

УДК 547.496.3 + 547.789.1

В.В. Орысык, Ю.Л. Зборовский, В.И. Станинец

ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ N-ГЕТАРИЛ-N'-2-ПРОПЕНИЛТИОМОЧЕВИН

Показано, что циклизация N-гетарил-N'-2-пропенилтиомочевин под действием брома или иода приводит к образованию N-гетарил-2-амино-4,5-дигидро-5-(галогенметил)-N-гетарилтиазолов. Изучено влияние природы растворителя, а также избытка циклизующего агента на протекание реакции.

N-Аллилтиомочевина и ее производные могут использоваться в качестве синтонов для получения азот- и серосодержащих гетероциклов. В частности, было показано [1], что N-аллилтиомочевина под действием бромистого водорода превращается в 2-амино-5-метил-4,5-дигидротиазол, а иодциклизация N-арил-N'-2-пропенилтиомочевин приводит к образованию соответствующих 2-амино-N-арил-4,5-дигидро-5-(иодметил)тиазолов [2].

В настоящей работе мы изучили реакцию галогенциклизации N-гетарил-N'-2-пропенилтиомочевин с целью получения N-гетарил-2-аминотиазолов. В результате наших экспериментов мы установили, что N-(2-пиридинил)-N'-2-пропенилтиомочевина (I) под действием брома в растворе хлороформа при температуре 18—20 °С образует 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-пиридинил)тиазол (III а) (схема 1), который выделяется из реакционной смеси, независимо от избытка используемого брома, в виде трибромид (II а). Иодциклизация соединения I в растворе этанола протекает аналогичным образом и приводит к образованию иодистоводородной соли, состав анионной части которой зависит от количества взятого в реакцию иода. При молярном соотношении аллилтиомочевины I и иода 1:1 образуется моноиодид (II б), а при соотношении 1:2 — трииодид (II в).

Обработка солей II а и II б водным раствором ацетата или сульфата натрия позволяет получать соответствующие основания III а и III б. Соединение III б под действием морфолина отщепляет молекулу иодистого водорода и превращается в

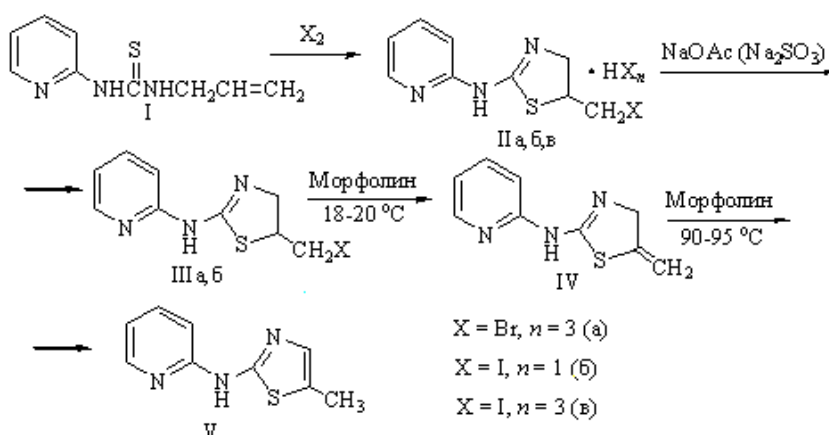


Схема 1.

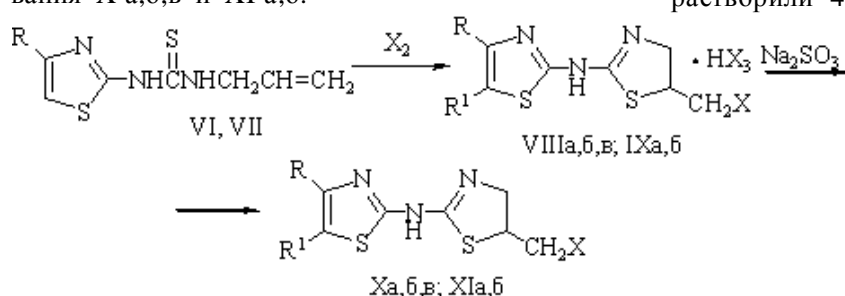
2-амино-4,5-дигидро-5-метилен-N-(2-пиридинил)тиазол (IV). Как мы показали ранее [3, 4], экзотическая двойная связь в структурах, подобных веществу IV, может мигрировать в ядро при нагревании в среде сильных аминов. Используя этот метод, мы осуществили изомеризацию соединения IV в 2-амино-5-метил-N-(2-пиридинил)тиазол (V). Продукт V можно также получить непосредственно из оснований III а и III б обработкой последних сильными аминами при температуре 95—100 °С.

