

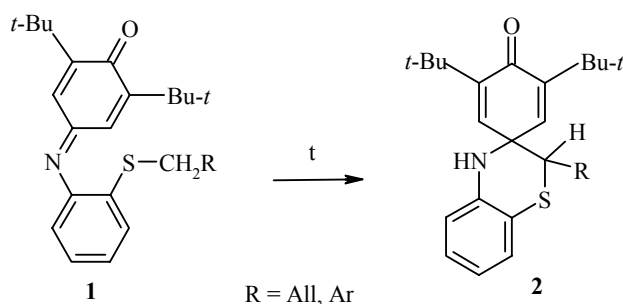
А. А. Колодина, Н. И. Гапоненко, А. В. Лесин

СИНТЕЗ 3,4-ДИГИДРО-2Н-ИМИДАЗО[2,1-*b*][1,3,4]ТИАДИАЗИНОВ

Тиометиленактивные производные N-имидазолиминов претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием 3,4-дигидро-2Н-имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазинов. Данная реакция является новым удобным методом аннелирования дигидроиадиазинового цикла к имидазольному фрагменту путем формирования связи С–С.

Ключевые слова: N-алкилизатин, аминотиоимидазол, имидазотиадиазин, тиобензиловый эфир, тиофенациловый эфир.

Ранее нами сообщалось [1] о новой термоиндуцированной внутримолекулярной циклизации производных N-арилиминов **1**, содержащих в *орто*-положении S-метиленактивные заместители, в ходе которой образуются спиробензотиазины **2**.

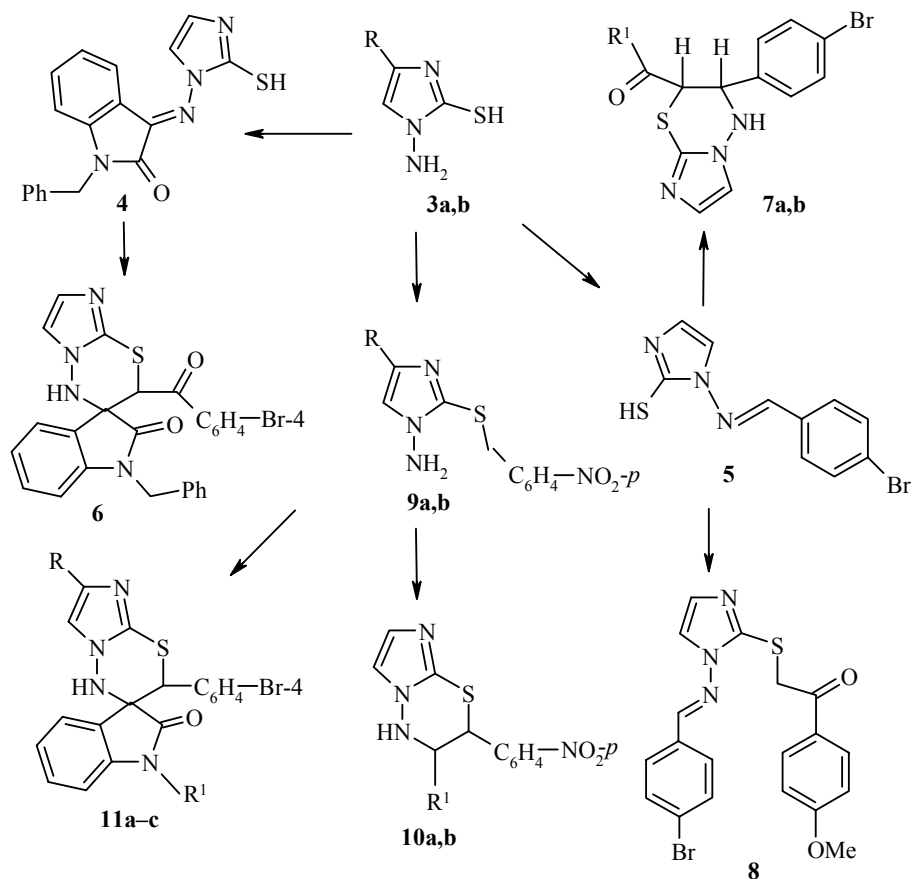


Данное сообщение посвящено изучению этой реакции при использовании 1-амино-2-меркапто-4-R-имидазолов **3** в качестве гетероциклических аналогов *o*-аминотиофенолов.

