дані спектроскопії ЯМР ¹H вказують, що сполуки IV а-д в розчинах DMSO-*d*₆ знаходяться виключно у енольній формі, яка,

Т а б л и ц я 2

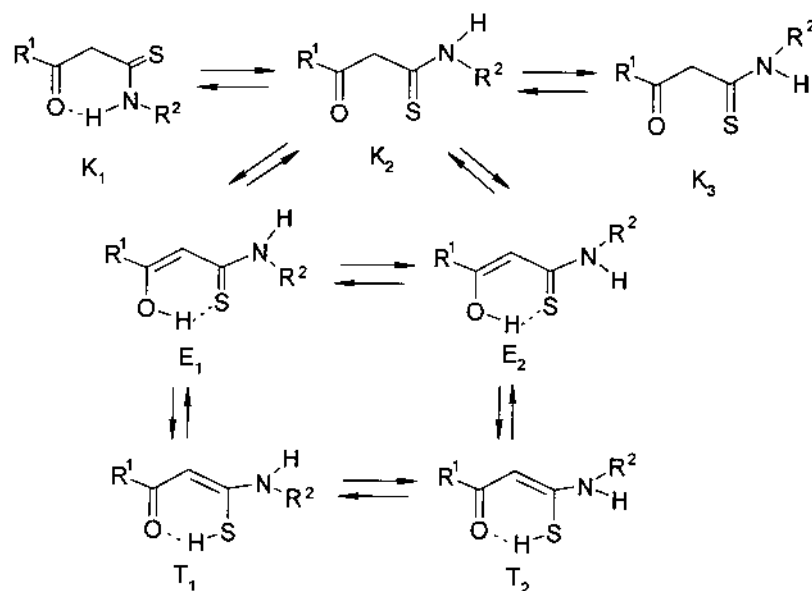
Спектральні характеристики сполук IV а–д, V а–з

