

В. Н. Брицун, А. Н. Есипенко, М. О. Лозинский

О НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ  
2,3-ДИГИДРО-4Н-[1,3]ТИАЗИНО[3,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛ-4-ОНА  
И 2-АРИЛ-2,3-ДИГИДРО-4Н-[1,3]ТИАЗИНО[3,2-*a*]-  
БЕНЗИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ

Исследовано взаимодействие 2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-она и 2-арил-2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов с аминами, алкилирующими реагентами и пероксидом водорода. Показано, что наличие арильного заместителя в положении 2 [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов существенно влияет на направление реакций.

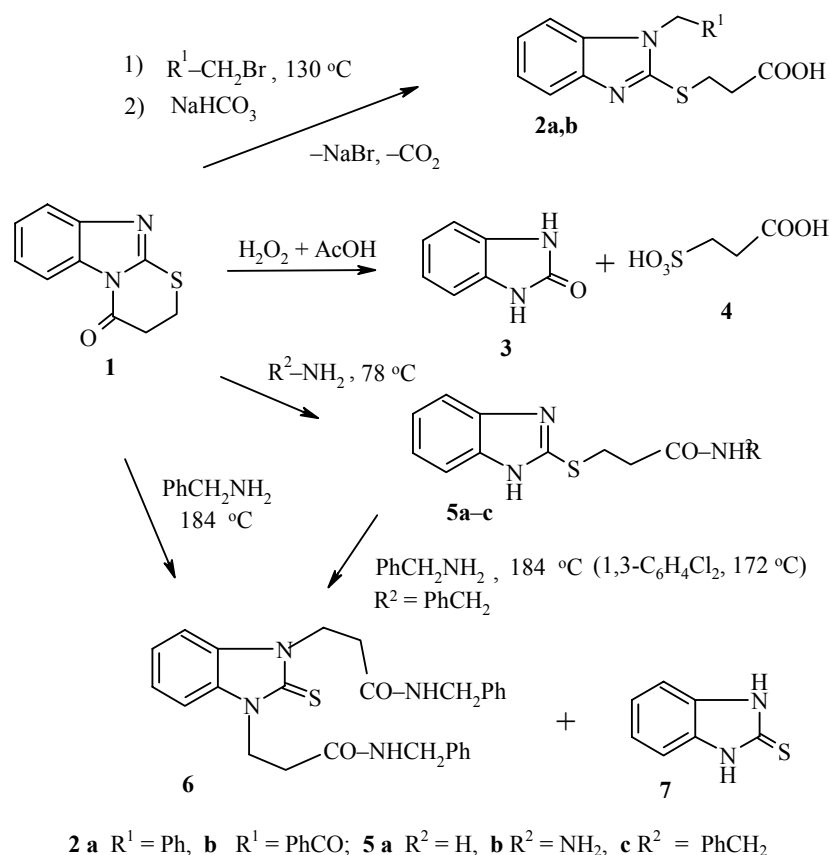
**Ключевые слова:** 2-арил-2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-оны, 2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-он, алкилирование, аминирование, окисление.

2,3-Дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-он впервые был получен 30 лет назад [1], однако в литературе отсутствуют данные о его химических свойствах и превращениях. Ранее нами был разработан общий подход к синтезу 2-арил-2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов, основанный на циклизации бензимидазол-2-тиона с 3-арилакрилоилхлоридами [2, 3]. Представляло интерес изучить и сопоставить химические свойства 2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-она и 2-арил-2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов. Следует отметить, что данные соединения являются полифункциональными и содержат несколько реакционных центров, что обуславливает сложность и непредсказуемость их реакционной способности.

Мы изучили взаимодействие 2,3-дигидро-4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-она (**1**) с алкилирующими реагентами, пероксидом водорода и аминами.