Конденсацией в уксусной кислоте 1-амино-2-меркаптоимидазола (**3a**) с бензилизатином и *n*-бромбензальдегидом были получены соответственно альдимины **4** и **5**.

При алкилировании тиольной группы соединения **4** *n*-бромфенацилгалогенидом сразу был выделен спироимидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин **6**.

На циклическую структуру соединения **6** указывают два однопротонных пика в районе 6.05 и 7.52 м. д., относящиеся, соответственно, к группам СН и NH, а также отсутствие двупротонного сигнала метилтиогруппы в спектре ЯМР ¹H. Кроме того, наблюдается АВ-квартет протонов прохиральной метиленовой группы бензилизатинового фрагмента в районе 4.8 м. д., что также свидетельствует об образовании спироановой хиральной молекулы **6**.



3, 9, a R = H; **b** R = Ph; **7a** R¹ = Ph; **b** R¹ = 4-BrC₆H₄; **10 a** R¹ = 3-O₂NC₆H₄; **b** R¹ = 4-BrC₆H₄;
11 a R = R¹ = H, **b** R = H, **c** R = Ph, **b, c** R¹ = CH₂Ph

При алкилировании альдимины **5** фенацилгалогенидами образуются имидазотиадиазины **7a,b**.

В спектрах ЯМР ¹H полученных соединений **7** наблюдается удвоение всех сигналов в соотношении 68.5 к 31.5% (для **7a**) и 82.8 к 17.2% (для **7b**), что можно объяснить образованием в обоих случаях смеси диастереомеров.

При использовании *n*-метоксифенацилбромида реакция останавливалась на стадии имидазолил(фенацил)сульфида **8**, что объясняется снижением кислотности метиленовых протонов из-за наличия донорной метоксигруппы в фенильном кольце.

Сульфиды **9a,b** в условиях щелочного катализа вступают в реакцию с N-R-изатинами и бензальдегидами с образованием имидазо[2,1-*b*][1,3,4]-тиадиазинов **10a,b** и **11a-c**.

Строение соединений **10** подтверждается эволюцией сигналов метиленовой и аминогрупп исходного тиозефира **9a** в спиновосвязанные однопро-

тонные сигналы вицинальных протонов двух групп СН и группы NH тиадиазинового цикла в спектрах ЯМР ^1H . Четкая разрешенность сигналов Н-2 и Н-3 и значение их КССВ ($J = 10$ Гц) свидетельствуют, что тиадиазины **10** являются не стохастической смесью четырех возможных конфигураций вследствие наличия двух стереогенных углеродных центров С(2) и С(3), а, по-видимому, рацематом с *транс*-взаиморасположением атомов Н-2 и Н-3.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **11a–c** наблюдаются два однопротонных сигнала в районе 7.6 и 5.2–5.5 м. д., обусловленные группами NH и СН. В спектрах соединений **11b** и **11c**, как и в случае соединения **6**, присутствует АВ-квартет протонов прохиральной метиленовой группы NCH_2Ph в районе 4.9 м. д., указывающий на спироциклизацию тиадиазинового и изатинового фрагментов молекул.

Строение соединения **11a** было подтверждено данными РСА (рис. 1). Основные значения длин связей, валентных и торсионных углов представлены в табл. 2 и 3.

Конденсированный с имидазольным кольцом тиадиазинный цикл уплощен в части S(1)–C(9)–N(5)–N(4), связь C(9)–S(1) фактически лежит в плоскости имидазольного цикла (атом серы выходит из данной плоскости на 0.075, а атом N(4) на 0.17 Å). Атомы С(2) и С(3) значительно выступают из практически копланарного расположения остальных атомов тиадиазинового и имидазольного циклов. Расстояние от атомов С(3) и С(2) до плоскости имидазольного цикла составляет 1.160 и 0.658 Å соответственно.

