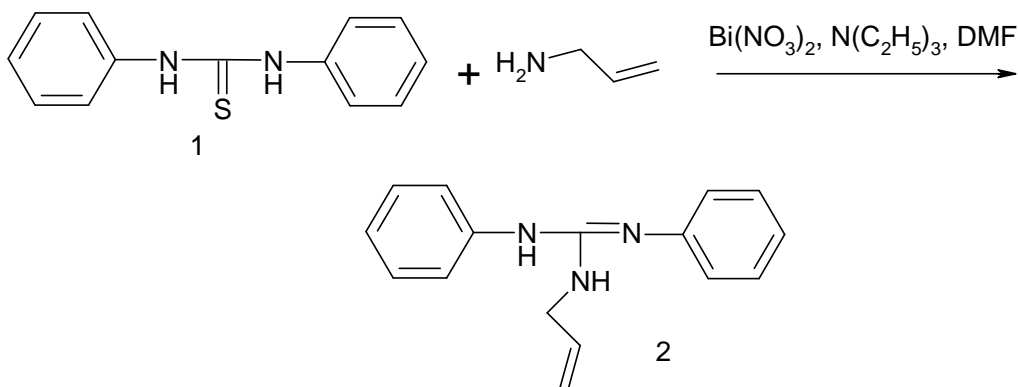


УДК 547.781.8

**СИНТЕЗ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ АЛІЛДИФЕНІЛГУАНІДІНУ****Дзондза Н.Ф., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.***ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, вул. Фединця 53/1.*

Відомо, що похідні гуанідину входять до складу біологічно активних речовин. Пошук нових підходів в синтезі таких систем представляє науковий інтерес. З літературних даних слідує, що ефективним є синтез таких похідних із відповідних тиосечовин дією амінів [1-6]. В якості тиосечовини використано N,N-дифенілтиосечовину (1). Модифікувати тиосечовину 1 в гуанідин



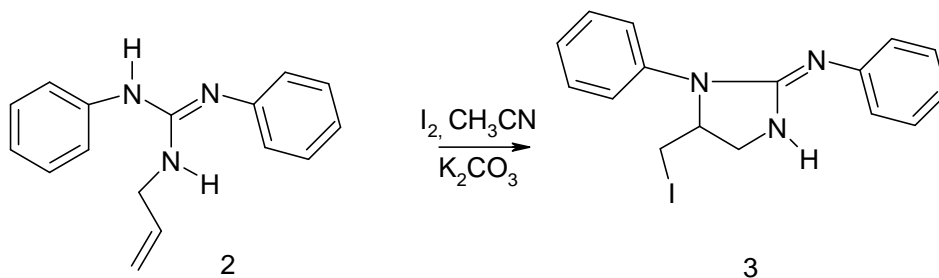
Склад та будова гуанідину 2 доведені елементним аналізом на Нітроген та спектром ПМР. В спектрі ПМР сполуки 2 чітко проявляються сигнали протонів алільного фрагменту – дублет протонів метиленаміно-групи при 4.04 м.ч., два дублети протонів метиліденової групи при 5.30 м.ч. та мультиплет протонів метінової групи при 5.91 м.ч., що разом з сигналами протонів двох фенільних кілець та двох іміно-груп свідчить про утворення гуанідину 2.

Алілдіфенілгуанідин 2 є перспективним об'єктом для дослідження реакцій з електрофільними реагентами [7]. Він містить декілька нуклеофільних центрів, а саме – електронна густина алільного фрагменту та декілька атомів Нітрогену, хоча їх нуклеофільність дещо нижча, внаслідок впливу бензенових кілець.

можна нуклеофільним заміщенням сульфору під дією аміну, використовуючи як меркурій (II) галогенід, так і вісмут (III) нітрат. Виходи гуанідину при використанні меркурій хлориду є високим, однак чистота продукту є недостатньою, тому використовувався вісмут (III) нітрат. Слід зауважити, що виходи були порівняльні, а при збільшенні часу реакції зростали (72%).

Йодування алілдіфенілгуанідину 2 проводили в середовищі ацетонітрилу з еквімолярною кількістю йоду, розчиненого в ацетонітрилі, та калій карбонату як дегідробромуючого агенту. Тривале перемішування реакційної суміші призвело до утворення маслоподібної речовини, яку обробляли хлороформом, внаслідок чого одержали кристалічну речовину - 1,3-діазолідин 3. Склад та будова сполуки 3 доведені елементним аналізом на Нітроген та спектром ПМР.

В спектрі ПМР 1,3-діазолідину 3 відсутні сигнали протонів алільного фрагменту, натомість проявляються сигнали протонів ендо- та екзоциклічних метиленових груп та ендоциклічної метінової групи, що свідчить про проходження циклізації.



