

Д. Г. Ким, В. В. Авдия, Л. В. Гаврилова

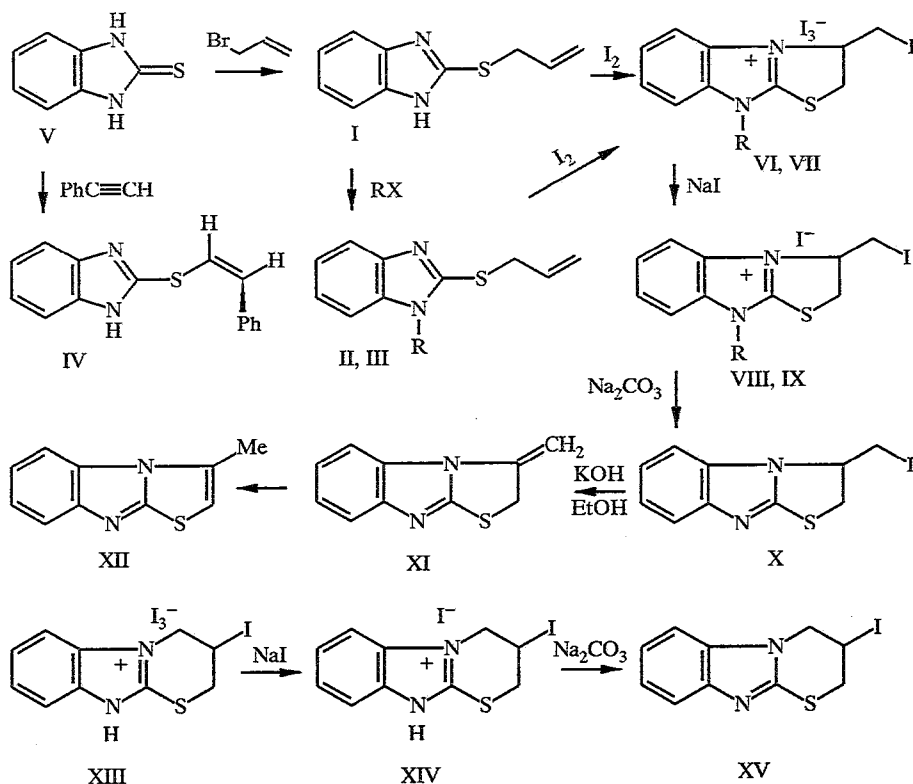
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЛКЕНИЛТИОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С ЙОДОМ

Взаимодействие 2-аллилтиобензимидазола и 2-аллилтио-1-метилбензимидазола с йодом протекает с образованием дигидротиазоло[3,2-а]бензимидазольевых систем.

При взаимодействии 2-аллилтиобензимидазола (I) с бромом в уксусной кислоте образуется гидробромид 2-(2,3-дибромпропилтио)бензимидазола, который под действием оснований циклизуется в 3-бром-3,4-дигидро-2Н-бензимидазола [2,1-б] [1.3] тиазин [1, 2]. В настоящей работе изучено взаимодействие аллилсульфида I, 2-аллилтио-1-аллилбензимидазола (II), 2-аллилтио-1-метилбензимидазола (III) и 2-стирилтиобензимидазола (IV) с йодом в различных растворителях.

Сульфид I получен аллилизацией 2-бензимидазолтиона (V) эквимолярным количеством бромистого аллила в спиртах, ДМФА и воде. При избытке галогеналлила образуется смесь сульфидов I и II.

Сульфиды II и III получены алкилизацией сульфида I бромистым аллилом, йодистым метилом или диметилсульфатом в этаноле в присутствии KOH или этилата натрия, а также в двухфазной системе (H₂O + KOH + CCl₄) в присутствии бромиды тетрабутиламмония.



II R = -CH₂CH=CH₂; III, VII, IX R = Me; VI, VIII R = H

Спектры ПМР синтезированных соединений ((CD₃)₂SO)