Атом N(4) имеет пирамидальную геометрию связей (углы N(5)–N(4)–C(3), N(5)–N(4)–H(4), C(3)–N(4)–H(4) равны 109.15, 106.7 и 107.1° соответственно). Атомы водорода Н-4 и Н-2 тиадиазинового цикла находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу и *транс*- к связи C(3)–C(13) изатинового фрагмента (торсионные углы H(4)–N(4)–C(3)–C(13) и H(2)–C(2)–C(3)–C(13) –178.78 и –164.20° соответственно). Следует отметить также *цис*-ориентацию изатинового и *n*-нитрофенильного заместителей относительно тиадиазинового цикла (торсионный угол C(13)–C(3)–C(2)–C(18) равен 46.94°). Двугранный угол, образуемый плоскостями изатинового и *n*-нитрофенильного фрагментов молекулы, составляет 51.29°.

Асимметрические атомы С(2) и С(3) молекулы, представленной на рис. 1, имеют *S*-конфигурации согласно системе Кана–Ингольда–Прелога. Моноклинную кристаллическую решетку соединения **11a** с пространственной группой симметрии $P2_1/n$ образуют два хиральных антипода (*s*, *s* и *r*, *r*) в соотношении 50:50.

В кристаллической структуре наблюдается объединение разноименных молекул (*S*- и *R*-энантиомеров) (рис. 2) путем образования двух водородных связей (длина связи NH...O равна 2.01 Å) между изатиновыми фрагментами. Одноименные молекулы соединены водородной связью NH...N (длина связи 2.10 Å) между тиадиазиновой и имидазольной частями молекул.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений 4–11

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	ЯМР ¹ H, δ, м. д. (J, Гц)*	Выход, %
		С	Н	N			
4	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ OS	<u>64.87</u> 64.65	<u>4.53</u> 4.22	<u>16.56</u> 16.75	148	4.81 (2H, с, NCH ₂ Ph), 6.72–6.8 (2H, м, H _{isat}), 6.88 (1H, с, H-4), 6.99 (1H, с, H-5), 7.04–7.13 (2H, м, H _{isat}), 7.32–7.4 (5H, м, C ₆ H ₅), 7.92 (1H, с, SH)	46
5	C ₁₀ H ₈ BrN ₃ S	<u>42.76</u> 42.57	<u>3.04</u> 2.86	<u>14.78</u> 14.89	237	7.09 (1H, с, H-4), 7.67–7.85 (5H, м, H-5, H _{Ar}), 9.01 (1H, с, N=CH), 12.41 (1H, с, SH)	65
6	C ₃₁ H ₂₃ N ₅ O ₃ S	<u>59.18</u> 58.76	<u>3.94</u> 3.60	<u>11.05</u> 10.54	209	4.81 (2H, м, CH ₂ Ph), 6.07 (1H, с, H-2'), 6.64 (1H, д, J = 6.8, H _{isat}), 6.85–7.06 (4H, м, Ph, H _{isat}), 7.15–7.38 (6H, м, Ph, H-6,7, H _{isat}), 7.51 (1H, с, NH), 7.65 (2H, д, J = 8.4, H _{Ar}), 7.75 (2H, д, J = 8.7, H _{Ar})	51
7a	C ₁₈ H ₁₄ BrN ₃ OS	<u>54.40</u> 54.01	<u>3.71</u> 3.53	<u>10.75</u> 10.50	190	5.01–5.05 (1H, м, H-3), 5.74 (1H, д, J = 2.6, H-2), 6.91 (1H, д, J = 1.3, H-7), 7.03 (1H, д, J = 11.4, NH), 7.24 (1H, д, J = 1.3, H-6), 7.48 (2H, д, J = 8.8, H _{Ar}), 7.53–7.56 (5H, м, C ₆ H ₅), 7.96 (2H, д, J = 8.8, H _{Ar})	57
7b	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ N ₃ OS	<u>45.39</u> 45.12	<u>2.96</u> 2.73	<u>8.91</u> 8.77	192	5.03 (1H, д, д, J = 2.3, J = 10.3, H-3), 5.83 (1H, д, J = 2.8, H-2), 6.91 (1H, д, J = 1.2, H-7), 7.23 (2H, д, J = 8.5, H _{Ar}), 7.27 (1H, д, J = 1.2, H-6), 7.29 (2H, д, J = 10.2, NH), 7.45 (2H, д, J = 8.5, H _{Ar}), 7.72 (2H, д, J = 8.7, H _{Ar}), 7.81 (2H, д, J = 8.7, H _{Ar})	60
8	C ₁₉ H ₁₆ BrN ₃ O ₂ S	<u>53.06</u> 53.03	<u>3.92</u> 3.75	<u>9.59</u> 9.76	167	3.88 (3H, с, OCH ₃), 4.8 (2H, с, CH ₂), 6.95 (2H, д, J = 8.9, H _{Ar}), 7.12 (1H, д, J = 1.6, H-4), 7.47 (1H, д, J = 1.6, H-5), 7.6 (2H, д, J = 8.6, H _{Ar}), 7.71 (2H, д, J = 8.6, H _{Ar}), 8.13 (2H, д, J = 8.9, H _{Ar}), 8.22 (1H, с, N=CH)	68.5

