

Г. Ф. Вафина (к.х.н., доц., с.н.с.)¹, Н. М. Шарипова (студ.)², М. Д. Ханова (к.х.н., н.с.)¹

МАЛЕОПИМАРАМИДЫ: СИНТЕЗ НОВЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН И ТИОМОЧЕВИН

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347)2355288, e-mail: vafina@anrb.ru

² Башкирский государственный университет,
кафедра технической химии и материаловедения
450078, г. Уфа, ул. Мингажева, 100

G. F. Vafina¹, N. M. Sharipova², M. D. Khanova¹

MALEOPIMARAMIDES: SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED UREAS AND THIOUREAS

¹ Ufa Institute of Chemistry of RAS
71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: vafina@anrb.ru

² Bashkir State University
100, Mingazheva Str., 450078, Ufa, Russia

На основе реакции 2-амино- или 2-(4-аминофенил)малеопимарамида с изоцианатами или изотиоцианатами синтезированы новые малеопимарамидамещенные мочевины и тиомочевины с выходами 82–95 %. Разработан способ получения малеопимарамидамещенной мочевины взаимодействием малеопимаровой кислоты с N-аллилтиомочевинной при кипячении в толуоле с насадкой Дина-Старка. Строение всех синтезированных соединений доказано на основании данных масс- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа.

Ключевые слова: малеопимарамиды; малеопимаровая кислота; мочевины; смоляные кислоты; тиомочевины.

Работа выполнена по теме №АААА-А17-117011910025-6 «Синтез биологически активных гетероциклических и терпеноидных соединений» гос. задания.

Среди природных объектов, имеющих большой синтетический потенциал и являющихся перспективными в плане поиска препаратов для медицины, выделяются смоляные кислоты, легкодоступные из возобновляемого сырья. С этой точки зрения представляют интерес производные малеопимаровой кислоты (МПК) – диенового аддукта растительного метаболита левопимаровой кислоты и малеинового ангидрида, обладающие антибактериальными, противовоспалительными и противоязвен-

Based on the reaction of 2-amino- or 2-(4-aminophenyl) maleopimaramide with isocyanates or isothiocyanates, new maleopimaramid-substituted ureas and thioureas with yields of 82–95 % have been synthesized. A method for obtaining maleopimaramid-substituted urea by the reaction of maleopimaric acid with N-allylthiourea was developed by reflux in toluene with a Dean-Stark trap. The structure of all synthesized compounds is proved on the basis of mass and NMR spectroscopy, elemental analysis data.

Key words: maleopimaramids; maleopimaric acid; resin acids; thiourea; urea.

The work is done on the theme of the state tasks No. АААА-А17-117011910025-6 «Synthesis of biologically active heterocyclic and terpenoid compounds».

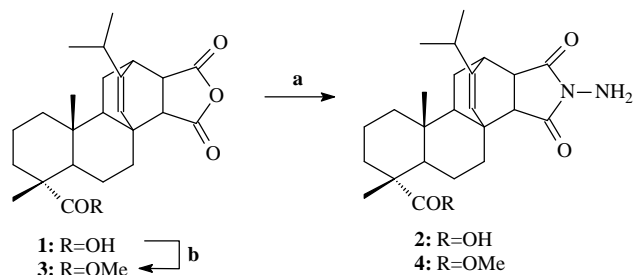
ными свойствами¹. Малеопимаровая кислота содержит в своей структуре оптически активный дитерпеновый и ангидридный фрагменты и может быть использована в качестве хиральной матрицы в синтезе более сложных объектов или в качестве транспортного средства для точечной доставки лекарственных препаратов. Кроме того, химическое поведение этого легкодоступного оптически активного соединения было до сих пор мало исследовано в плане поиска физиологически активных соединений: основные работы в этой области посвящены

Дата поступления 24.05.18

получению полимерных материалов: красок, пленок, полимеров, клеев и эпоксидных смол ².