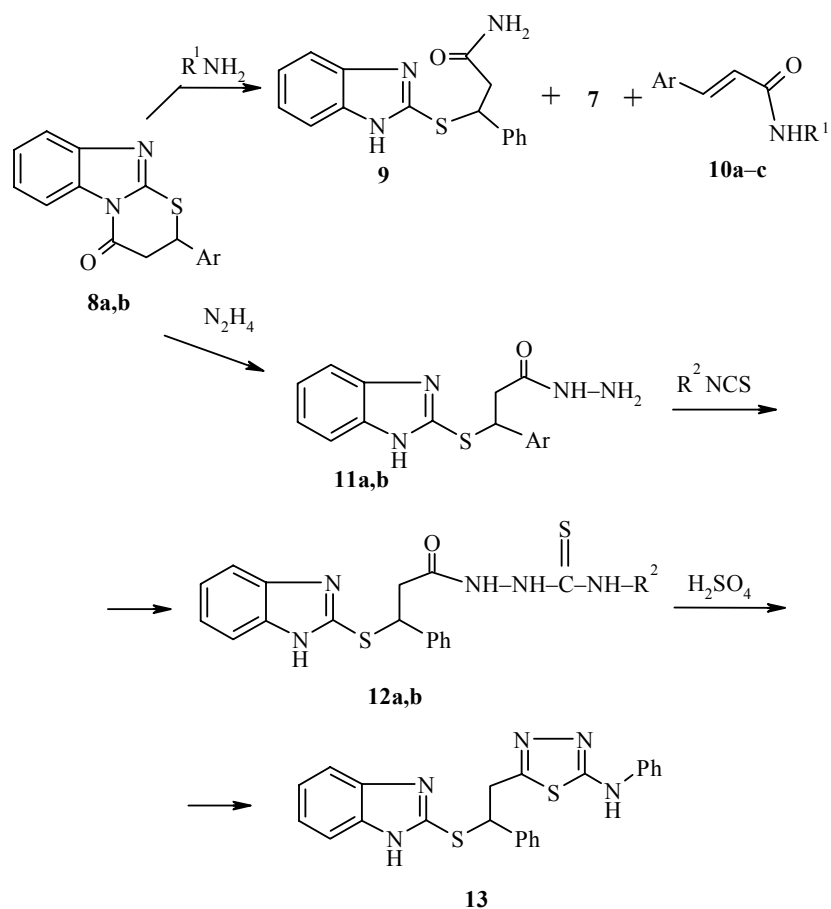
Найдено, что алкилирование [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-она **1** бензилбромидом и 2-бромацетофеноном при 130 °С и последующая обработка реакционной массы водным раствором NaHCO<sub>3</sub> приводят к образованию 3-(1-алкил-1Н-бензо[*d*]имидазол-2-илсульфанил)пропановых кислот **2a,b**.

Пероксид водорода в уксусной кислоте окисляет соединение **1** до бензимидазол-2-она **3** и 2-карбоксиэтан-1-сульфокислоты **4**. Взаимодействие кетона **1** с аминами (аммиаком, гидразином и бензиламином) при умеренном нагревании протекает с расщеплением связи N–CO и образованием амидов **5**.



Однако при более высокой температуре – кипячение тиазинобензимидазолонна **1** (или N-бензиламида **5c**) в бензилаmine (184 °C), а также N-бензиламида **5c** в 1,3-дихлорбензоле (172 °C) – образуются 1,3-ди(2-бензилкарбамоилэтил)-2,3-дигидробензо[*d*]имидазол-2-тион (**6**) и незамещенный 2,3-дигидробензимидазол-2-тион (**7**). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** отсутствует сигнал протона N-имидазола, а вместо триплета протонов группы  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$  (в исходном соединении **5c** при 3.50 м. д.) появляется триплет группы  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$  4.52 м. д. По всей видимости, движущей силой данной реакции являются термодинамические факторы, так как связь C–N прочнее связи C–S (для сравнения – теплоты образования связей  $\text{Alk-SH}$  и  $\text{Ph-SH}$  69 и 86, а  $\text{Alk-NH}_2$  и  $\text{Ph-NH}_2$ , соответственно, 87 и 104 ккал/моль [4]), а симметричное строение молекулы **6** (с заместителями у двух атомов азота) энергетически более выгодно, чем несимметричное (с заместителем у одного атома азота). Вероятно, данная реакция протекает через разложение **5c** до бензимидазол-2-тиона **7** и N-бензилакриламида, который затем алкилирует атомы азота тиона **7** с образованием соединения **6**.