9a	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	<u>48.12</u> 47.99	<u>4.21</u> 4.03	<u>22.56</u> 22.39	155	4.41 (2H, c, CH ₂), 5.9 (2H, c, NH ₂), 6.81 (1H, д, <i>J</i> = 1.3, H-4), 7.12 (1H, д, <i>J</i> = 1.3, H-5), 7.61 (2H, д, <i>J</i> = 8.7, H _{Ar}), 8.12 (2H, д, <i>J</i> = 8.7, H _{Ar})	88
9b	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	<u>59.34</u> 58.88	<u>4.78</u> 4.32	<u>16.88</u> 17.17	167	4.34 (2H, c, CH ₂), 4.46 (2H, c, NH ₂), 7.27 (1H, c, H-5), 7.33–7.4 (3H, м, Ph), 7.44 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, H _{Ar}), 7.71–7.74 (2H, м, Ph), 8.12 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, H _{Ar})	67
10a	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₄ S	<u>53.45</u> 53.26	<u>3.61</u> 3.42	<u>18.52</u> 18.27	207	5.08 (1H, д, д, <i>J</i> = 9.5, <i>J</i> = 9.7, H-3), 5.28 (1H, д, <i>J</i> = 9.5, H-2), 6.91 (1H, c, H-7), 7.31 (1H, c, H-6), 7.46 (1H, д, <i>J</i> = 9.8, NH), 7.55 (1H, д, д, <i>J</i> = 7.9, <i>J</i> = 8.1, H _{Ar}), 7.71 (2H, д, <i>J</i> = 8.6, H _{Ar}), 7.75 (1H, д, <i>J</i> = 7.5, H _{Ar}), 8.08 (3H, д, <i>J</i> = 8.6, H _{Ar}), 8.31 (1H, c, H _{Ar})	13
10b	C ₁₇ H ₁₃ BrN ₄ O ₂ S	<u>49.11</u> 48.93	<u>3.33</u> 3.14	<u>13.69</u> 13.43	110	4.85 (1H, д, д, <i>J</i> = 10.0, <i>J</i> = 10.0, H-3), 5.16 (1H, д, <i>J</i> = 9.67, H-2), 6.87 (1H, д, <i>J</i> = 0.7, H-7), 7.22–7.29 (4H, м, H-6, NH, H _{Ar}), 7.43 (2H, д, <i>J</i> = 8.49, H _{Ar}), 7.65 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H _{Ar}), 8.08 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H _{Ar})	66
11a	C ₁₈ H ₁₃ N ₅ O ₃ S	<u>57.15</u> 56.98	<u>4.02</u> 3.45	<u>18.79</u> 18.46	248	5.49 (1H, c, H-2), 6.5 (1H, д, <i>J</i> = 7.4, H _{isat}), 6.7 (1H, д, <i>J</i> = 7.5, H _{isat}), 6.95 (2H, м, H-7, H _{isat}), 7.15–7.3 (4H, м, H _{Ar} , H-6, H _{isat}), 7.61 (1H, c, 4-NH), 8.05 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H _{Ar}), 10.65 (1H, c, CONH)	55
11b	C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O ₃ S	<u>64.11</u> 63.95	<u>3.93</u> 4.08	<u>14.61</u> 14.92	190	5.02 (2H, м, CH ₂ Ph), 5.51 (1H, c, H-2), 6.62 (1H, д, <i>J</i> = 7.7, H _{isat}), 6.82 (3H, м, H _{isat} , Ph), 6.91–7.13 (5H, м, Ph, H-7, H _{isat}), 7.22 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H _{Ar}), 7.31 (2H, м, H-6, H _{isat}), 7.61 (1H, c, NH), 8.05 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, H _{Ar})	52
11c	C ₃₁ H ₂₃ N ₅ O ₃ S	<u>69.18</u> 68.24	<u>3.94</u> 4.25	<u>12.55</u> 12.84	198	4.71 (1H, д, <i>J</i> = 15.8, CH ₂ Ph), 5.22 (1H, д, <i>J</i> = 15.8, CH ₂ Ph), 5.32 (1H, c, H-2), 6.71 (3H, м, Ph, H _{isat}), 6.87 (1H, д, <i>J</i> = 7.4, H _{isat}), 7.03–7.15 (4H, м, Ph, H _{isat}), 7.22 (2H, д, <i>J</i> = 8.7, H _{Ar}), 7.32 (2H, м, H-6, H _{isat}), 7.45 (3H, м, Ph), 7.61 (1H, c, NH), 7.75 (2H, м, C ₆ H ₅), 8.05 (2H, д, <i>J</i> = 8.7, H _{Ar})	53