Замещенные мочевины, в том числе тиомочевина, находят разнообразное применение в промышленности, технике, сельском хозяйстве, медицине ^{3, 4}. Они широко используются в качестве лекарственных препаратов и красителей, пестицидов и регуляторов роста растений, являются эффективными присадками различного назначения к углеводородным топливам и маслам, полимерным материалам. Донорные атомы кислорода, азота и серы в замещенных тиомочевинах, способные скоординировать атомы переходных металлов, позволяют синтезировать множество соединений, находящихся применение в качестве нейтральных лигандов, моно- или дианионов ^{4–9}. В связи с этим нам представлялось перспективным ввести фрагменты замещенных мочевины и тиомочевина в молекулу малеопимаровой кислоты.

Одним из простых и удобных методов синтеза замещенных мочевины и тиомочевина, использованным в данной работе, является взаимодействие NH_2 -группы с изоцианатами или изотиоцианатами. Введение аминогруппы в молекулу малеопимаровой кислоты осуществляли ее взаимодействием с гидразингидратом в бензоле при комнатной температуре. В результате реакции с количественным выходом получен 2-аминомалеопимарамид **2** (схема 1). Для изучения зависимости структура–растворимость взаимодействием с диазометаном синтезирован метиловый эфир МПК **3**, из которого с выходом 70% был получен метил 2-аминомалеопимарамид **4** (схема 1). К сожалению, карбоксиметильная группа ухудшила растворимость 2-аминомалеопимарамида **4** незначительно.



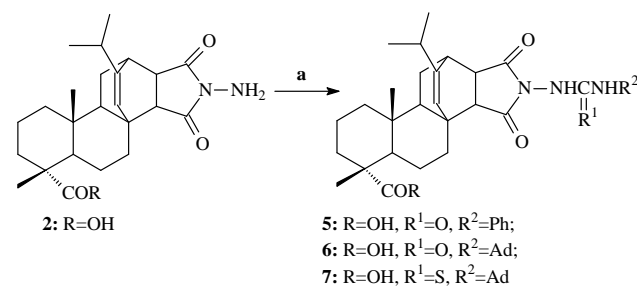
Реагенты и условия: а – N_2H_4 , C_6H_6 , rt (99% **2**, 70% **4**); б – CH_2Cl_2 , CH_2N_2 , Et_2O , 0–5 °С (99% **3**)

Схема 1

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Для точного отнесения сигналов каркасных атомов здесь и

далее зарегистрированы спектры в режимах COSY, TOCSY, NOESY, а также ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC. Редактирование спектров ЯМР ^{13}C проводили на основании экспериментов DEPT-90 и DEPT-135 ¹⁰. На основании спектров HSQC установлены хим. сдвиги протонов соответствующих углеродных атомов. В спектрах H–H COSY подтверждено взаимодействие геминальных и вицинальных протонов, а в спектрах HMBC подтверждено дальнейшее взаимодействие протонов с геминальными и вицинальными углеродными атомами. Так, в спектре ЯМР ^{13}C (режим J-модуляции) соединения **4** наблюдали смещение синглетных сигналов углеродных атомов C-1 и C-3 (δ_{C} 171.06 и 172.77 м. д.) в слабую область поля (δ_{C} 176.27 и 177.43 м. д.).

Реакцию 2-аминомалеопимарамида **2** с изоцианатами или изотиоцианатами проводили в среде ДМФА при комнатной температуре (схема 2). В качестве изоцианатной компоненты использовались фенилизотиоцианат, адамантилизоцианат и адамантилизоотиоцианат. В результате реакции получены малеопимарамид-замещенные мочевины и тиомочевина **5–7** с выходами 82–95 %.



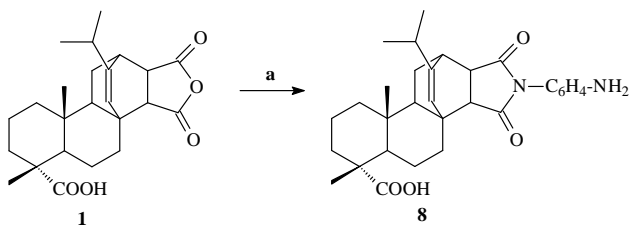
Реагенты и условия: а – R_2NCO или R_2NCS , DMF, rt (95% **5**, 95% **6**, 82% **7**)

Схема 2

Подтверждением образования мочевины **6** является смещение в спектре ЯМР ^{13}C (режим J-модуляции) синглетных сигналов углеродных атомов C-1 и C-3 (δ_{C} 176.11 и 175.03 м. д.) в сильную область поля (δ_{C} 175.99 и 174.60 м. д.) и появление синглетного сигнала NH–CO–NH в области 154.64 м.д. Соединения **5** и **7** практически не растворимы в дейтерорастворителях, поэтому охарактеризованы с помощью ПМР и масс-спектров, элементного анализа.

