

Н. И. Коротких, Г. Ф. Раенко, А. Ф. Асланов,  
О. П. Швайка

РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ

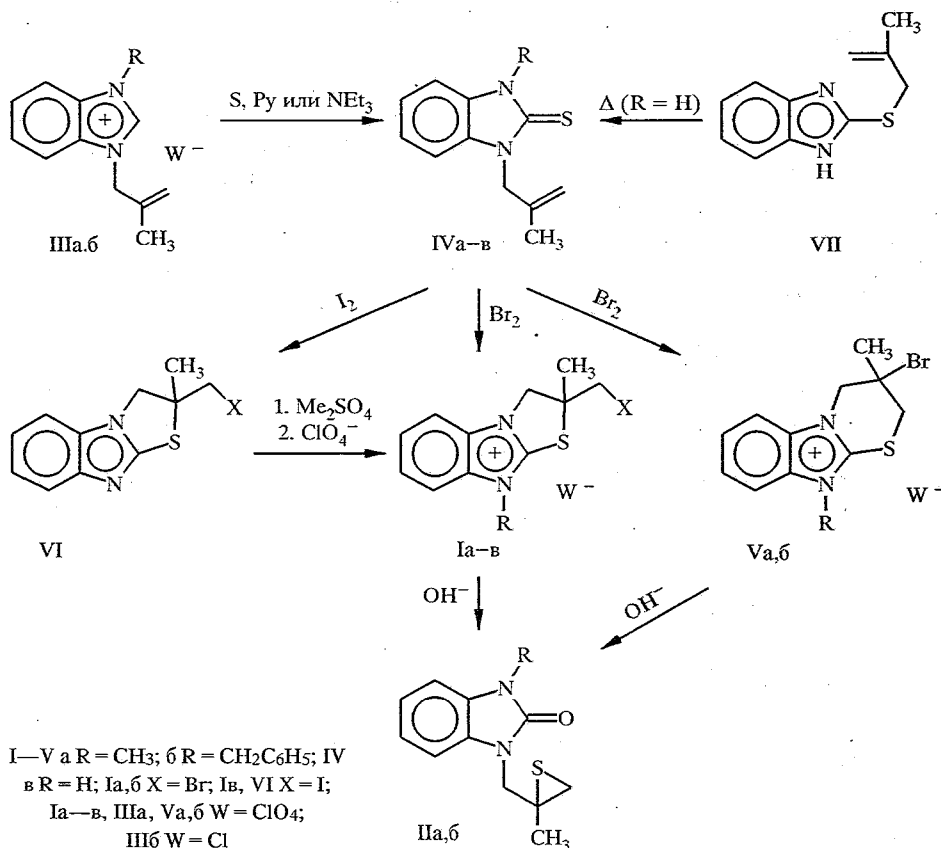
31\*. СИНТЕЗ

2-МЕТИЛ-2-ГАЛОГЕНМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗО[2,1-*b*]ТИАЗОЛИДИНИЕВЫХ  
СОЛЕЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В *N*-(2-МЕТИЛ-2,3-ЭПИТИОПРОПИЛ)БЕНЗТИАЗОЛ-2-ОНЫ

Впервые из 2-метил-2-галогенметилбензимидазо[2,1-*b*]тиазолидиниевых солей посредством их рециклизации под действием щелочей получены *N*-(2-метил-2,3-эпитиопропил)бензимидазол-2-оны. Описан синтез указанных солей из *N*-металлилбензимидазол-2-тионов.

Известно, что путем рециклизаций 3-гидрокси- и 3-галогеназолотиазаниевых солей под действием щелочей получают азациклические производные тиранов [2, 3], а из 3-галогенметилхалькогеназолидиниевых солей — производные тиетанов и селенетанов [4].

Нами впервые показано, что действием щелочей на изомерные вышеуказанным ионным структурам соли 2-галогенметилбензимидазо[2,1-



\* Сообщение 30 см. [1].