Таким чином, нуклеофілним заміщенням сульфуру у тiosечовині ненасиченим аміном у присутності вісмут нітрату синтезовано нову ненасичену похідну гуанідину, яка під дією йоду як електрофільного агента утворює гетероциклічну сполуку.

#### Експериментальна частина

**N-Аліл-N',N''-дифеніл гуанідин (2).** До 11.4 г (0,05 моль) дифенілтіосечовини, розчиненої в 20мл ДМФА, додають 7,8 мл (57 г, 1 моль) аліламіну, 27 мл (20,2 г, 0,61 моль) триетиламіну та 24,25 г пентагідрату вісмут (III) нітрату. Суміш перемішують протягом 24 годин. Осад фільтрують, промивають декількома порціями (по 10 мл) хлороформу. Із фільтрату випарюють розчинник, осад перекристалізують із суміші етилацетат-петролейний ефір. Вихід: 9,05 г (72%).  $T_{\text{топл}}$  85-87°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., J (Гц): 4.04 (2H, с, N-CH<sub>2</sub>), 5.30 (2H, дд, =CH<sub>2</sub>), 5.91 (1H, м, =CH), 7.16 (10H, м, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.31 (1H, с, NH), 10.00 (1H, с, NH). Знайдено %N 16,51 C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Обчислено %N 16,72

**5-Йодометил-1-феніл-2-феніліміно-2,3,4,5-тетрагідро-1H-імідазол (3).** До 0.6 г (0.0025 моль) N-аліл-N',N''-дифенілгуанідину, розчиненого у 15 мл ацетонітрилу, додають 0.63 г (0.0025 моль) йоду, розчиненого у 20 мл ацетонітрилу та 0.35 г (0.0025 моль) калій карбонату. Суміш перемішують протягом 12 годин. Осад фільтрують, фільтрат упарюють. Утворене масло розчиняють в хлороформі, з якого випадає дрібнокристалічний осад коричневого кольору, який обробляють петролейним ефіром. Вихід: 0,58 г (63%).

$T_{\text{топл}}$  105-107 °C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., J (Гц): 3.43 (2H, м, CH<sub>2</sub>I), 3.79, 4.34 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 4.64 (1H, м, CH), 7.32-7.42 (10H, м, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Знайдено %N 10,89. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>I. Обчислено %N 11,14

#### Література

1. S. Cunha, M. Costa, H. Napolitano, C. Lariucci, I. Vencato. Studi of N-benzoyl-activation in HgCl<sub>2</sub>-promoted guanylation reaction of thioureas. Synthesis and structural analysis of N-benzoyl-guanidines. // Tetrahedron.-2001.-vol. 57.- P. 1671-1675.
2. S. Cunha, B. de Lima, a. de Souza. Bismuth nitrate pentahydrate: a new and environmentally benign reagent for guanylation N-benzoylthioureas. // Tetrahedron letters.-2002.-vol. 43.- P. 49-52.
3. M. Poss, E. Iwanowicz, J. Reid, j. Lin, Z. Gu. A mild and efficient method for the preparation of guanidines. // Tetrahedron letters.-1992.-vol. 33.- N40.- P. 5933-5936.
4. N. Srinivasan, K. Ramadas. Role of quaternary ammonium permanganates in the synthesis of substituted guanidines – a comparative study. // Tetrahedron letters.-2001.-vol. 42.- P. 343-346.
5. Katritzky A., Khashab N., Haase D., Yoshioka M., Ghiviriga I., Steel P. C-Aminoimidoylation and C-Thiocarbamoylation of Esters, Sulfones, and Ketone. // J.Org.Chem.- 2007.-vol-72.- N 18/- P.6742-6748.
6. Ueda Taisei, Asahi Masumi, Nagai Shin-ichi, Sakakibara Jinsaku. Reaction of lumichrome or 2-thiolumichrome with alkylamines. // J. Heterocycl. Chem.- 1991.- vol 28- N 6, S 1485-1490.
7. Masanori Watanabe, Hiroshi Okada, Takayuki Teshima, Michihiko Noguchi, Akikazu Kakehi. A facile and regio- and stereo-selective preparation of bicyclic guanidines by iodocyclization of 3-(alk-2-enyl)-2-(substituted amino)-1-imidazolin-4-ones. // Tetrahedron.-1996.- vol. 52.- N 8.- S. 2827-2838.

## SYNTHESIS AND HETEROCYCLIZATION OF ALLYLDIPHENYLGUANIDINE

Dzondza N.F., Onysko M.Yu., Lendel V.G.

New unsaturated derivative of guanidine was synthesised with nucleophilic substitution of sulfur in thioarea, using allylamine in presence of bismuth nitrate, which gave heterocyclic compound after reaction with iodine.