Еще один малеопимарамид, содержащий аминную компоненту, получили при кипячении МПК **1** с *n*-фенилендиамином в толуоле с насадкой Дина-Старка (схема 3). Выход 2-(4-аминофенил)малеопимарамида **8** составил

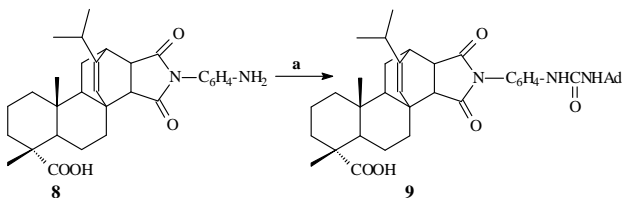
95%. Для соединения **8** уточнены некоторые физико-химические характеристики, отсутствующие в оригинальной работе ¹¹.



Реагенты и условия: а – NH_2PhNH_2 , толуол, кипячение, Дина-Старка (95% **8**)

Схема 3

Реакцию 2-(4-аминофенил)малеопимарамида **8** с адамантилизоцианатом проводили в тех же условиях, что и для 2-аминомалеопимарамида **2** (схема 4). В результате реакции получили мочевины **9** с выходом 88%.

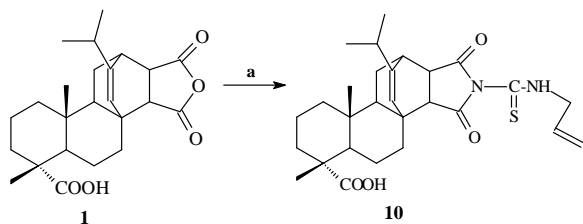


Реагенты и условия: а – AdNCO , DMF, rt (88% **9**)

Схема 4

Подтверждением образования соединения **9** является наличие в спектре ЯМР ¹⁵N двух пиков в области 109.13 и 192.75 м. д.

Легкость получения малеопимарамида **8** стимулировала нас исследовать в аналогичных условиях взаимодействие МПК с N-аллилтиомочевинной (схема 5). В результате реакции с выходом 95% была получена тиомочевина **10**.



Реагенты и условия: а – $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHAlI}$, толуол, кипячение, Дина-Старка (95% **10**)

Схема 5

Подтверждением образования тиомочевины **10** является смещение в спектре ЯМР ¹³C (режим J-модуляции) синглетных сигналов уг-

леродных атомов С-1 и С-3 (δ_{C} 171.06 и 172.77 м. д.) в сильную область поля (δ_{C} 169.32 и 167.51 м. д.) и появление синглетного сигнала С=S в области 174.91 м. д.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на приборах Bruker AM-300 (300.13 и 75.47 МГц) и Bruker Avance III 500 (500.13 и 125.75 МГц), в 10–20%-ных растворах дейтерорастворителя, внутренний стандарт – сигнал дейтерорастворителя. Химические сдвиги приводятся в шкале δ . ИК спектры сняты на приборе Shimadzu в тонком слое или в суспензии в нуйоле. Элементный анализ проводили на анализаторе Еуго ЕА 3000. Масс-спектры химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) были получены на ВЭЖХ-масс-спектрометре LCMS-2010 EV (Shimadzu) (прямой шприцевой ввод образца, раствор образца в метаноле, подвижная фаза метанол:вода, 95:5) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при напряжении ионизирующего игольчатого электрода коронного разряда 4.5 и -3.5 кВ соответственно. Скорость потока подвижной фазы 0.1 мл/мин. Температура интерфейса и напряжение на капилляре интерфейса 250 °С 5-(-5) В соответственно. Температура нагревателя 200 °С, температура испарителя 230 °С. Скорость потока распыляющего газа (азот) 2.5 л/мин. Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer 341 ($\lambda=589$ нм) при 20 °С. Температура плавления не корректна и определена на аппарате «Voetius». ЯМР и ИК спектры записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-А», вещества обнаруживали с помощью опрыскивания пластинок 5%-ным раствором H_2SO_4 с последующим нагреванием до 100–120 °С. В качестве элюента использовали систему растворителей – хлороформ:метанол (50:1, 10:1, 5:1).