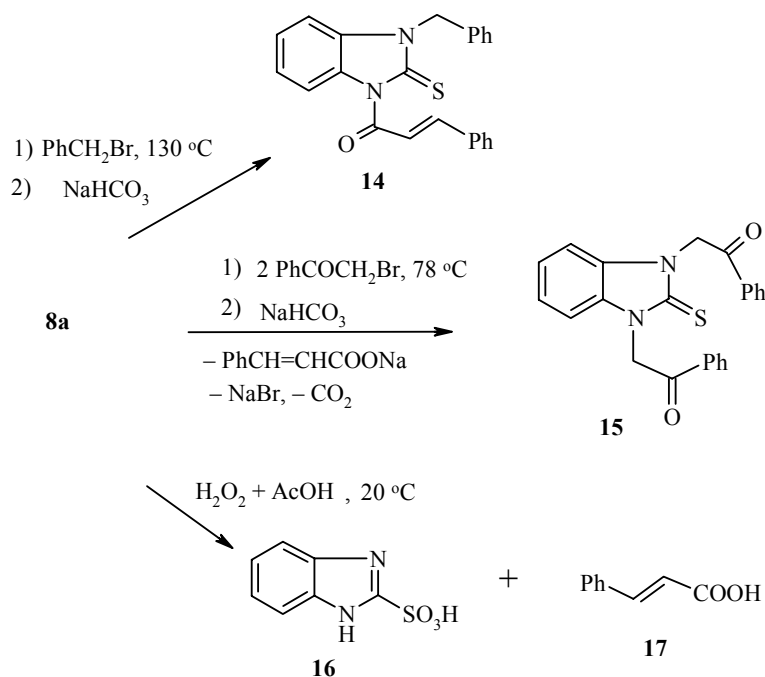
Направление реакций 2-арил[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов **8a,b** с аминами средней и сильной основности, в отличие от аналогичных реакций тиазинобензимидазолонна **1**, в значительной степени зависит от температуры реакции и основности амина.



**8a, 10a, b, 11a** Ar = Ph, **8b, 10c, 11b** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**10 a** R<sup>1</sup> = H, **b, c** R<sup>1</sup> = Bn; **12 a** R<sup>2</sup> = Ph, **b** R<sup>2</sup> = Me

Основным продуктом аммонолиза (при 30 °С) соединения **8a** является 3-(1H-бензо[*d*]имидазол-2-илсульфанил)-3-фенилпропанамид (**9**) (выход 70%) и лишь в небольшом количестве выделены бензимидазол-2-тион (**7**) (16%) и циннамоилamid **10a** (19%). Однако взаимодействие бензимидазолонов **8a,b** с бензиламином в кипящем этаноле сопровождается деструкцией 1,3-тиазинового цикла с образованием только бензимидазол-2-тиона (**7**) (70–81%) и циннамоил-*N*-бензиламидов **10b,c** (76–83%). Гидразинолиз гете-роциклов **8a,b** подобно аммонолизу приводит только к соответствующим гидразидам **11a,b** (выходы 81–86%), которые гладко реагируют с изотио-цианатами, превращаясь в тиосемикарбазиды **12a,b**. Фенилтиосемикар-базид **12a** в серной кислоте циклизуется в соответствующий фениламино-1,3,4-тиадиазол **13**.

При взаимодействии [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-она **8a** с алкилирующими реагентами направление реакции зависит от химической природы последних.