Таблица 1

## Характеристики синтезированных соединений Ia—в, Па,б, Ша,б, IVa,б, VI

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$ , °C (растворитель для кристаллизации)	$R_f$ в системе CHCl <sub>3</sub> —MeOH, 10 : 1	Выход, %
Ia*	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	154...156 (уксусная кислота)	0,39	80
Iб*	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	210...212 (уксусная кислота)	0,47	88
Iв	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	164...165 (изопропиловый спирт)	0,35	76
Па	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS	78...80 (гексан—изопропиловый спирт, 10 : 1)	0,82	82
Пб	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS	Смолообразный продукт	0,92	70
Ша	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	151...151,5 (вода—уксусная кислота, 2 : 1)	—	56
Шб	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub>	150...151 (диметилформамид)	0,25	74
IVa	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	80...82 (изопропиловый спирт)	0,90	94
IVб	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S	105...106 (изопропиловый спирт)	0,93	91
VI	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> S	121...122 (изопропиловый спирт)	0,75	83

\* Выходы и температуры плавления солей Ia,б приведены для их смесей с тиазаневыми солями Va,б (38 и 63% тиазанового компонента), совместно с которыми они выделяются и кристаллизуются.

б) тиазолидиния (Ia—в) получают с высокими выходами азолоновые производные тиранов (IIa,б) (см. схему и табл. I).

Синтез исходных соединений Ia,б осуществляется из N-металлилбензимидазолиевых солей (IIIa,б). Вначале действием оснований (третичных аминов или щелочей) и серы получают азолтионы (IVa,б), которые подвергаются циклизации под действием брома в четыреххлористом углероде. Однако в результате последней реакции наряду с тиазолидиниевыми солями Ia,б получают также соли 3-бромтиазания (Va,б), аналогичные продукту гетероциклизации 2-аллилтиобензтиазола, полученному нами ранее [3].

Смеси солей Ia, Va и Iб, Vб кристаллизуются совместно. Разделить их не удается. Согласно спектрам ПМР, содержание солей Ia,б в указанных смесях — соответственно 62 и 37%.

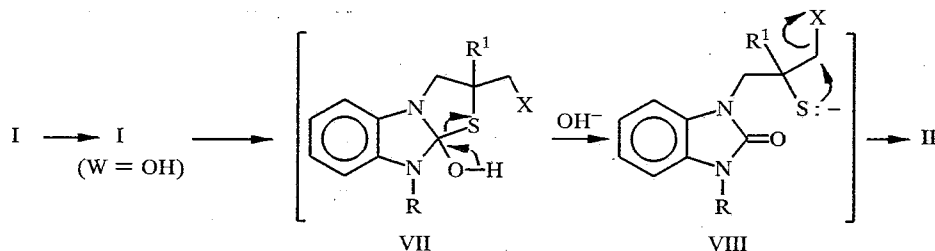
Соединение Iв пролучается в две стадии. Вначале путем циклизации NH-содержащего тиона IVв под действием йода в двухфазной системе хлороформ-водный раствор щелочи получается йодметилтиазолидин VI. Подобно гетероциклизации металилтиазолов [4] в этом случае реакция протекает однозначно только в направлении производных пятичленных циклов, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями вхождению йода в положение 2 металильной группы. Кватернизация тиазолидина VI диметилсульфатом с последующим обменом аниона на перхлорат приводит к соли Iв.

Получение монозамещенного тиона проводят аналогично методу [5] путем перегруппировки 2-металлилтиобензимидазола при 200 °C в N-метилпирролидоне.

В отличие от превращения солей Ia,б соединение Iв подвергается рециклизации в щелочной среде неоднозначно — наряду с тираном IIa,

образуется примерно равное количество неидентифицированного продукта реакции, который выделить в чистом виде не удалось.

Подобно превращениям 3-бромтиазаниевых и 3-галогенметилхалькоген-азолидиниевых солей [3, 4] рециклизации катионов Ia—в, вероятно, включают последовательное образование псевдооснований (I, W = OH) *мезо*-гидроксипроизводных (VII) и тиолат-анионов (VIII).



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методами элементного анализа, ИК и ПМР спектров (табл. 2), индивидуальность — методом тонкослойной хроматографии.