Малеопимаровая кислота синтезирована по ¹², все физико-химические данные МПК соответствовали литературным.

Методика синтеза 2-аминомалеопимарамидов 2, 4. К смеси 1.2 г (3 ммоль) МПК **1** (метил МПК **3**) в 10 мл бензола прибавили 0.2 мл (100%-го) гидразингидрата, перемешивали при комнатной температуре 6 ч. Отфильтровали выпавший осадок, промыли бензолом.

(6R,9aR)-2-Амино-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоновая кислота (2). Выход: 99%. R_f 0.42, т.пл. 253-257 °С (C_6H_6) (т.пл.лит 255-257 °С), $[\alpha]_D^{20}$ -39.3° (с 1.0, $CHCl_3+MeOH$, 1:1) $[\alpha]_{Dlum}^{20}$ -53.2° (с 1.0, $CHCl_3$). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3339, 3281, 3180, 1688, 1465, 1357, 1266, 1251, 1194, 1019. Спектр ЯМР ^{13}C ($MeOD+CDCl_3$, δ м.д.): 15.42 (к, Me), 16.63 (к, Me), 17.01 (т, C-8), 20.00 (к, Me), 20.56 (к, Me), 21.58 (т, C-5), 27.52 (т, C-10), 32.62 (д, C-14), 35.14 (т, C-4), 35.41 (д, C-11), 36.76 (т, C-7), 37.50 (с, C-9a), 38.08 (т, C-9), 40.64 (с, C-6), 43.38 (д, C-11a), 46.79 (с, C-3b), 49.28 (д, C-9b), 50.82 (д, C-3a), 53.90 (д, C-5a), 124.46 (д, C-13), 146.98 (д, C-12), 175.03 (с, C-3), 176.11 (с, C-1), 182.41 (с, COO). Найдено, %: С 69.26, Н 8.33, N 7.34. $C_{24}H_{34}N_2O_4$. Вычислено, %: С 69.47, Н 8.20, N 6.75.

Метил (6R,9aR)-2-Амино-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (4). Выход: 70%. R_f 0.6, т.пл. 145-150 °С (C_6H_6), $[\alpha]_D^{20}$ -53° (с 5.08, $CHCl_3$). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3347, 3263, 1721, 1687, 1587, 1462, 1377, 1296, 1250, 1185, 1152, 1141, 1105, 1072, 951. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ м.д., J Гц): 0.63 (с, 3H, Me), 0.95 (д, 3H, Me, $J = 7.1$), 0.97 (д, 3H, Me, $J = 7.1$), 0.98 (м, 1H, H-9экв), 1.16 (с, 3H, Me), 1.17 (м, 1H, H-8экв), 1.24-1.30 (м, 1H, H-10экв), 1.43-1.51 (м, 3H, H-9акс, 5экв, 5a), 1.51-1.59 (м, 3H, H-8акс, 5акс, 7экв), 1.64-1.69 (м, 1H, H-4экв), 1.69-1.84 (м, 3H, H-7акс, 10акс, 9b), 2.19 (м, 1H, H-14), 2.47-2.51 (м, 1H, H-4акс), 2.53 (д, 1H, H-3a, $J_{3a-11a} = 7.9$), 2.87 (д.д, 1H, H-11a, $J_{11a-3a} = 7.9$, $J_{11a-11} = 2.9$), 3.03 (уш.с, 1H, H-11), 3.68 (с, 3H, Me), 5.38 (с, 1H, H-13). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ м.д.): 16.22 (к, Me), 17.20 (к, Me), 17.78 (т, C-8), 20.62 (к, Me), 21.20 (к, Me), 22.62 (т, C-5), 28.41 (т, C-10), 33.63 (д, C-14), 36.16 (т, C-4), 36.45 (д, C-11), 37.60 (т, C-7), 38.52 (с, C-9a), 38.98 (т, C-9), 41.52 (с, C-6), 44.32 (д, C-11a), 48.09 (с, C-3b), 50.41 (д, C-9b), 51.75 (д, C-3a), 52.49 (к, COOMe), 54.92 (д, C-5a), 129.02 (д, C-13), 148.07 (д, C-12), 176.27 (с, C-3), 177.49 (с, C-1), 180.60 (с, COO). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м.д.: -192.32 (N-2). Масс-спектр, m/z : 429 $[M^++1]$. Найдено, %: С 69.84, Н 8.89, N 6.74. $C_{25}H_{36}N_2O_4$. Вычислено, %: С 70.00, Н 8.40, N 6.53.