Так, при сплавлении тиазинобензимидазолон **8a** с небольшим избытком бензилбромида при 130 °C и последующей обработке реакционной массы водным раствором NaHCO<sub>3</sub> был выделен продукт моноалкилирования 1-бензил-3-циннамоилбензимидазолтион **14**. В то же время при кипячении соединения **8a** с 2-бромацетофеноном в этаноле с последующей обработкой продукта реакции водным раствором NaHCO<sub>3</sub>, был получен продукт алкилирования по двум атомам азота – 1,3-дифенил-2,3-дигидро-1H-бензо[*d*]имидазол-2-тион (**15**). Соединение **15** образуется в результате алкилирования **8a** 2-бромацетофеноном даже при эквимольном соотношении реагентов. При действии на тиазинобензимидазолон **8a** концентрированного пероксида водорода в уксусной кислоте при 20 °C образуются продукты окислительного разложения 1,3-тиазинового цикла – бензимидазол-2-сульфо кислота (**16**) и коричная кислота **17**.

Таким образом, химические свойства и реакционная способность соединения **1** и 2-арил-2,3-дигидро-4H-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов **8a,b** значительно различаются. Для соединения **1** характерны реакции, протекающие с разрывом, в первую очередь, связи C<sub>(4)</sub>–N<sub>(5)</sub>, тогда как для 2-арил[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-4-онов **8a,b** более характерны превращения, сопровождающиеся разрывом как связи C<sub>(4)</sub>–N<sub>(5)</sub>, так и связи S<sub>(1)</sub>–C<sub>(2)</sub>. В последнем случае одним из продуктов реакции являются коричная кислота **17** либо ее амиды **10a–c**, **14**. Легкость их образования объясняется, по-видимому, тем, что эти соединения содержат сопряженную систему, и ее образование является энергетически выгодным процессом.

Т а б л и ц а 1

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	Выход, %
		С	Н	N		
<b>2a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>65.68</u>	<u>5.34</u>	<u>8.70</u>	130–133	78
		65.36	5.16	8.97		
<b>2b</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>63.63</u>	<u>4.98</u>	<u>7.85</u>	235–240	73
		63.51	4.74	8.23		
<b>3</b>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	<u>62.42</u>	<u>4.23</u>	<u>20.22</u>	293–298 (312 [5])	65
		62.68	4.51	20.88		
<b>4</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S	<u>23.21</u>	<u>3.69</u>	–	63–65 (69 [6])	69
		23.38	3.92			
<b>5a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>54.40</u>	<u>5.19</u>	<u>18.80</u>	126–129	77
		54.28	5.01	18.99		
<b>5b</b>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>50.61</u>	<u>5.23</u>	<u>23.50</u>	168–170	86
		50.83	5.12	23.71		
<b>5c</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>65.32</u>	<u>5.79</u>	<u>13.32</u>	117–120	81
		65.57	5.50	13.49		
<b>6</b>	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>68.31</u>	<u>5.69</u>	<u>11.60</u>	212–215	58
		68.62	5.97	11.85		
<b>7</b>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	<u>55.69</u>	<u>4.27</u>	<u>18.36</u>	290–293 (298 [7])	30
		55.98	4.03	18.65		
<b>9</b>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>64.74</u>	<u>5.01</u>	<u>13.84</u>	107–110	70
		64.62	5.08	14.13		
<b>10a</b>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO	<u>73.70</u>	<u>6.09</u>	<u>9.28</u>	141–144 (147 [8])	19
		73.45	6.16	9.52		
<b>10b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO	<u>80.71</u>	<u>6.23</u>	<u>5.71</u>	107–110 (104 [9])	83
		80.98	6.37	5.90		
<b>10c</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	<u>76.71</u>	<u>6.29</u>	<u>5.39</u>	143–145	76
		76.38	6.41	5.24		
<b>11a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>61.26</u>	<u>5.37</u>	<u>17.69</u>	139–142	86
		61.52	5.16	17.93		
<b>11b</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>59.46</u>	<u>5.06</u>	<u>16.18</u>	151–153	81
		59.63	5.30	16.36		
<b>12a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OS <sub>2</sub>	<u>61.53</u>	<u>4.89</u>	<u>15.90</u>	187–190	78
		61.72	4.73	15.65		
<b>12b</b>	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> OS <sub>2</sub>	<u>56.14</u>	<u>4.74</u>	<u>18.45</u>	208–210	86
		56.08	4.97	18.17		
<b>13</b>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	<u>64.23</u>	<u>4.66</u>	<u>16.59</u>	175–177	56
		64.31	4.46	16.30		
<b>14</b>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS	<u>74.72</u>	<u>4.65</u>	<u>7.71</u>	155–160	69
		74.57	4.90	7.56		
<b>15</b>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>71.13</u>	<u>4.35</u>	<u>7.41</u>	205–207	67
		71.48	4.69	7.25		
<b>16</b>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>42.63</u>	<u>2.87</u>	<u>13.74</u>	325–330 (365 [10])	71
		42.42	3.05	14.13		
<b>17</b>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.69</u>	<u>5.21</u>	–	130–132 (134 [11])	74
		72.96	5.44			