N-(2-Тиазолил)-N'-2-пропенилтиомочевины VI и VII под действием брома в хлороформе образуют 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-тиазолил)тиазолы (схема 2), которые выделяются из реакционной смеси в виде трибромидов VIII а и IX а соответственно. При этом бромциклизация аллилтиомочевины VII сопровождается бромированием тиазольного ядра в положение 5. В отличие от соединения VII бромирование тиазольного ядра вещества VI (с образованием продукта VIII в) происходит только при проведении реакции в растворе уксусной кислоты под дей-

ствием трехкратного избытка брома. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [5], в которой было показано, что 2-амино-N-(2-пиридинил)тиазол также легко бромруется в мягких условиях в положение 5 тиазольного ядра, в то время как пиридиновое ядро остается без изменений.

Циклизация соединений VI и VII в растворе этанола под действием двукратного избытка иода приводит к образованию солей VIII б и IX б соответственно.

После обработки солей VIII а,б,в и IX а,б раствором сульфита натрия были получены основания X а,б,в и XI а,б:



X = Br (а,в); I (б); R = Ph (VI; VIIIa,б,в; Xa,б,в); CH₂COOEt (VII; IXa,б; XIa,б); R¹ = H (VIIIa,б; IXб; Xa,б; XIб); Br (VIIIв; IXа; Xв; XIа)

Схема 2.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены элементным анализом (результаты приведены в таблице), данными спектроскопии ЯМР ¹H, а также химическими превращениями.

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт — ТМС.

N-Гетарил-N'-аллилтиомочевины получены взаимодействием соответствующих гетероциклических аминов с аллилотиоцианатом [6].

N-(2-Пиридинил)-N'-2-пропенилтиомочевина (I) [7]. В 5 мл этанола при температуре 40—50 °С растворили 4.7 г (0.05 моль) 2-аминопиридина,

раствор охладили до 25—30 °С и добавили 5 мл (0.051 моль) аллилотиоцианата. Раствор кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Полученный после охлаждения кристаллический продукт отфильтровали, промыли сначала небольшим количеством охлажденного в бане со льдом этанола, а затем эфиром. Очищали перекристаллизацией из этанола. Выход 7.9 г (82 %). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.33 м (2H, CH₂CH=CH₂);