Сполука	Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., ДМСО- d_6 , ТМС)	ІЧ-спектр
IVa	2.16 с (6H, 2CH ₃ CO), 7.21–7.47 м (3H, C ₆ H ₅), 7.85 д (2H, C ₆ H ₅ , $J=6.5$ Гц), 12.00 с (1H, NH), 16.29 с (1H, OH)	3200, 3000, 1630, 1550, 1380, 1300
б	1.34 т (3H, C $\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$ Гц), 2.18 с (6H, 2CH ₃ CO), 4.01 кв (2H, CH ₃ C $\underline{\text{H}}_2\text{O}$, $J=6.9$ Гц), 7.00 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=8.6$ Гц), 7.80 д (2H, C ₆ H ₅ , p -C ₆ H ₄ , $J=8.6$ Гц), 11.90 с (1H, NH), 16.30 с (1H, OH)	3300, 3000, 1610, 1530, 1410, 1380
в	2.19 с (6H, 2CH ₃ CO), 8.32 м (4H, p -C ₆ H ₄), 12.45 с (1H, NH), 16.37 с (1H, OH)	3300, 3100, 1610, 1570, 1530, 1350
г	2.19 с (6H, 2CH ₃ CO), 7.26 м (2H, p -FC ₆ H ₅), 7.90 м (2H, p -FC ₆ H ₅), 12.05 с (1H, NH), 16.33 с (1H, OH)	3300, 3100, 1620, 1570, 1520, 1380
д	2.36 с (3H, CH ₃ CO), 7.34–7.95 м (10H, 2C ₆ H ₅), 12.08 с (1H, NH), 16.94 с (1H, OH)	3300, 3100, 1610, 1550, 1510, 1400
Va*	Е-форма: 1.98 с (3H, CH ₃), 5.75 с (1H, CH=), 7.25–7.85 м (5H, C ₆ H ₅), 11.11 с (1H, NH), 14.28 с (1H, OH). К-форма: 2.23 с (3H, CH ₃), 4.00 с (2H, CH ₂), 7.25–7.85 м (5H, C ₆ H ₅), 11.71 с (1H, NH)	3330, 3050, 1640, 1610, 1550, 1510, 1470, 1410, 1330
б	Е-форма: 1.60 т (3H, C $\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 1.97 с (3H, CH ₃), 4.01 кв (2H, CH ₃ C $\underline{\text{H}}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 5.69 с (1H, CH=), 6.94 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=8.3$ Гц), 7.43 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=8.3$ Гц), 11.00 с (1H, NH), 14.24 с (1H, OH). К-форма: 1.60 т (3H, C $\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 2.22 с (3H, CH ₃), 3.96 с (2H, CH ₂), , 4.01 кв (2H, CH ₃ C $\underline{\text{H}}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 6.94 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=8.3$ Гц), 7.67 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=8.3$ Гц), 11.60 с (1H, NH)	3200, 3000, 1660, 1550, 1450, 1410, 1330
в	Е-форма: 2.03 с (3H, CH ₃), 5.87 с (1H, CH=), 7.98 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.2$ Гц), 8.29 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.2$ Гц), 11.50 с (1H, NH), 14.29 с (1H, OH). К-форма: 2.24 с (3H, CH ₃), 4.10 с (2H, CH ₂), 8.21 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.3$ Гц), 8.29 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.3$ Гц), 12.10 с (1H, NH)	3250, 3000, 1650, 1610, 1570, 1530, 1430, 1400
г	Е-форма: 1.98 с (3H, CH ₃), 5.74 с (1H, CH=), 7.26 м (2H, p -FC ₆ H ₄), 7.57 м (2H, p -FC ₆ H ₄), 11.14 с (1H, NH), 14.22 с (1H, OH). К-форма: 2.23 с (3H, CH ₃), 4.00 с (2H, CH ₂), 7.26 м (2H, p -FC ₆ H ₄), 7.83 м (2H, p -FC ₆ H ₄), 11.76 с (1H, NH)	3300, 3100, 1650, 1560, 1540, 1440
д	Е-форма: 6.59 с (1H, CH=), 7.20–8.03 м (10H, 2C ₆ H ₅), 11.40 с (1H, NH), 14.73 с (1H, OH). К-форма: 4.62 с (2H, CH ₂), 7.20–8.03 м (10H, 2C ₆ H ₅), 11.83 с (1H, NH)	3250, 3000, 1630, 1610, 1550, 1500, 1400, 1320
е	Е-форма: 6.57 с (1H, CH=), 7.18–8.05 м (10H, 2C ₆ H ₅), 11.45 с (1H, NH), 14.73 с (1H, OH). К-форма: 4.61 с (2H, CH ₂), 7.18–8.05 м (10H, 2C ₆ H ₅), 11.84 с (1H, NH)	3300, 3100, 1630, 1540, 1500, 1420
є	Е-форма: 3.00 д (3H, NCH ₃ , $J=4.2$ Гц), 6.29 с (1H, CH=), 7.50–7.99 м (5H, C ₆ H ₅), 9.87 с (1H, NH), 14.43 с (1H, OH). К-форма: 3.00 д (3H, NCH ₃ , $J=4.2$ Гц), 4.39 с (2H, CH ₂), 7.50–7.99 м (5H, C ₆ H ₅), 10.26 с (1H, NH)	3340, 3000, 1695, 1600, 1570, 1470
ж	Е-форма: 3.01 д (3H, NCH ₃ , $J=4.4$ Гц), 3.82 с (3H, CH ₃ O), 6.23 с (1H, CH=), 7.06 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.7$ Гц), 7.67 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.7$ Гц), 9.73 (1H, NH), 14.42 с (1H, OH). К-форма: 3.01 с (3H, NCH ₃ , $J=4.4$ Гц), 4.32 с (2H, CH ₂), 7.06 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.7$ Гц), 7.97 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.7$ Гц), 10.22 с (1H, NH)	3330, 3100, 2950, 1685, 1610, 1580, 1480
з	Е-форма: 3.03 д (3H, NCH ₃ , $J=4.5$ Гц), 6.44 с (1H, CH=), 7.97 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.0$ Гц), 8.33 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.0$ Гц), 10.15 (1H, NH), 14.53 с (1H, OH). К-форма: 3.03 д (3H, NCH ₃ , $J=4.5$ Гц), 4.45с (2H, CH ₂), 8.20 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.0$ Гц), 8.33 д (2H, p -C ₆ H ₄ , $J=9.0$ Гц), 10.43 с (1H, NH)	3260, 1700, 1610, 1570, 1430, 1370

* ІЧ-спектр (V a) в CCl₄ (концентрація 0.1 м/л): 3400, 3300, 3100, 2500, 1720, 1590, 1410, 1330.

імовірно, стабілізована внутрішньомолекулярними і міжмолекулярними водневими зв'язками, тому що сигнали протонів NH-груп і OH-груп знаходяться в дуже слабкому полі (відповідно 11.90—12.45 і 16.29—16.37 м.ч.).

У роботах [10, 11] повідомлялося, що 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди можуть існувати у вигляді кето- (K_1 , K_2 , K_3), енольної (E_1 , E_2) та ентіольної форм (T_1 , T_2).