\* Соединения **5a–c**, **9**, **10a–c**, **11a,b**, **14**, **17** перекристаллизовывали из этанола, **2a** и **13** – из нитрометана, **2b** и **15** – из бензонитрила, **3** и **7** – из смеси спирт–вода (1:1), **4** и **16** – из воды.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений

Соединение	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)
<b>2a</b>	2.80 (2H, т, $J = 6.3$ , H-2); 3.52 (2H, т, $J = 6.3$ , H-3); 5.37 (2H, с, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.18–7.32 (7H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ + H-5,6 бензимидазол); 7.46 (1H, м, H-7 бензимидазол); 7.59 (1H, м, H-4 бензимидазол); 12.47 (1H, уш. с, COOH)
<b>2b</b>	2.35 (2H, т, $J = 6.1$ , H-2); 3.50 (2H, т, $J = 6.1$ , H-3); 5.87 (2H, с, $\text{NCH}_2\text{CO}$ ); 7.16 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.43 (1H, м, H-7 бензимидазол); 7.62–7.75 (4H, м, H аром. + H-4 бензимидазол); 8.15 (2H, д, $J = 8.6$ , H аром.); 12.12 (1H, уш. с, COOH)
<b>5a</b>	2.86 (2H, т, $J = 6.4$ , $\text{CH}_2\text{-CO}$ ); 3.45 (2H, т, $J = 6.4$ , $\text{S-CH}_2$ ); 6.98 (1H, с, CONH); 7.12 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.38 (1H, с, CONH); 7.53 (2H, м, H-4,7 бензимидазол); 12.58 (1H, с, NH бензимидазол)
<b>5b</b>	2.58 (2H, т, $J = 6.3$ , $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.48 (2H, т, $J = 6.3$ , $\text{S-CH}_2$ ); 4.25 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 7.13 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.43 (2H, м, H-4,7 бензимидазол); 9.07 (1H, с, CONH); 12.52 (1H, с, NH бензимидазол)
<b>5c</b>	2.70 (2H, т, $J = 6.6$ , $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.50 (2H, т, $J = 6.6$ , $\text{S-CH}_2$ ); 4.29 (2H, д, $J = 6.9$ , $\text{CONHCH}_2$ ); 7.12–7.45 (9H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ + H бензимидазол); 8.48 (1H, т, $J = 6.9$ , CONH)
<b>6</b>	2.66 (4H, т, $J = 6.7$ , $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 4.23 (4H, д, $J = 6.8$ , $2\text{CONHCH}_2$ ); 4.52 (4H, т, $J = 6.7$ , $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 7.12–7.25 (12H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$ + H-5,6 бензимидазол); 7.49 (2H, м, H-4,7 бензимидазол); 8.48 (2H, т, $J = 6.8$ , $2\text{CONH}$ )
<b>9</b>	2.95 (1H, м, H-2); 3.23 (1H, м, H-2); 5.35 (1H, м, H-3); 6.85 (1H, с, NH); 7.13–7.53 (10H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ + NH + H бензимидазол); 12.57 (1H, с, NH бензимидазол)
<b>10c</b>	3.69 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.41 (2H, д, $J = 6.8$ , $\text{NHCH}_2$ ); 6.54 (1H, д, $J = 13.2$ , $\text{Ar-CH=}$ ); 6.99 (2H, д, $J = 8.6$ , $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ); 7.32 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.41 (1H, д, $J = 13.2$ , $=\text{CH-CO}$ ); 7.54 (2H, д, $J = 8.6$ , $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ); 8.55 (1H, т, $J = 6.8$ , CONH)