В спектрах ПМР солей Ia—в характерным являются сигналы протонов групп  $\text{CH}_2\text{Hal}$  (4,1...4,3 м. д.),  $\text{CH}_2\text{N}$  (4,6...4,9 м. д.), в спектрах солей Va,б сигналы групп  $\text{CH}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_2\text{N}$  наблюдаются соответственно в областях 3,9...4,0 и 4,6...5,1 м. д., а группы  $\text{CH}_3\text{C}$  — в области ~2,1 м. д. Сигналы  $\text{CH}_2\text{I}$  и  $\text{CH}_2\text{N}$  нейтрального тиазолидина VI смещены по отношению к сигналам соли Ib на 0,3...0,7 м. д. в сильное поле. В спектрах тиранов IIa,б наблюдаются характеристичные сигналы циклических протонов  $\text{CH}_2\text{S}$  (2,4...2,8 м. д.),  $\text{CH}_2\text{N}$  (4,2 м. д.),  $\text{CH}_3\text{C}$  (1,6 м. д.), в спектрах металлитолидиновых солей IIIa,б —  $\text{CH}_2=\text{C}$  (5,0 м. д.),  $\text{CH}_2\text{N}$  (5,1...5,9 м. д.),  $\text{CH}_3\text{C}$  (1,7...1,8 м. д.), азолтионов IVa,б —  $\text{CH}_2=\text{C}$  (4,5...5,0 м. д.),  $\text{CH}_2\text{N}$  (5,0...5,6 м. д.),  $\text{CH}_3\text{C}$  (1,8 м. д.).

В ИК спектрах солей Ia—в, Va,б имеются полосы поглощения связей C—Br ( $\nu$  760  $\text{cm}^{-1}$ ), ароматических связей C=C (1500...1610  $\text{cm}^{-1}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на спектрометре Gemini 200 (200 МГц) фирмы Varian (США) в  $\text{DMSO}-d_6$  в  $\text{CDCl}_3$ . Внутренние стандарты — тетраметилсилан и гексаметилдисилоксан. ИК спектры записывали на приборе UR-20 (Германия) в нуйоле. Шелевая программа — 4, скорость регистрации — 160  $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$ . Хроматографирование в тонком слое вели на сорбенте Silufol (ЧССР), элюент — смесь хлороформ—метанол, 10 : 1, проявитель — пары йода.

Данные элементного анализа полученных соединений Ia—в, IIa,б, IIIa,б IVa,б, Va,б, VI на C, H, Br, Cl, I, N, S соответствуют расчетным.

Перхлорат 2-метил-2-бромметил-9- алкил(аралкил)бензимидазо[2,1-*b*]тиазолидиния (Ia,б). К раствору 15 ммоль 1-замещенного 3-металлилбензимидазол-2-тиона IVa,б в 20 мл  $\text{CCl}_4$  при 60 °C и перемешивании прибавляют 0,77 мл (15 ммоль) брома. Перемешивание продолжают 0,5 ч при той же температуре, далее охлаждают. Осадок отфильтровывают и растворяют в 10 мл ацетона, содержащего 2,45 г перхлората натрия. Образовавшийся осадок бромида натрия отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха. Остаток, представляющий собой смесь солей Ia, Va или Ib, Vb и перхлората натрия, промывают водой и перекристаллизовывают.

Перхлорат 2,9-диметил-2-йодметилбензимидазо[2,1-*b*]тиазолидиния (Iв). К раствору 1 г (3 ммоль) тиазолидина VI в 1 мл диметилформамида прибавляют 0,7 мл (7 ммоль) диметилсульфата и смесь выдерживают при 60 °C в течение 5 ч. Раствор разбавляют эфиром, выделившееся масло отделяют, растворяют в 10 мл воды и фильтруют. К фильтрату прибавляют 1,2 г перхлората натрия. Выпавший осадок соли Ib отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

Аналогично, исходя из 1-металлилбензимидазола и алкилирующих агентов (метилйодида и бензилхлорида), получают соли IIIa,б, причем в случае соединения IIIa — с последующим обменом аниона на перхлорат.