Методика синтеза замещенных мочеви и тиомочевин на основе 2-аминомалеопимарамидов. К 0.55 г (1.45 ммоль) 2-аминомалеопи-

марамида в 20 мл ДМФА прибавили при перемешивании и комнатной температуре 3.55 ммоль соответствующего изотио- или изоцианата. По окончании реакции (контроль по ТСХ) растворитель отогнали при уменьшенном давлении, остаток сушили в вакууме при $T \geq 80$ °С 2 ч. При необходимости очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 .

(6R,9aR)-2-[(Анилинокарбонил)амино]-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоновая кислота (5). Выход: 95%. R_f 0.63, т.пл. 237-241 °С (C_6H_6), $[\alpha]_D^{20}$ +34° (с 0.1, $CHCl_3+MeOH$). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3366, 3297, 1737, 1713, 1674, 1649, 1557, 1500, 1464, 1449, 1378, 1315, 1296, 1235, 1212, 753, 697. Спектр ЯМР 1H ($MeOD$, δ м.д., J Гц): 0.60 (с, 3H, Me), 0.87 (д, 6H, Me, $J = 6.1$), 1.12 (с, 3H, Me), 2.20 (м, 1H, H-14), 5.47 (с, 1H, H-13), 7.00, 7.30 (м, 5H, Ph). Масс-спектр, m/z : 534 $[M^++1]$. Найдено, %: С 69.31, Н 7.06, N 8.24. $C_{31}H_{39}N_3O_5$. Вычислено, %: С 69.71, Н 7.31, N 7.87.

(6R,9aR)-2-[(1-Адаманил)карбонил]амино]-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоновая кислота (6). Выход: 95%. R_f 0.59, т.пл. 171-174 °С (C_6H_6), $[\alpha]_D^{20}$ -16°±1 (с 1.1, $CHCl_3$). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3343, 1724, 1662, 1549, 1456, 1384, 1378, 1360, 1295, 1278, 1235, 1209, 1190, 1102, 1094. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ м.д.): 15.64 (к, Me), 16.66 (к, Me), 17.04 (т, C-8), 20.21 (к, Me), 20.77 (к, Me), 21.68 (т, C-5), 27.66 (т, C-10), 29.44 (д, C-3', 5', 7'), 32.85 (д, C-14), 35.10 (т, C-4), 36.28 (т, C-4', 6', 10'), 36.66 (д, C-11), 36.75 (т, C-7), 37.65 (с, C-9a), 38.21 (т, C-9), 41.61 (т, C-2', 8', 9'), 41.96 (с, C-6), 46.77 (д, C-11a), 49.43 (с, C-3b), 50.81 (д, C-9b), 51.44 (с, C-1'), 51.71 (д, C-3a), 54.30 (д, C-5a), 124.74 (д, C-13), 147.30 (д, C-12), 154.64 (с, NHCONH), 174.60 (с, C-3), 175.99 (с, C-1), 183.02 (с, COO). Найдено, %: С 71.01; Н 8.25; N 7.74. $C_{35}H_{49}N_3O_5$. Вычислено, %: С 70.97, Н 8.28, N 7.10.