* Растворители: CDCl₃ (соединения **4**, **8**, **9b**, **10b**, **11c**), DMSO-d₆ (соединения **5**, **6**, **7b**, **9a**, **10a**, **11a,b**) и (CD₃)₂CO (соединение **7a**).

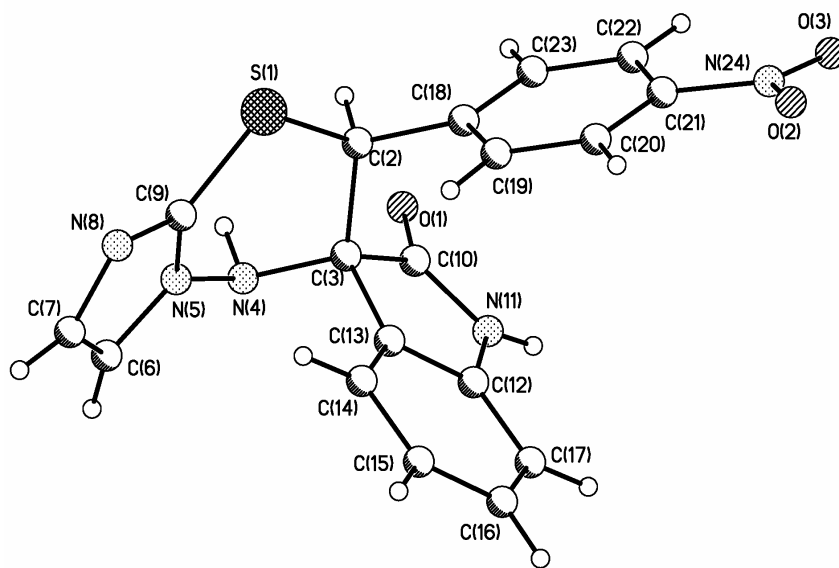


Рис. 1. Структура молекулы соединения **11a**

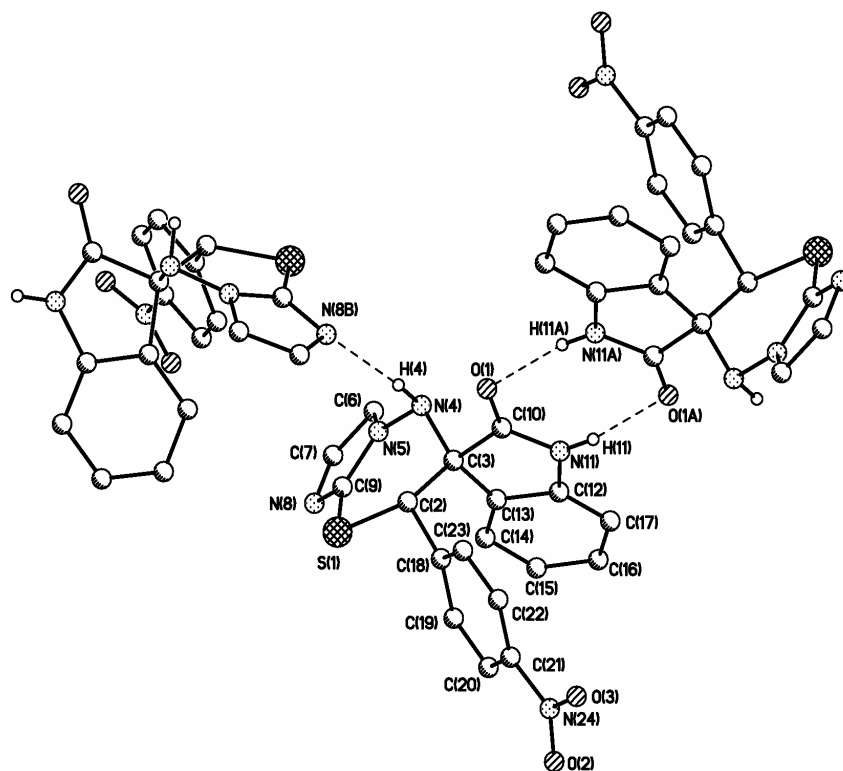


Рис. 2. Фрагмент Н-связанной цепи в кристалле соединения **11a**

Т а б л и ц а 2

Длины связей (l) и валентные углы (ω) в молекуле 11а по данным РСА

Связь	l , Å	Угол	ω , град.
S(1)–C(9)	1.7321(18)	C(9)–S(1)–C(2)	101.37(7)
S(1)–C(2)	1.8413(15)	C(18)–C(2)–C(3)	112.52(12)
C(2)–C(18)	1.514(2)	C(18)–C(2)–S(1)	110.16(10)
C(2)–C(3)	1.561(2)	C(3)–C(2)–S(1)	112.84(10)
C(2)–H(2)	0.98(2)	S(1)–C(2)–H(2)	107.1(11)
C(3)–N(4)	1.4666(19)	N(4)–C(3)–C(13)	112.73(12)
C(3)–C(13)	1.515(2)	N(4)–C(3)–C(10)	105.80(11)
C(3)–C(10)	1.5533(19)	C(13)–C(3)–C(10)	102.15(11)