Физико-химические характеристики соединений I—XI

Соединение	T _{пл} , °С	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
		C	H	Br (I)	N	S		C	H	Br (I)	N	S
I	100–101	55.41	5.59	—	21.42	16.29	C ₉ H ₁₁ N ₃ S	55.93	5.74	—	21.74	16.59
II а	99–101	—	—	60.90	8.59	6.54	C ₉ H ₁₁ Br ₄ N ₃ S	—	—	62.32	8.19	6.25
б	150–151	—	—	56.02	—	7.46	C ₉ H ₁₁ I ₂ N ₃ S	—	—	56.77	—	7.17
III а	126–127	39.60	3.82	29.19	15.21	11.69	C ₉ H ₁₀ BrN ₃ S	39.72	3.70	29.36	15.44	11.78
б	130–131	33.62	3.05	38.91	12.89	10.25	C ₉ H ₁₀ IN ₃ S	33.87	3.16	39.76	13.17	10.05
IV	141–142	56.11	4.50	—	21.52	16.30	C ₉ H ₉ N ₃ S	56.52	4.74	—	21.97	16.77
V	185–187	56.12	4.25	—	21.49	16.34	C ₉ H ₉ N ₃ S	56.52	4.74	—	21.97	16.77
VI	177–178	56.29	4.61	—	15.02	23.45	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ S ₂	56.70	4.76	—	15.26	23.27
VII	108–109	46.05	5.17	—	14.31	22.62	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S ₂	46.30	5.30	—	14.72	22.47
VIII а	56–58	—	—	52.78	6.56	10.91	C ₁₃ H ₁₃ Br ₄ N ₃ S ₂	—	—	53.72	7.06	10.78
б	147–148	—	—	63.15	—	8.31	C ₁₃ H ₁₃ I ₄ N ₃ S ₂	—	—	64.83	—	8.19
в	98–101	—	—	58.71	5.89	9.12	C ₁₃ H ₁₂ Br ₅ N ₃ S ₂	—	—	59.28	6.24	9.52
IX а	65–68	—	—	57.62	6.01	9.41	C ₁₁ H ₁₄ Br ₅ N ₃ O ₂ S ₂	—	—	58.42	6.14	9.38
б	109–111	—	—	62.31	—	8.35	C ₁₁ H ₁₅ I ₄ N ₃ O ₂ S ₂	—	—	64.01	—	8.09
X а	157–158	43.25	3.15	22.10	11.74	18.21	C ₁₃ H ₁₂ BrN ₃ S ₂	44.07	3.41	22.55	11.86	18.10
б	168–169	38.64	2.89	31.15	10.13	15.52	C ₁₃ H ₁₂ IN ₃ S ₂	38.91	3.01	31.62	10.47	15.98
в	165–166	35.90	2.39	36.64	9.47	14.37	C ₁₃ H ₁₁ Br ₂ N ₃ S ₂	36.05	2.56	36.89	9.70	14.80
XI а	104–105	29.54	2.79	35.92	9.31	14.50	C ₁₁ H ₁₃ Br ₂ N ₃ O ₂ S ₂	29.81	2.96	36.06	9.48	14.47
б	70–71	31.41	3.19	30.20	9.71	15.95	C ₁₁ H ₁₄ IN ₃ O ₂ S ₂	32.12	3.43	30.86	10.22	15.59

5.18 д (1H, $J=10.3$ Гц) и 5.26 д (1H, $J=17.3$ Гц) — $=CH_2$; 7.07 м (1H), 7.20 м (1H) и 8.25 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 10.70 с (1H, NH); 11.83 уш. с (1H, NH).

Общая методика получения N-(2-тиазолил)-N'-2-пропенилтиомочевин (VI, VII). Смесь 0.03 моль 2-амино-4-фенилтиазола или этилового эфира 2-амино-4-тиазолилуксусной кислоты и 5.83 мл (0.06 моль) аллилизотиоцианата нагревали на кипящей водяной бане 6—7 ч (для получения соединения VI) или 2 ч (для получения VII). После охлаждения кристаллические продукты отфильтровали, промыли охлажденным этанолом и перекристаллизовали из этанола.

N-(4-Фенил-2-тиазолил)-N'-пропенилтиомочевина (VI) [8]. Выход 5.69 г (69 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.28 м (2H, CH_2); 5.22 д (1H, $J=10.2$ Гц) и 5.31 д (1H, $J=17.1$ Гц) — $=CH_2$; 5.94—6.07 м (1H, CH); 7.31—7.56 м (4H) и 7.86—7.88 м (2H) — ArH и протон тиазольного ядра; 9.62 уш. с (1H, NH); 11.78 с (1H, NH).

N-(4-Карбэтоксиметил-2-тиазолил)-N'-2-пропенилтиомочевина (VII). Выход 6.58 г (77 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.18 т (3H, CH_3 , $J=7.0$ Гц); 2.08 с (2H, CH_2); 4.08 к (2H, CH_2 , $J=7.0$ Гц); 4.20 м (2H, $CH_2CH=CH_2$); 5.15 д (1H, $J=10.5$ Гц) и 5.22 д (1H, $J=17.4$ Гц) — $=CH_2$; 5.86—5.99 м (1H, $CH_2CH=CH_2$); 6.90 с (1H, протон тиазольного ядра); 9.54 уш. с (1H, NH); 11.70 уш. с (1H, NH).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-пиридинил)тиазола (II а). К раствору 0.386 г (2 ммоль) соединения I в 15 мл хлороформа при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки раствор 0.21 мл (4 ммоль) брома, растворенного в 15 мл хлороформа. Перемешивание продолжали еще 2 ч, а затем реакцию смесь оставили при этой же температуре на 10 ч. Образовавшийся мелкокристаллический продукт оранжевого цвета отфильтровали и промыли пентаном. Выход 0.76 г (74 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.91—4.20 м (4H, $2CH_2$); 4.45 м (1H, CH); 7.24 м (1H), 7.35 м (1H) и 8.01 м (1H) — протоны пиридинового ядра; ~11.5 уш. с (NH).