Таким чином, сигнали, які спостерігаються в спектрах ЯМР ^1H , є не індивідуальними, а усередненими сигналами функціональних груп різних таутомерних форм.

Т а б л и ц я 3

Співвідношення кетонної та енольної форм 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів V а-з у різних дейтеророзчинниках при 20 °С

Сполука	CCl_4	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$	$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$
Ва	45:55	59:41	65:35	46:54
б	44:56	55:45	64:36	57:43
в	Не розчин.	72:28	60:40	45:55
г	48:52	60:40	67:33	52:48
д	34:66	42:58	38:62	21:79
е	23:77	31:69	33:67	29:71
є	65:35	76:24	64:36	30:70
ж	82:18	100:0	71:29	56:44
з	Не розчин.	24:76	26:74	6:94

3-Оксопропантіоаміди V а-з (за винятком V ж в CDCl_3) в усіх розчинниках перебувають у вигляді суміші кетонної та енольної форм (табл. 3), причому співвідношення таутомерів залежить від природи замісників в положеннях 1 і 3, а також полярності розчинника. Кількісне співвідношення кето- і енольних форм вимірювали за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H . В першу чергу на співвідношення кетонної та

енольної форм впливає будова 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів V а-з, а в другу — природа розчинника. 3-Оксо-N-арилбутантіоаміди V а-г в тетрахлорометані знаходяться в суміші, в якій трохи домінує енольна форма (52—56 %). В хлороформі- d та в диметилсульфоксиді- d_6 переважає кетонна форма (55—72 %), а в ацетоні- d_6 співвідношення таутомерів приблизно однакове. 3-Оксо-N,3-дифенілпропантіоаміди V д,е в усіх чотирьох розчинниках існують в основному в енольній формі (58—79 %), яка, ймовірно, стабільна завдяки спряженій системі зв'язків. 3-Оксо-3-арилпропантіоаміди V є, ж перебувають переважно в кетонній формі (56—100 %), а 3-оксо-3-(4-нітрофеніл)пропантіоамід V з — майже виключно в енольній формі (74—96 %). Ці дані свідчать про те, що кетонна та енольна форми V а-ж знаходяться між собою в динамічній рівновазі. Для того щоб зменшити швидкість перетворення однієї таутомерної форми в іншу і зареєструвати різні типи таутомерів K_{1-3} , E_{1-2} , T_{1-2} , нами були записані спектри ЯМР ^1H пропантіоаміду V а в ацетоні- d_6 і CDCl_3 при -30 °С (рис. 1).

При цьому спостерігалась зміна форми сигналів протонів $\text{CH}=\text{C}$ і OH -груп від синглету (в ацетоні відповідно $\delta = 5.75$ і 14.43 м.ч.) до двох синглетів (рис. 1, відповідно $\delta = 5.64$ і 5.76 ,

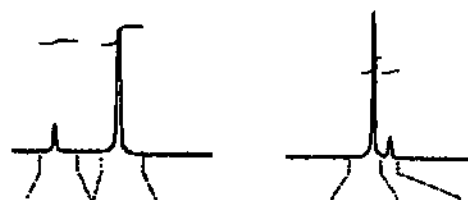


Рис. 1. Вигляд сигналів OH-груп (зліва) і груп $\text{CH}=\text{C}$ (справа) пропантіоаміду V а в ацетоні- d_6 при -30 °С.

14.46 і 14.83 м.ч.) у співвідношенні 5.2:1. Роздвоєння сигналу спостерігалось також для метильної групи $\text{CH}_{3\text{E}}$. Цей дослід однозначно підтверджує існування тіоаміду V а у вигляді двох енольних форм — E_1 і E_2 , що пояснюється заторможеністю обертання групи NHC_6H_5 навколо зв'язку CN . Виходячи з стеричних факторів, можна припустити, що домінуючим є $\text{E}_1(\text{Z})$ -ізомер, а той, якого менше — $\text{E}_2(\text{E})$ -ізомер.