Соединения Iв, IIIa,б, IVa,б и смеси Ia и Va, Ib и Vb представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в апротонных полярных растворителях, спиртах.

1-Алкил-3-(2,3-эпитиопропил)бензимидазол-2-оны (Па,б). А. Суспендируют 10 ммоль смеси солей I и V (а или б) в 50 мл эфира и 50 мл метанола и далее прибавляют по каплям за 0,5 ч 4,0 г 20% водного раствора едкого натра. Перемешивание продолжают в течение 0,5...1 ч. Эфирный слой отделяют и промывают водой (3 × 20 мл), сушат безводным сульфатом натрия, упаривают, соединение Па перекристаллизовывают.

Б. К раствору 10 ммоль смеси солей I и V (а или б) в 30 мл диметилформамида в течение 0,5 ч прибавляют 1,15 г порошкообразного едкого кали. Перемешивание смеси продолжают еще 3 ч. К полученной суспензии прибавляют 200 мл эфира и 100 мл воды. Эфирный слой промывают водой (2 × 100 мл), сушат безводным сульфатом натрия, упаривают. Получают бесцветные маслянистые продукты, из которых соединение Па кристаллизуется при хранении в течение нескольких часов, затем очищается перекристаллизацией.

Продукты Па,б растворимы в большинстве растворителей, кроме предельных углеводородов и воды.

Т а б л и ц а 2

ИК и ПМР спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР, δ, м. д.*
Iа**	3040 сл (С—Н аром.); 1550 ср (С=N <sup>+</sup> ); 1610 сл, 1515 сл (С=C аром.); 1100 с (ClO <sub>4</sub> )	1,96 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 3,92 (3H, м, CH <sub>3</sub> N); 4,28 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br); 4,65 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 4,87 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 7,59, 7,85 (4H, м, Ar)
Iб**	3080 сл (С—Н аром.); 1520 ср (С=N <sup>+</sup> ); 1605 сл, 1500 пл (С=C аром.); 1100 с (ClO <sub>4</sub> )	1,87 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 4,20 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br); 4,58 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 4,81 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 5,59 (2H, д, CH <sub>2</sub> N); 7,36, 7,55, 7,90 (9H, м, Ar)
Iв	—	1,97 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 3,90 (2H, с, CH <sub>3</sub> N); 4,10 (2H, м, CH <sub>2</sub> I); 4,68 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 4,75 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 7,58, 7,84 (4H, м, Ar)
IIа	3060 сл (С—Н аром.); 1720 с, 1690 с (С=O); 1618 ср (С=C аром.)	1,60 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 2,42 (1H, с, CH <sub>2</sub> S); 2,74 (1H, с, CH <sub>2</sub> S); 3,44 (3H, с, CH <sub>3</sub> N); 4,16 (2H, д, CH <sub>2</sub> N); 7,00, 7,12 (4H, м, Ar)
IIб	—	1,62 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 2,40 (1H, с, CH <sub>2</sub> S); 2,75 (1H, с, CH <sub>2</sub> S); 4,22 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 5,08 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 7,00, 7,28 (4H, м, Ar)
IIIа	3140 сл (С—Н имид); 3080 сл (С—Н аром.); 1655 сл (С=C алиф.); 1575 ср (С=N <sup>+</sup> ); 1606 ср, 1485 пл (С=C аром.)	1,75 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 4,12 (3H, с, CH <sub>3</sub> N); 5,02 (2H, д, CH <sub>2</sub> =C); 5,13 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 7,72, 8,00 (4H, м, Ar); 9,69 (1H, с, CHN)
IIIб	3122 сл (С—Н имид); 3055 сл (С—Н аром.); 1655 сл (С=C алиф.); 1560 ср (С=N <sup>+</sup> ); 1610 ср, 1490 пл (С=C аром.)	1,74 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 5,00 (2H, д, CH <sub>2</sub> =C); 5,24 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 5,90 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 7,36, 7,70, 8,05 (9H, м, Ar); 10,51 (1H, с, CHN <sup>+</sup> )
IVа	3080 сл (С—Н аром.); 1610 сл, 1485 пл (С=C аром.); 1352 ср (NC=S)	1,77 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 3,02 (3H, с, CH <sub>3</sub> N); 4,50 (1H, с, CH <sub>2</sub> =C); 4,95 (1H, с, CH <sub>2</sub> =C); 4,95 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 7,20 (4H, м, Ar)
IVб	3060 сл (С—Н аром.); 1605 сл, 1490 пл (С=C аром.); 1340 ср (NC=S)	1,79 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 4,80 (1H, с, CH <sub>2</sub> =C); 4,97 (1H, с, CH <sub>2</sub> =C); 5,00 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 5,62 (2H, с, CH <sub>2</sub> N); 7,17, 7,33 (9H, м, Ar)
Vа	—	2,14 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 3,92 (3H, с, CH <sub>3</sub> N); 3,99 (2H, с, CH <sub>2</sub> S); 4,66 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 5,07 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 7,59, 7,85 (4H, м, Ar)
Vб	—	2,09 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 3,93 (2H, с, CH <sub>2</sub> S); 4,63 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 5,07 (1H, д, CH <sub>2</sub> N); 5,67 (2H, д, CH <sub>2</sub> N); 7,36, 7,55, 7,90 (9H, м, Ar)
VI	—	1,92 (3H, с, CH <sub>3</sub> C); 3,78 (2H, м, CH <sub>2</sub> I); 4,02 (1H, м, CH <sub>2</sub> N); 4,52 (1H, м, CH <sub>2</sub> N); 7,24, 7,65 (4H, м, Ar)