(6R,9aR)-2-[(1-Адаманил)карбонотиоил]-амино]-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоновая кислота (7). Выход: 82%. R_f 0.26, т.пл. 175-179 °С, $[\alpha]_D^{20}$ -38° (с 0.1, $CHCl_3+MeOH$). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3354, 3311, 3288, 3201, 1707, 1460, 1377, 1307, 1236, 1164, 1100, 1017, 804. Масс-спектр, m/z : 608 $[M^++1]$. Найдено, %: С 68.99; Н 7.99; N 6.76, S 5.48. $C_{35}H_{49}N_3O_4S$. Вычислено, %: С 69.10, Н 8.06, N 6.91, S 5.26.

(6R,9aR)-2-(4-Аминофенил)-12-изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-e]изоиндол-6-карбоновая кислота (8). Синтезировали по ¹¹. Выход: 95%, *R_f* 0.39, т. пл. 283-285 °С (т. пл. лит. 309-310 °С), $[\alpha]_D^{20}$ -55±1° (с CH₂Cl₂+MeOH). ИК спектр (ν , см⁻¹): 3480, 3420, 3400, 3360, 3220, 1745, 1699, 1620, 1517, 1462, 1378, 1295, 1189, 750. Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆, δ м.д.): 15.75 (к, Me), 17.050 (к, Me), 17.08 (т, C-8), 20.45 (к, Me), 21.05 (к, Me), 21.77 (т, C-5), 27.47 (т, C-10), 32.70 (д, C-14), 35.50 (т, C-4), 35.96 (д, C-11), 36.75 (т, C-7), 38.16 (с, C-9a), 39.5 (т, C-9), 40.80 (с, C-6), 44.77 (д, C-11a), 46.35 (с, C-3b), 49.34 (д, C-9b), 52.05 (д, C-3a), 53.75 (д, C-5a), 113.98 (д, C-3', 5'), 120.79 (с, C-1'), 124.59 (д, C-13), 127.83 (д, C-2', 6'), 146.91 (с, C-4'), 148.93 (д, C-12), 177.53 (с, C-3), 178.57 (с, C-1), 180.24 (с, COO). Масс-спектр, *m/z*: 491 [M⁺+1]. Найдено, %: С 73.21, Н 7.39, N 6.14. C₃₀H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: С 73.38, Н 7.75, N 5.71.

(6R,9aR)-2-(4-[(1-Адамантиламино)карбонил]амино)фенил)-12-изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-e]изоиндол-6-карбоновая кислота (9). Выход: 88%. *R_f* 0.28, т.пл. 216-221 °С, $[\alpha]_D^{20}$ -35° (с 0.1, CHCl₃+MeOH). ИК спектр (ν , см⁻¹): 3363, 1700, 1650, 1603, 1546, 1513, 1462, 1378, 1307, 1231, 1185. Спектр ЯМР ¹³C (MeOD+CDCl₃, δ м.д.): 14.73 (к, Me), 15.75 (к, Me), 16.41 (т, C-8), 19.07 (к, Me), 19.72 (к, Me), 21.11 (т, C-5), 26.88 (т, C-10), 29.03, 29.08 (д, C-3'', 5'', 7''), 32.19 (д, C-14), 35.51 (т, C-4), 35.66 (д, C-11), 35.72, 35.75 (т, C-4'', 6'', 10''), 36.19 (т, C-7), 37.04 (с, C-9a), 37.56 (т, C-9), 40.65 (с, C-6), 41.38, 41.70 (т, C-2'',

8'', 9''), 44.52 (д, C-11a), 46.20 (с, C-3b), 48.76 (д, C-9b), 49.50 (с, C-1''), 51.86 (д, C-3a), 53.62 (д, C-5a), 117.79 (д, C-2', 6'), 124.05 (д, C-13), 126.21 (с, C-1'), 126.49 (д, C-3', 5'), 131.15 (с, C-4'), 146.70 (д, C-12), 159.12 (с, NHCONH), 176.29 (с, C-3), 178.29 (с, C-1), 181.31 (с, COO). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м.д.: -109.13 (N-1), 192.75 (N-2). Найдено, %: С 73.79, Н 8.15, N 6.05. C₄₁H₅₃N₃O₅. Вычислено, %: С 73.67, Н 7.94, N 6.29.