Аналіз спектрів ЯМР ^1H 3-оксопропантіоамідів V а–з показує, що хімічні зсуви протонних сигналів груп CH_3 , $\text{CH}=\text{}$, CH_2 , OH майже не залежать від полярності розчинника (в усіх розчинниках для $\text{CH}_{3\text{E}}$ $\delta=1.91\text{—}2.04$ м.ч., для $\text{CH}_{3\text{K}}$ $\delta=2.20\text{—}2.36$ м.ч., для $\text{CH}=\text{}$ $\delta=5.41\text{—}6.60$ м.ч., для CH_2 $\delta=3.96\text{—}4.70$ м.ч. і для OH $\delta=14.20\text{—}14.80$ м.ч.), тоді як у випадку протонів груп NH хімічний зсув суттєво залежить від будови пропантіоаміда та природи розчинника. В спектрах ЯМР ^1H 3-оксопропантіоамідів V а–е в малополярних (тетрахлорометан, хлороформ- d) і полярних (ДМСО- d_6 , ацетон- d_6) розчинниках сигнали протонів груп NH_E спостерігаються в області, відповідно, 8.03—8.50 і 10.16—11.50 м.ч., груп NH_K — в області, відповідно, 10.71—11.36 і 10.92—12.10 м.ч. Особливо сильне зміщення сигналу групи NH_K в область слабого поля ($\delta=11.36\text{—}12.10$ м.ч.) характерне для 3-оксо- N -(4-нітрофеніл)бутантіоаміду V в. Такі великі значення $\delta \text{NH}_\text{K}$ непрямо свідчать про наявність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку типу $\text{NH}\cdots\text{O}$ (структура K_1). Міцність цього зв'язку залежить від кислотності NH -групи — чим вища електроноакцепторна здатність замісника в фенільному кільці, і, відповідно, чим рухливіший атом водню NH -групи, тим цей зв'язок міцніший. Звертає на себе увагу зміщення хімічних зсувів групи NH_E на 1.26—3.00 м.ч. в область слабого поля при переході від малополярних до полярних розчинників, що може пояснюватися існуванням водневих зв'язків між молекулами пропантіоаміда і полярного дейтеророзчинника.

У спектрах ЯМР ^1H 3-оксопропантіоамідів V е,ж в малополярних і полярних розчинниках сигнали протонів групи NH_E спостерігаються в області, відповідно, 7.80—8.02 і 8.85—9.87 м.ч., протонів групи NH_K — в області, відповідно, 9.14—9.38 і 9.42—10.27 м.ч. Хімічний зсув групи NH_K тіоамідів V е,ж, в порівнянні з хімічним зсувом цієї ж групи в тіоамідах V а–е, знаходиться в більш сильному полі на 1.57—1.83 м.ч. Це, ймовірно, вказує на те, що свій вклад у

кетонну форму V е,ж вносять також структури K_2 і K_3 .

В ІЧ-спектрах 3-оксопропантіоамідів V а–е,з, записаних в таблетці KBr, характеристичними є смуги поглинання асоційованих груп NH та $\text{C}=\text{O}$ (відповідно 3200—3330 і 1610—1660 cm^{-1}). Слід зазначити, що смуги поглинання групи $\text{C}=\text{O}$ тіоамідів V а–е,з в порівнянні з аналогічними смугами тіоамідів V е,ж (1685—1695 cm^{-1}) на 35—75 cm^{-1} зміщені в область низькочастотних коливань, що, вірогідно, пояснюється тим, що групи $\text{C}=\text{O}$ тіоамідів V а–е,з є сильноасоційовані, тоді як групи $\text{C}=\text{O}$ пропантіоамідів V е,ж,є є слабоасоційованими. Ці дані узгоджуються з даними спектроскопії ЯМР ^1H . В ІЧ-спектрі 3-оксопропантіоаміду V а, знятому в розчині тетрахлорметану, в порівнянні з ІЧ-спектром, зареєстрованим в таблетці KBr, спостерігаються смуги поглинання як неасоційованої, так і асоційованої NH -групи (відповідно 3400 і 3300 cm^{-1}), а також смуги поглинання групи OH (2500—2600 cm^{-1}) і слабоасоційованої групи $\text{C}=\text{O}$ (1720 cm^{-1}).

Таким чином, нами показано, що 3-оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміди V а–з знаходяться у вигляді кетонних (K_1 , K_2 , K_3) і енольних (E_1 , E_2) форм, між якими існує динамічна рівновага, що залежить від будови 3-оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміду, природи розчинника і агрегатного стану речовини.

Спектри ЯМР ^1H записано на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц), ІЧ-спектри — на приладі UR-20 в таблетках KBr.

Натрієві солі 1,3-дикарбонільних сполук отримували взаємодією 1,3-дикетонів з гідроксидом натрію в етанолі за методом [19].

Оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміди (IV а–д,є,ж). У плоскодонну колбу місткістю 0.1 л вміщували 0.05 моль натрієвої солі 1,3-дикарбонільної сполуки, 20 мл сухого диметилформаміду і 0.05 моль арил(алкіл)ізоціанату. Суміш 4 год перемішували на магнітній мішалці і залишали стояти 39 год при 20 °С. Потім до реакційної маси вливали 50 мл холодної води і підкисляли 18 %-ю соляною кислотою до рН 4–5. Виділявся масловидний продукт (IV а–д), який закристалізовувався. Його відфільтровували, промивали водою і сушили.

3-Оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміди (V а–ж). 0.05 моль 2-ацетил-3-оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоамідів (IV а–д) розчиняли у 125 мл 10 %-го розчину гідроксиду калію, витримували 5 год при 20 °С, фільтрували і фільтрат підкисляли

20 %-ю соляною кислотою до рН 8.5. Знову фільтрували і фільтрат підкисляли 20 %-ю соляною кислотою до рН 2. Осад (V а–ж) відфільтровували, промивали водою і сушили.

Висловлюємо подяку доктору хімічних наук О.В. Турову (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) за допомогу в реєстрації низькотемпературних спектрів ЯМР ^1H .

РЕЗЮМЕ. Предложен усовершенствованный способ синтеза 3-оксо-N-3-R 1 -N-R 2 -пропантiaoамидов. Исследовано соотношение кетонной и енольной форм 3-оксо-N-3-R 1 -N-R 2 -пропантiaoамидов в различных растворителях методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

SUMMARY. The improved method of the synthesis of 3-oxo-3-R 1 -N-R 2 -propanthioamides is proposed. The ratio of keto- and enol forms of 3-oxo-3-R 1 -N-R 2 -propanthioamides in different solvents was studied by the methods of NMR ^1H spectroscopy and IR spectroscopy.

1. Eberhard L., Erhard U. // Z. Chem. -1975. -**15**, № 6. -P. 234—235.
2. Ludwig E., Morgenstern R., Uhleman E. // Anal. Chim. Acta. -1976. -**86**, № 1. -P. 157—162.
3. Naoum M.M., Barsoum B.N. // J. Ind. Chem. Soc., Sect A. -1986. -**25A**, № 4. -P. 398—399.
4. Пат. ГДР 140838. -Опубл. 02.04.1980; РЖХим. -1980. -22О238П.
5. Борисевич А.Н., Карабанов Ю.В., Борисенко В.И. // Сб. "Физиологически активные вещества". -1992. -№ 24. -С. 49—53.
6. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Журн. орган.

химии. -1965. -**1**, вып. 6. -С. 1052—1054.

7. Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -**71**, вып. 12. -С. 1866—1869.
8. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1979. -**11**. -С. 1479—1482.
9. Duus F. // J. Amer. Chem. Soc. -1986. -**108**. -P. 630—638.
10. Close G., Ludwig E., Uhlemann E. // Org. Magn. Resonans. -1977. -**10**. -P. 151—156.
11. Darre F., Lamazouere A.M., Sotiropoulos J. // Bull. Soc. Chim. Fr. -1975. -№ 3-4. -P. 830—834.
12. Worrall D.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1920. -**42**. -P. 1055—1061.
13. Ludwig E., Uhlemann E. // Z. Chem. -1976. -**16**, № 11. -P. 452—453.
14. Борисевич А.Н., Грабенко А.Д., Пелькис П.С. // Журн. общ. химии. -1963. -**33**, № 7. -С. 2223—2226.
15. Ludwig E., Uhlemann E. // Z. Chem. -1975. -**15**, № 6. -P. 234—235.
16. Regitz M., Liedhegener A. // Ann. -1967. -**710**. -S. 118—122.
17. Борисевич А.Н., Грабенко А.Д., Пелькис П.С. // Сб. "Химическое строение, свойства и реактивность органических соединений". -Київ: Наук. думка, 1969. -С. 79—82.
18. Morten E.H., Maggioli C.A. // J. Heterocycl. Chem. -1976. -**15**. -P. 1227—1279.
19. Circumelli-Rodostamo M., Harrison W.A. // Can. J. Chem. -1970. -**48**, № 16. -P. 2632—2634.
20. Базавова И.М., Дубенко Р.Г., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1974. -**10**, вып. 9. -С. 1992.
21. Базавова И.М., Дубенко Р.Г., Пелькис П.С. // Там же. -1976. -**12**, вып. 1. -С. 69—70.
22. Hatch L.F., Sutherland G. // J. Org. Chem. -1948. -**13**, № 2. -P. 249—253.