\* Спектры ПМР соединений Iа,б, IIIа,б, Vа,б, записаны в DMSO-D<sub>6</sub>, соединений IIа,б, IVа,б — в CDCl<sub>3</sub>.

\*\* ИК спектры соединений Iа,б записаны для смесей изомеров Iа, Vа и Iб, Vб.

1-Алкил(аралкил)-3-металлилбензимидазол-2-тионы (IVa,б). К раствору или дисперсии 47 ммоль соли бензимидазолия IIIa,б в 20 мл ацетонитрила прибавляют 1,76 г серы, 7,6 мл триэтиламина и кипятят 2 ч. Полученный раствор выливают в 100 мл воды. Осадок отфильтровывают и очищают кристаллизацией. Вместо триэтиламина в ацетонитриле применяют также 20 мл пиридина или постепенное добавление 2 г (50 ммоль) едкого натра в диметилформамидный раствор соли III при 20 °С.

Бесцветные кристаллические продукты IVa,б растворимы в спиртах, бензоле, хлороформе, эфире, апротонных полярных растворителях.

2-Метил-2-йодметилбензимидазо[2,1-*b*]тиазолидин (VI). К раствору 1,72 г (8,5 ммоль) 1-металлилбензимидазол-2-тиона IVв в 17 мл хлороформа добавляют 4,3 г (17 ммоль) йода и 3 мл воды. К полученной двухфазной системе постепенно порциями при перемешивании прибавляют 2,22 г (39,3 ммоль) измельченного твердого едкого кали до полного обесцвечивания раствора. Хлороформный слой отделяют, промывают водой (3 × 10 мл), сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме. Получают тиазолидин VI в виде желтоватого порошкообразного вещества, который очищают перекристаллизацией.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коротких Н. И., Швайка О. П. // ХГС. — 1993. — № 3. — С. 412.
2. Коротких Н. И., Асланов А. Ф., Швайка О. П. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1761.
3. Коротких Н. И., Асланов А. Ф., Швайка О. П. // ХГС. — 1990. — № 6. — С. 855.
4. Швайка О. П., Коротких Н. И., Асланов А. Ф. // ДАН УССР. Сер. Б. — 1991. — № 4. — С. 112.
5. Кривошейко К. М., Ельцов А. В. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4. — С. 1114.
6. Швайка О. П., Коротких Н. И., Асланов А. Ф. // ДАН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 5. — С. 46.

*Институт физико-органической химии  
и углехимии АН Украины, Донецк 3400114*

*Поступило в редакцию 04.05.94*