(6R,9aR)-2-[(Аллиламино)карбонотиоил]-12-изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-e]изоиндол-6-карбоновая кислота (10). Смесь 0.7 г (1.75 ммоль) МПК 1 и 3.44 ммоль N-аллилтиомочевинны в 100 мл безводного толуола кипятили с насадкой Дина-Старка. По окончании реакции (контроль по ТСХ) отогнали растворитель при пониженном давлении, сушили в вакууме при T≥80 °С 2 ч. Выход: 95%. *R_f* 0.24, т.пл. 146-149 °С, $[\alpha]_D^{20}$ -9° (с 0.1, CHCl₃+MeOH). ИК спектр (ν , см⁻¹): 3440, 3230, 3170, 1845, 1775, 1692, 1628, 1544, 1462, 1377, 1289, 1238, 1228, 1083, 946, 930. Спектр ЯМР ¹³C (ТФУК+(CD₃)₂CO, δ м.д.): 15.58 (к, Me), 16.26 (к, Me), 17.29 (т, C-8), 19.67 (к, Me), 20.31 (к, Me), 22.39 (т, C-5), 27.75 (т, C-10), 33.78 (д, C-14), 34.45 (т, C-4), 37.04 (д, C-11), 37.55 (т, C-7), 38.51 (с, C-9a), 38.50 (т, C-9), 41.67 (с, C-6), 46.90 (д, C-11a), 44.62 (т, C-1'), 48.42 (с, C-3b), 50.13 (д, C-9b), 54.34 (д, C-3a), 54.34 (д, C-5a), 120.60 (т, C-3'), 125.99 (д, C-13), 134.48 (д, C-2'), 149.76 (д, C-12), 167.51 (с, C-3), 169.32 (с, C-1), 174.91 (с, C=S), 188.24 (с, COO). Найдено, %: С 67.53, Н 7.93, N 6.03, S 6.55. C₂₈H₃₈N₂O₄S. Вычислено, %: С 67.38, Н 7.62, N 5.61, S 6.42.

Литература

1. Толстикова Г. А., Толстикова Т. Г., Шульц Э. Э., Толстикова С. Е., Хвостов М. В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. – Новосибирск: Гео, 2011. – 395 с.
2. Maiti S., Ray S. S., Kundu A. K. Rosin: A renewable resource for polymers and polymer chemicals // *Prog. Polym. Sci.* – 1989. – V.14. – Pp.297-338.
3. Nicolaou, K.C., Montagnon, T. *Molecules That Changed The World.* – Wiley-VCH, 2008. – 385 с.
4. Кучерявый В.Н., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
5. Mansuroglu D. S., Arslan H., Florke U., Kulcu N. Synthesis and characterization of nickel and copper complexes with 2,2-diphenyl-N-(alkyl(aryl)carbamothioyl)acetamide: The crystal structures of HL¹ and *cis*-[Ni(L¹)₂] // *J. Coord. Chem.* – 2008. – V.61. – Pp.3134-3146.

References

1. Tolstikov G. A., Tolstikova T. G., Shul'ts E. E., Tolstikova S. E., Khvostov M. V. *Smolyanye kisloty khvoinykh Rossii. Khimiya, farmakologiya, farmakologiya* [Resin Acids from Coniferous Wood in Russia. Chemistry and Pharmacology]. Novosibirsk, Geo Publ., 2011, 395 p.
2. Maiti S., Ray S. S., Kundu A. K. [Rosin: A renewable resource for polymers and polymer chemicals]. *Prog. Polym. Sci.*, 1989, vol.14, pp.297-338.
3. Nicolaou K.C., Montagnon T. [Molecules That Changed The World]. Wiley-VCH, 2008, 385 p.
4. Kucheryavy V. N., Lebedev V. V. *Sintez i primeneniye karbamida* [Synthesis and application of urea]. Leningrad, Khimiya Publ., 1970, 448 p.
5. Mansuroglu D. S., Arslan H., Florke U., Kulcu N. Synthesis and characterization of nickel and copper complexes with 2,2-diphenyl-N-