Соединение	Химический сдвиг, м. д., КССВ, Гц
I*	4,04 (2H, д, J = 6,8, SCH ₂); 5,25 (2H, м, CH ₂ =); 6,03 (2H, м, CH=); 7,11; 7,46 (4H, м, Наром)
II	4,90...5,30 (8H, м, SCH ₂ , NCH ₂ , 2CH ₂ =); 5,70...6,20 (2H, м, 2CH=); 7,10...7,50 (4H, м, Наром)
III	3,73 (3H, с, CH ₃); 4,96 (2H, м, SCH ₂); 5,10 (2H, м, CH ₂ =); 5,89 (1H, м, CH=); 7,10...7,60 (4H, м, Наром)
IV*	6,89 (1H, д, J = 10,8, SCH=); 7,10...8,70 (10H, м, Наром и =CH)
VI	3,80...4,70 (4H, м, CH ₂ I, SCH ₂); 5,25 (1H, м, 3-H); 7,2...7,9 (4H, м, Наром)
VIII	3,85 (2H, м, CH ₂ I); 4,20...5,30 (3H, м, SCH ₂ , 3-H); 7,40...7,90 (4H, м, Наром)
IX	3,93 (3H, с, CH ₃); 3,90 (2H, м, CH ₂ I); 4,74 (2H, м, SCH ₂); 5,23 (1H, м, 3-H); 7,57; 7,82 (4H, м, Наром)
X	3,67 (2H, м, CH ₂ I); 4,30...4,85 (2H, м, SCH ₂); 5,13 (1H, м, 3-H); 7,14; 7,47 (4H, м, Наром)
XI	3,81 (2H, м, SCH ₂); 5,73 (2H, м, =CH ₂); 7,10...8,00 (4H, м, Наром)
XII	2,74 (3H, д, J = 1,4, CH ₃); 6,85 (1H, к, J = 1,4, 2 -H); 7,10...8,00 (4H, м, Наром)

* В (CD₃)₂CO.

Стирилсульфид IV синтезирован реакцией тиона V с фенилацетиленом в суперосновной среде (DMCO + KOH). При этом происходит нуклеофильное *транс*-присоединение [3] с образованием *цис*-изомера IV.

Нами установлено, что при взаимодействии сульфидов I и III с йодом в уксусной кислоте, хлороформе и ацетоне независимо от соотношения исходных реагентов образуются трийодиды 3-йодметил-2,3-дигидро-9H-тиазоло [3,2-*a*]бензимидазолия (VI) и 3-йодметил-9-метил-2,3-дигидротиазоло [3,2-*a*]бензимидазолия (VII) соответственно, хорошо растворимые в ацетоне. При действии на трийодиды VI и VII йодида натрия образуются нерастворимые в ацетоне йодиды VIII и IX.

Теоретически йодциклизация сульфидов I и III (см. [1, 2]) может протекать с образованием тиазинового цикла (структуры XIII—XV), но в этом случае в спектре ПМР сигнал протона СНI (3-H), как и в йодциклогексане [4], должен проявиться приблизительно при 4,30 м. д. Однако в спектрах ПМР (табл. 1) соединений VI—X сигнал протона NCH тиазольного цикла (3-H) проявляется в области 5,13...5,25 м. д. Другим доказательством образования тиазольного, а не тиазинового цикла, является то, что при действии KOH в этаноле на 3-йодметил-2,3-дигидротиазоло [3,2-*a*]бензимидазол (X), полученный действием карбоната натрия на йодид VIII в воде, образуется смесь 3-метилено-2H-тиазоло [3,2-*a*]бензимидазола (XI) и 3-метилтиазоло [3,2-*a*]бензимидазола (XII). В спектре ПМР соединения XII имеются сигналы протонов метильной группы при 2,74 м. д. и протона 2-H при 6,85 м. д. В работе [5] соединение XII было получено реакцией тиона V с 1,2,3-трибромпропаном в DMCO в присутствии KOH и в спектре ПМР его сигналы протонов метильной группы находятся при 2,50 м. д., а протона 2-H — при 6,70 м. д.

В ИК спектрах продуктов йодциклизации соединений VI—X, по сравнению с исходными аллилами II и III, отсутствуют полосы колебаний двойной связи при 1640 см⁻¹. Сульфиды II и IV, в отличие от I и III, реагируют с йодом при комнатной температуре (~20 °C) с образованием комплексов, которые под действием водных растворов тиосульфата натрия разрушаются до исходных соединений II и IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord IR-75 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-417 (100 МГц), внутренний стандарт ТМС. ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системе эфир—гексан, 1 : 1, проявитель — пары йода.

2-Аллилтиобензимидазол (I). К раствору 0,56 г (0,01 моль) КОН в 50 мл воды добавляют 1,5 г (0,01 моль) 2-бензимидазолтиона V, 0,86 мл (0,01 моль) бромистого аллила и перемешивают 1 ч. Отфильтровывают осадок, сушат, перекристаллизовывают из октана. Сульфид I, перекристаллизованный из этанола, пропанола-2 или из смеси хлороформ—октан, содержит следы тиона V, от которых можно избавиться перекристаллизацией из октана или нонана. Получают 1,44 г (76%) сульфида I. $T_{пл}$ 137 °С. По данным работы [6], $T_{пл}$ 141...143 °С.