N(4)–N(5)	1.4142(17)	N(4)–C(3)–C(2)	112.95(11)
N(4)–H(4)	0.88(2)	C(13)–C(3)–C(2)	116.11(12)
N(5)–C(9)	1.3622(19)	C(10)–C(3)–C(2)	105.63(12)
N(5)–C(6)	1.374(2)	C(9)–N(5)–C(6)	107.85(13)
C(6)–C(7)	1.363(2)	C(9)–N(5)–N(4)	125.96(13)
C(7)–N(8)	1.381(2)	C(6)–N(5)–N(4)	125.29(13)
N(8)–C(9)	1.322(2)	N(8)–C(9)–N(5)	111.08(14)
C(10)–N(11)	1.3453(18)	N(8)–C(9)–S(1)	124.76(12)
		N(5)–C(9)–S(1)	124.11(12)

Таким образом, установлено, что реакция конденсации 1-амино-2-бензилтиоимидазолов с карбонильными соединениями не останавливается на стадии образования имина вследствие дальнейшей внутримолекулярной циклизации, ведущей к образованию 3,4-дигидро-2Н-имидазо[2,1-*b*]-[1,3,4]тиадиазинов. Аналогичная внутримолекулярная циклизация протекает при алкилировании меркаптогруппы имидазолиминов феноцилгалогенидами. Данная реакция является удобным методом аннелирования