6. Arslan H., Kulcu N., Florke U. Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with novel thiourea derivatives // *Transit. Metal Chem.*— 2003.— V.28.— Pp.816-819.
7. Arslan H., Florke U., Kulcu N., Emen M.F. Crystal structure and thermal behaviour of copper(II) and zinc(II) complexes with N-pyrrolidine-N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea // *J. Coord. Chem.* — 2006.— V.59.— Pp.223-228.
8. Binzet G., Arslan H., Florke U., Kulcu N., Duran N. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of N,N-dialkyl-N'-(2-chlorobenzoyl)-thiourea derivatives // *J. Coord. Chem.*— 2006.— V.59.— Pp.1395-1406.
9. Kemp G., Roodt A., Purcell W., Koch K.R. Unprecedented N,S,O coordination of the doubly deprotonated anion of N-benzoyl-N'-phenylthiourea (H₂L²) bridging two rhodium(I) centres: crystal structure of the acetone solvate of [(PPh₃)₂(CO)Rh(μ-L²-κN':κO,S)Rh(PPh₃)(CO)] // *J. Chem. Soc. Dalton.*— 1997.— V.23.— Pp.4481-4483.
10. Doddrell D. M., Pegg D. T., Bendall M. R. Distortionless enhancement of NMR signals by polarization transfer // *J. Magn. Res.*— 1982.— V.48.— Pp.323-327.
11. Bey M. P., Yuvchenko A. P., Dikusar E. A., Potkin V. I. Synthesis of Azomethines by Condensation of Substituted Benzaldehydes with 3-Aminophenyl-N-imide of Maleopimaric Acid // *Russ. J. Gen. Chem.*— 2011.— V.81, №3.— Pp.562-565.
12. Рогоза Л. Н., Салахутдинов Н. Ф., Толстиков С. Е., Толстиков Г. А. Препаративная химия терпеноидов. Ч.2(3). Смоляные кислоты: абетиновая, дегидроабетиновая, ламбертиановая, пимаровая, изопимаровая, левопимаровая.— Новосибирск: Академиздат, 2013.— 316 с.
- (alkyl(aryl)carbamothioyl)acetamide: The crystal structures of HL¹ and *cis*-[Ni(L¹)₂]. *J. Coord. Chem.*, 2008, vol.61, pp.3134-3146.
6. Arslan H., Kulcu N., Florke U. [Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with novel thiourea derivatives]. *Transit. Metal Chem.*, 2003, vol.28, pp.816-819.
7. Arslan H., Florke U., Kulcu N., Emen M.F. [Crystal structure and thermal behaviour of copper(II) and zinc(II) complexes with N-pyrrolidine-N'-(2-chlorobenzoyl)thiourea]. *J. Coord. Chem.*, 2006, vol.59, pp.223-228.
8. Binzet G., Arslan H., Florke U., Kulcu N., Duran N. [Synthesis, characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of N,N-dialkyl-N'-(2-chlorobenzoyl)-thiourea derivatives] . *J. Coord. Chem.*, 2006, vol.59, pp.1395-1406.
9. Kemp G., Roodt A., Purcell W., Koch K.R. [Unprecedented N,S,O coordination of the doubly deprotonated anion of N-benzoyl-N'-phenylthiourea (H₂L²) bridging two rhodium(I) centres: crystal structure of the acetone solvate of [(PPh₃)₂(CO)Rh(μ-L²-κN':κO,S)Rh(PPh₃)(CO)]]. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1997, vol.23, pp.4481-4483.
10. Doddrell D. M., Pegg D. T., Bendall M. R. [Distortionless enhancement of NMR signals by polarization transfer]. *J. Magn. Res.*, 1982, vol.48, pp.323-327.
11. Bey M. P., Yuvchenko A. P., Dikusar E. A., Potkin V. I. [Synthesis of Azomethines by Condensation of Substituted Benzaldehydes with 3-Aminophenyl-N-imide of Maleopimaric Acid]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol.81, no.3, pp.562-565.
12. Rogoza L. N., Salakhutdinov N. F., Tolstikov S. E., Tolstikov G. A. *Preparativnaya khimiya terpenoidov. Ch.2(3). Smolyanyye kisloty: abiyetinovaya, degidroabiyetinovaya, lambertianovaya, pimarovaya, izopimarovaya, levopimarovaya* [Preparative chemistry of terpenoids. Part 2 (3). Resin acids: abietic, dehydroabietic, lambertian, pimaric, isopimaric, levopimaric]. Novosibirsk, Akademizdat Publ., 2013, 316 pp.