2-Аллилтио-1-аллилбензимидазол (II) и 2-аллилтио-1-метилбензимидазол (III). К раствору 0,68 г этилата натрия в 30 мл этанола добавляют 1,9 г (0,01 моль) сульфида I и 0,01 моль бромистого аллила, йодистого метила или диметилсульфата и кипятят с обратным холодильником 2 ч. Отгоняют растворитель, остаток обрабатывают эфиром, фильтруют, отгоняют эфир, остаток перекристаллизовывают из гексана.

2-Аллилтио-1-аллилбензимидазол (II). Выход 85%. $T_{пл}$ 40 °С. Найдено, %: С 67,63; Н 6,15; N 12,44; S 13,76. $C_{13}H_{14}N_2S$. Вычислено, %: С 67,83; Н 6,09; N 12,17; S 13,91.

2-Аллилтио-1-метилбензимидазол (III). Выход 73%. $T_{пл}$ 48 °С. Найдено, %: С 64,28; Н 5,76; N 13,85; S 15,46. $C_{11}H_{12}N_2S$. Вычислено, %: С 64,67; Н 5,92; N 13,71; S 15,70.

2-Стирилтиобензимидазол (IV). Смесь 30 мл ДМСО, 1,5 г (0,01 моль) 2-бензимидазолтиона, 0,8 г (0,02 моль) NaOH в 5 мл H₂O и 2,04 г (0,02 моль) фенилацетилена кипятят с обратным холодильником 4 ч. После охлаждения реакционную смесь вливают в 150 мл холодной воды, отфильтровывают выпавший осадок и перекристаллизовывают из смеси октан — пропанол-2 (3 : 1). Выход 2,4 г (95%). $T_{пл}$ 132...135 °С. Найдено, %: С 71,05; Н 4,76; N 11,35; S 12,53. $C_{15}H_{12}N_2S$. Вычислено, %: С 71,40; Н 4,80; N 11,10; S 12,70.

Общая методика синтеза трийодидов VI, VII. К раствору 1 ммоль аллила I или III в 3 мл хлороформа добавляют раствор 0,51 г 2 ммоль йода в 10 мл хлороформа. Через 24 ч выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в ацетоне, переосаждают диэтиловым эфиром.

Трийодид 3-йодметил-9Н-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]бензимидазолия (VI). Выход 96%. $T_{пл}$ 85...87 ° (разл.). Найдено, %: С 4,26; I 72,84. $C_{10}H_{10}I_3N_2S$. Вычислено, %: С 4,58; I 72,78.

Трийодид 3-йодметил-9-метил-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]бензимидазолия (VII). Выход 84%. $T_{пл}$ 78...80 °С (разл.). Найдено, %: С 4,26; I 71,62. $C_{11}H_{12}I_3N_2S$. Вычислено, %: С 4,51; I 71,41.

Общая методика синтеза йодидов VIII, IX. К раствору 1 ммоль трийодида VI или VII в 5 мл ацетона добавляют 0,45 г (3 ммоль) йодида натрия. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат.

Йодид 3-йодметил-9Н-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]бензимидазолия (VIII). Выход 97%. $T_{пл}$ 178...180 °С (разл.). Найдено, %: С 6,98; I 57,42. $C_{10}H_{10}I_2N_2S$. Вычислено, %: С 7,21; I 57,21.

Йодид 3-йодметил-9-метил-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]бензимидазолия (IX). Выход 94%. $T_{пл}$ 167...170 °С (разл.). Найдено, %: С 6,84; I 55,73. $C_{11}H_{11}I_2N_2S$. Вычислено, %: С 7,02; I 55,53.

3-Йодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]бензимидазол (X). К раствору 0,17 г (2 ммоль) Na₂CO₃ в 30 мл H₂O добавляют 0,444 г (1 ммоль) йодида VII и перемешивают в течение 2 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из октана. Выход 0,3 г (95%). $T_{пл}$ 160 °С. Найдено, %: С 10,40; I 40,58. $C_{10}H_9IN_2S$. Вычислено, %: С 10,12; I 40,19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коротких Н. И., Раенко Г. Ф., Швайка О. П. // ХГС. — 1995. — № 3. — С. 410.
2. Коротких Н. И., Раенко Г. Ф., Швайка О. П. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 632.
3. Truce W. E., Simms J. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 2756.
4. Zschunke A. // Kernmagnetische Resonanz. Spektroskopie in der organische Chemie. — Berlin: AkademieVerlag, 1977. — S. 63.
5. Попов Н. И. // ХГС. — 1995. — № 4. — С. 567.
6. Kocovar M., Stanovnik B., Tisler M. // Croat. Chem. Acta. — 1973. — Vol. 45. — P. 457.