Т а б л и ц а 3

Торсионные углы (τ) в молекуле 11а по данным РСА

Угол	τ , град.	Угол	τ , град.
C(9)–S(1)–C(2)–C(18)	–138.58(11)	C(7)–N(8)–C(9)–S(1)	–177.71(12)
C(9)–S(1)–C(2)–C(3)	–11.90(12)	N(4)–N(5)–C(9)–S(1)	6.7(2)
C(18)–C(2)–C(3)–N(4)	179.39(12)	C(2)–S(1)–C(9)–N(5)	–17.26(14)
S(1)–C(2)–C(3)–N(4)	53.98(14)	N(4)–C(3)–C(10)–O(1)	58.07(19)
S(1)–C(2)–C(3)–C(13)	–78.47(14)	C(2)–C(3)–C(10)–O(1)	–61.93(18)
C(18)–C(2)–C(3)–C(10)	–65.42(15)	C(2)–C(3)–C(10)–N(11)	117.12(13)
S(1)–C(2)–C(3)–C(10)	169.17(9)	S(1)–C(2)–C(18)–C(23)	–137.24(13)
C(3)–N(4)–N(5)–C(9)	36.65(18)	C(3)–C(2)–C(18)–C(19)	–80.14(17)
N(4)–N(5)–C(6)–C(7)	171.70(14)	S(1)–C(2)–C(18)–C(19)	46.71(17)

дигидротиадиазинового цикла и получения неизвестных ранее 3,4-дигидро-2Н-имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазинов. Особенностью данного метода является образование связи С–С на заключительной стадии гетероциклизации, а условиями протекания – основная среда и повышенная кислотность метиленовых протонов тиоэфирной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 Spectrometer (300 МГц) и на спектрометре Bruker DPX-250 (250 МГц) при температуре 25 °С, внутренний стандарт ТМС.

Рентгенодифракционное исследование 11а (C₁₈H₁₃N₅O₃S) проведено при 183(2) К на автоматическом 4-кружном дифрактометре Syntex P21 (MoKα, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, 2θ < 60°). При –90 °С кристаллы моноклинные, выращенные из ацетонитрила: *a* = 13.154(3), *b* = 8.8690(18), *c* = 16.163(3) Å, β = 111.90(3)°, *V* = 1749.4(7) Å³, пространственная группа *P*2₁/*n*, *Z* = 4 (*Z'* = 1), *M* = 379.39, *d*_{выч} = 1.441 г/см³, μ = 2.16 см⁻¹, *F*(000) = 748. Из общего числа 5289 измеренных отражений (*R*_{int} = 0.0225) в дальнейших расчетах и уточнении использовали 5101 независимых отражений.

Структура **11а** расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении. Атомы водорода локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности и их позиции уточнялись в изотропном приближении. Окончательные факторы расходимости: *R* = 0.0455 по 4258 отражениям с *I* > 2σ(*I*), *wR*₂ = 0.1032, GOOF = 1.072 по всем измеренным отражениям. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [2].

Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных – депонент № CCDC 633535.

Исходные гидроксид 1-амино-2-меркаптоимидазола **3а** и 1-амино-2-меркапто-4-фенилимидазол **3б** получены по методикам [3, 4].

1-Бензил-3-(2-меркаптоимидазол-1-илимино)-2,3-дигидроиндол-2-он (4). Кипятят 0.3 г (2 ммоль) гидрохлорида аминамеркаптоимидазола **3а** и 0.47 г (2 ммоль) *N*-бензиллизатина в 3 мл ледяной уксусной кислоты, с добавлением 2 мл триэтиламина в течение 2 ч. После охлаждения реакцию смесь разбавляют 20 мл воды, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат. Перекристаллизовывают из бензола.

1-(4-Бромфенил)метиленамино-1Н-имидазол-2-тиол (5). Смешивают 0.5 г (3.3 ммоль) гидрохлорида соединения **3а** и 0.611 г (3.3 ммоль) *n*-бромбензальдегида в 10 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 0.6 мл триэтиламина и кипятят 3.5 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

1'-Бензил-2-(4-бромбензоил)спиро[имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин-3,3'-индол]-2'(1Н)-он (6). К раствору 0.04 г (1 ммоль) NaOH в 3 мл этанола добавляют 0.33 г (1 ммоль) имидазолиллизатинимина **4**, после растворения добавляют 0.28 г (1 ммоль) *n*-бромфенацилбромида. Кипятят 5 мин. После охлаждения разбавляют реакцию смесь 20 мл воды, отфильтровывают осадок. Перекристаллизовывают из ацетонитрила.