При мольном соотношении аллилтиомочевины и брома 1:1 выход соединения II а снижается до 50—52 %. Использование уксусной кислоты в качестве растворителя также приводит к снижению выхода целевого продукта, кроме того, реакция сопровождается образованием смолообразных веществ.

Иодид 2-амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(2-пиридинил)тиазола (II б). К раствору 0.386 г

(2 ммоль) соединения I в 20 мл этанола при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2—3 ч добавили из капельной воронки раствор 0.508 г (2 ммоль) иода, растворенного в 40 мл этанола. После окончания прибавления раствора иода реакцию смесь, которая приобрела коричневую окраску, продолжали перемешивать еще 2 ч, а затем оставили при этой же температуре на 15 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С. К полученному маслообразному продукту добавили 2—3 капли этанола и тщательно растерли. Образовавшийся мелкокристаллический продукт коричневого цвета отфильтровали и промыли пентаном. Выход 0.82 г (92 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.65—4.20 м (4H, $2CH_2$); 4.40 м (1H, CH); 7.21 м (1H), 7.36 м (1H), 8.01 м (1H) и 8.43 м (1H) — протоны пиридинового ядра; ~11.85 уш. с (NH).

При проведении реакции в растворе уксусной кислоты или хлороформа также образуется соединение II б, однако выходы ниже.

Использование в этой реакции избытка иода (при мольном соотношении аллилтиомочевины и иода 1:2) образуется соль состава $C_9H_{10}IN_3S \cdot HI_3$.

Общий метод получения оснований III а и III б. А. К раствору 2 ммоль соответствующей соли II а или II б в 20 мл диметилсульфоксида добавили небольшими порциями при перемешивании 20—25 мл 20 %-го водного раствора ацетата натрия. Через 3—6 ч образовавшийся мелкокристаллический осадок белого цвета отфильтровали и промыли водой, этанолом и эфиром. Для отделения небольшого количества смолообразных примесей полученные продукты растирали с 0.5—1 мл ацетона. Кристаллизовали из этанола. Выход соединения III а 0.36 г (66 %); III б — 0.45 г (70 %).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-пиридинил)тиазол (III а). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.59—3.81 м (4H, $2CH_2$); 4.00 м (1H, CH); 6.93 м (1H), 7.13 м (1H), 7.65 м (1H) и 8.24 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 9.25 уш. с (1H, NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(2-пиридинил)тиазол (III б). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.43—3.76 м (4H, $2CH_2$); 3.98 м (1H, CH); 6.94 м (1H), 7.15 м (1H), 7.66 м (1H) и 8.23 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 9.37 уш. с (1H, NH).

Б. К раствору 2 ммоль соли II а или II б в 20 мл ДМСО добавили небольшими порциями при перемешивании 40—50 мл 5 %-го водного раствора сульфита натрия. Через 12 ч образовавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровали и обработали, как указано в методе А. Выход III а

0.42 г (77 %), III б — 0.57 г (89 %).

2-Амино-4,5-дигидро-5-метилиден-N-(2-пиридинил)тиазол (IV). В 10 мл морфолина растворили 0.638 г (2 ммоль) соединения III б. Через 20 ч раствор разбавили водой (100 мл) и оставили еще на 12 ч. Полученный мелкокристаллический продукт отфильтровали, промыли водой, этанолом и эфиром, а затем перекристаллизовали из этанола. Выход 0.24 г (62 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.50 с (2H, CH_2); 5.21 м (2H, $=\text{CH}_2$); 6.92 м (1H), 7.25 м (1H), 7.66 м (1H) и 8.22 м (1H) — протоны пиридинового ядра; ~9.44 уш. с (NH).

2-Амино-5-метил-N-(2-пиридинил)тиазол (V). А. Раствор 0.382 г (2 ммоль) соединения IV в 7 мл морфолина нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 ч, а затем охладили и разбавили водой (70 мл). Выкристаллизовавшийся через 5—7 ч мелкокристаллический продукт отфильтровали, промыли водой, этанолом, эфиром и перекристаллизовали из этанола. Выход 0.20 г (52 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.33 с (3H, CH_3); 6.88 м (1H), 7.04 м (1H), 7.67 м (1H) и 8.24 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 11.03 с (1H, NH).