2-Бензоил-3-(4-бромфенил)-3,4-дигидро-2Н-имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин (7а). К раствору 0.04 г (1 ммоль) NaOH в 3 мл этанола прибавляют 0.28 г (1 ммоль) метиленамино-1Н-имидазол-2-тиола **5**. После его полного растворения прибавляли 0.2 г (1 ммоль) фенацилбромида. Перемешивают 5 мин, затем реакцию смесь разбавляют 20 мл воды, отфильтровывают выпавший осадок. Перекристаллизовывают из ацетонитрила.

2-(4-Бромбензоил)-3-(4-бромфенил)-3,4-дигидро-2Н-имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин (7б) получают аналогично соединению **7а** из эквимолярных количеств соединения **5** и *n*-бромфенацилбромида.

1-(4-Бромфенил)метиленамино-2-(4-метоксифенацил)тио-1Н-имидазол (8) получают аналогично соединению **7а** из эквимолярных количеств соединения **5** и *n*-метоксифенацилбромида.

1-Амино-2-(4-нитробензилтио)имидазол (9а). К раствору 0.12 г (3 ммоль) NaOH

в 5 мл MeOH прибавляют 0.23 г (1.5 ммоль) гидрохлорида соединения **3a**. После его полного растворения прибавляют 0.32 г (1.5 ммоль) *n*-нитробензилбромида, нагревают 2–3 мин. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают водой. Перекристаллизовывают из метанола.

1-Амино-2-(4-нитробензилтио)-4-фенилимидазол (9b) получают аналогично соединению **9a**, используя эквимольные количества NaOH, 1-амино-2-меркапто-4-фенилимидазола (**3b**) и *n*-нитробензилбромида.

3-(3-Нитрофенил)-2-(4-нитрофенил)-3,4-дигидро-2H-имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин (10a). К раствору 0.5 г (2 ммоль) *S*-бензилового эфира **9a** и 0.3 г (2 ммоль) 3-нитробензальдегида в 10 мл этанола добавляют каталитические количества (0.5 ммоль) NaOH. Кипятят 1 ч. После охлаждения разбавляют реакционную смесь водой (30 мл), нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и отфильтровывают осадок. Перекристаллизовывают из ацетонитрила.

3-(4-Бромфенил)-2-(4-нитрофенил)-3,4-дигидро-2H-имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин (10b) получают аналогично соединению **10a** из эквимольных количеств соединения **9a** и *n*-бромбензальдегида.

2-(4-Нитрофенил)спиро[имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин-3,3'-индол]-2'(1H)-он (11a). К раствору 0.3 г (1.2 ммоль) соединения **9a** и 0.18 г (1.2 ммоль) изатина в 5 мл метанола добавляют 0.05 г (1.2 ммоль) NaOH. Кипятят 1.5 ч. После охлаждения разбавляют реакционную смесь 20 мл воды, нейтрализуют разбавленной уксусной кислотой. Отфильтровывают осадок. Перекристаллизовывают из ацетонитрила.

1'-Бензил-2-(4-нитрофенил)спиро[имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин-3,3'-индол]-2'(1H)-он (11b) получают аналогично соединению **11a** из эквимольных количеств соединения **9a** и *N*-бензилизатина.

1'-Бензил-2-(4-нитрофенил)-7-фенилспиро[имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазин-3,3'-индол]-2'(1H)-он (11c) получают аналогично соединению **11a** из эквимольных количеств соединения **9b** и *N*-бензилизатина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32534) и гранта Президента РФ НШ-4849.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. П. Олехнович, Е. П. Ивахненко, С. Н. Любченко, В. И. Симаков, Г. С. Бородин, А. В. Лесин, И. Н. Щербаков, С. В. Курбатов, *Рос. хим. журн.*, **47**, № 1, 103 (2004).
2. G. M. Sheldrick, *SHELXTL v 5.10, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA (1998).
3. Заявка ФРГ № 3702757, 1988; *РЖХим*, 100140 (1989).
4. T. Pyl, F. Wasch, H. Beyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **663**, 113 (1963).

*Ростовский государственный университет,
химический факультет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: lexandra@inbox.ru*

Поступило 29.12.2006