Б. Раствор 2 ммоль соединения III а или III б в 20—25 мл морфолина нагревали на кипящей водяной бане в течение 12—14 ч (III а) или 7—8 ч (III б), а затем охладили, разбавили водой (80—100 мл) и оставили на 10—12 ч. Выкристаллизовавшийся продукт отфильтровали, промыли водой, этанолом, эфиром и перекристаллизовали из этанола. Выход 0.14—0.19 г (37—50 %).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазола (VIII а). В 20 мл хлороформа при нагревании до 40—50 °С растворили 0.55 г (2 ммоль) соединения VI. К полученному раствору при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки 0.21 мл (4 ммоль) брома, растворенного в 15 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали еще 2 ч, а затем оставили при этой же температуре на 12 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С. Оранжевый мелкокристаллический продукт отделили фильтрованием от небольшого количества маслообразных примесей и промыли пентаном. Выход 0.88 г (74 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.72—4.00 м (4H, 2CH_2); 4.34 м (1H, CH); 7.34—7.48 м (3H, ArH); 7.67 с (1H, протон тиазольного ядра); 7.93—7.95 м (2H, ArH).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-фенил-2-тиазолил)тиазола (VIII в). К раствору 0.55 г (2 ммоль) соединения VI в 15 мл

уксусной кислоты при температуре 15—17 °С и непрерывном перемешивании в течение 3 ч добавили из капельной воронки раствор 0.31 мл (6 ммоль) брома в 15 мл CH_3COOH . Реакционную смесь перемешивали еще 5 ч, а затем оставили на 15 ч. Выкристаллизовавшийся продукт отфильтровали и промыли пентаном. Выход 1.05 г (78 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.71—3.89 м (4H, 2CH_2); 4.23 м (1H, CH); 7.40—7.52 м (3H, ArH); 7.91—7.94 м (2H, ArH).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазола (IX а). К раствору 0.57 г (2 ммоль) соединения VII в 15 мл хлороформа при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки 0.26 мл (5 ммоль) брома, растворенного в 15 мл хлороформа. Перемешивание продолжали еще 2 ч, а затем реакционную смесь оставили при этой же температуре на 15 ч. Хлороформ отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С. Образовавшийся мелкокристаллический продукт оранжевого цвета отделили фильтрованием от маслообразных примесей и промыли пентаном. Выход 0.93 г (68 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.21 т (3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц); 3.68 с (2H, CH_2); 3.75—3.96 м (4H, 2CH_2); 4.12 к (2H, CH_2 , $J=7.2$ Гц); 4.33 м (1H, CH).

При проведении бромциклизации в растворе уксусной кислоты выход соединения IX а ниже.

Общая методика иодциклизации соединений VI и VII. В 70 мл этанола при нагревании до 50—60 °С растворили 2 ммоль соединения VI или VII. К полученному раствору при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки раствор 1.02 г (4 ммоль) иода в 70 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали еще 4 ч, а затем оставили при этой же температуре. Через 15—20 ч этанол отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С.

Выкристаллизовавшийся из реакционной смеси *триодид 2-амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазола (VIII б)* отфильтровали и промыли пентаном. Выход 1.31 г (84 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.56—3.95 м (4H, 2CH_2); 4.30 м (1H, CH); 7.37—7.48 м (3H, ArH); 7.65 с (1H, протон тиазольного ядра); 7.91—7.93 м (2H, ArH).

Триодид 2-амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазола (IX б) выделился в виде масла, которое при растирании с 3—4 каплями этанола закристаллизовалось. Продукт отфильтровали и промыли пентаном. Выход

1.17 г (74 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.22 т (3H, CH_3 , $J=7.0$ Гц); 3.63–4.00 м и 3.81 с (6H, 3CH_2); 4.13 к (2H, CH_2 , $J=7.0$ Гц); 4.51 м (1H, CH); 7.17 с (1H, протон тиазольного ядра); ~10.00 уш. с (NH).

Основания X а-в и XI а,б получали исходя из 1 ммоль солей VIII а,б,в и IX а,б в соответствии с методом Б, приведенным выше для получения соединений III а,б. Продукты X а-в выделились в твердом виде, а соединения XI а и XI б — в виде масла, которое закристаллизовалось в течение 3–4 сут. Соединения X а-в очищали перекристаллизацией из этанола, а XI а,б — из смеси этанол—ацетон 1:1.

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X а). Выход 0.25 г (72 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.72–3.80 м (4H, 2CH_2); 4.13 м (1H, CH); 7.28–7.51 м (4H) и 7.91–7.94 м (2H) — протоны бензольного и тиазольного ядер; 8.60 уш. с (NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X б). Выход 0.31 г (77 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.45–3.61 м (4H, 2CH_2); 4.10 м (1H, CH); 7.29–7.45 м (3H, ArH); 7.52 с (1H, протон тиазольного ядра); 7.91–7.94 м (2H, ArH); ~8.60 уш. с (NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X в). Выход 0.35 г (81 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.61–3.79 м (4H, 2CH_2); 4.13 м (1H, CH); 7.40–7.51 м (3H, ArH); 7.93–7.95 м (2H, ArH); 8.87 уш. с (1H, NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазол (XI а). Выход 0.23 г (52 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20 т (3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц); 3.61 с (2H, CH_2); 3.66–3.78 м (4H, 2CH_2); 4.11 к и ~4.10 уш. с (3H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 8.82 уш. с (1H, NH).

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 31.10.2005

УДК 547.514.7 + 547.62

Д.А. Писаненко, Ю.И. Смирнов-Замков, Ю.И. Сребродольский

РЕАКЦИЯ 3-(2-АЛКОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТЕНОВ С ФЕНОЛОМ И ЕГО ЭФИРАМИ В ПРИСУТСТВИИ $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

Изучена реакция 3-(2-метокси- и этоксифенил)циклопентенов с фенолом, анизолом и фенетолом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ при 60–85 °С в растворителе CCl_4 . Установлено, что вместо ожидаемых 1,2- и 1,3-дизамещенных циклопентанов образуются 1,1-диарилциклопентаны, ионному гидрированию подвергается толь-

© Д.А. Писаненко, Ю.И. Смирнов-Замков, Ю.И. Сребродольский, 2007

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазол (XI б). Выход 0.33 г (80 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20 т (3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц); 3.45–3.55 м (4H, 2CH_2); 3.62 с (2H, CH_2); 4.10 к и 4.11 м (3H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 6.84 с (1H, протон тиазольного ядра); ~8.52 уш. с (NH).

РЕЗЮМЕ. Показано, що циклізація N-гетарил-N'-2-пропенілтіосечовин під дією бромю або йоду приводить до утворення 2-аміно-4,5-дигідро-5-(галогенометил)-N-гетарилтіазолів. Вивчено вплив природи розчинника, а також надлишку циклізуючого агента на перебіг реакції.

SUMMARY. It was stated, that cyclization of N-hetaryl-N'-2-propenylthioureas under action of bromine or iodine gives a rise to 2-amino-4,5-dihydro-5-(halogenmethyl)-N-hetarylthiazoles. It was studied influence of cyclizing agent surplus on occur of the reaction.

1. Gabriel S. // Ber. -1889. -22, № 2. -S. 2984—2991.
2. Дегурко Т.А., Станинец В.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1973. -35, № 4. -С. 345—347.
3. Зборовский Ю.Л., Орысык В.В., Добош А.А. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 8. -С. 1255—1262.
4. Зборовский Ю.Л., Орысык В.В., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. и фарм. химии. -2003. -1, вып. 3-4. -С. 80—86.
5. Vxdeker J., Hauser S., Selle U., Kxppel H. // J. Prakt. Chem. -1974. -316, № 6. -S. 881—885.
6. Новиков Е.Г., Швецова-Шиловская К.Д., Мельников Н.Н. и др. // Химия гетероциклических соединений. Азотсодержащие гетероциклы. -Рига: Зинатне, 1967. -Сб. 1. -С. 232, 233.
7. Каранов Э., Васильев Г. // Докл. АН СССР. -1964. -156, № 4. -С. 957—960.
8. Sahu M., Garnaik B.K., Behera R.K. // Ind. J. Chem. -1987. -26 В, № 8. -P. 779—781.