<b>11a</b>	2.92 (2H, м, H-2); 4.12 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 5.40 (1H, м, H-3); 7.14–7.52 (9H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ + H бензимидазол); 9.08 (1H, с, CONH); 12.03 (1H, уш. с, NH бензимидазол)
<b>11b</b>	2.90 (2H, м, H-2); 3.74 (3H, с, $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.15 (2H, уш. с, $\text{NH}_2$ ); 5.35 (1H, м, H-3); 6.87 (2H, д, $J = 8.9$ , $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ); 7.14 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.36 (2H, д, $J = 8.9$ , $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ); 7.46 (2H, м, H-4,7 бензимидазол); 9.06 (1H, с, CONH); 11.72 (1H, уш. с, NH бензимидазол)
<b>12a</b>	3.14 (2H, м, H-2); 5.38 (1H, м, H-3); 7.15–7.58 (14H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$ + 4H бензимидазол); 9.38 (1H, уш. с, $\text{CS-NH-Ar}$ ); 9.63 (1H, с, $\text{CONH-NH}$ ); 10.19 (1H, уш. с, CONH); 12.64 (1H, с, NH бензимидазол)
<b>12b</b>	2.77 (3H, д, $J = 3.1$ , $\text{CH}_3$ ); 3.09 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 5.37 (1H, м, $\text{SCH}$ ); 7.15 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.22–7.48 (6H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ + $\text{CS-NH}$ ); 7.51 (2H, м, H-4,7 бензимидазол); 9.24 (1H, с, $\text{CO-NH-NH}$ ); 9.86 (1H, с, CONH); 12.65 (1H, с, NH бензимидазол)
<b>13</b>	3.87 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 5.51 (1H, м, $\text{SCH}$ ); 7.14–7.69 (15H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$ + NH + 4H бензимидазол); 12.53 (1H, с, NH бензимидазол)
<b>14</b>	5.66 (2H, с, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.35–7.51 (11H, м, H аром + H бензимидазол); 7.80 (2H, м, H аром.); 7.88 (1H, д, $J = 13.4$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=}$ ); 7.96 (1H, м, H-7 бензимидазол); 8.13 (1H, д, $J = 13.4$ , $\text{CH=CO}$ )
<b>15</b>	6.03 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CO}$ ); 7.26 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.50 (2H, м, H-4,7 бензимидазол); 7.63–7.79 (6H, м, H аром.); 8.14 (4H, д, $J = 7.9$ , H аром.)

Вероятно, превращения тиазинобензимидазолонов **8a,b**, приводящие к образованию коричневой кислоты **17** либо ее амидов, протекают по карбанионному механизму (отрицательный заряд в карбанионах – на C<sub>(3)</sub>). В то же время реакции тиазинобензимидазолона **1** осуществляются по карбанионному механизму, возможно, лишь при превращении соединения **5c** в 1,3-дизамещенный бензимидазол-2-тион **6** и бензимидазол-2-тион **7**. Остальные реакции соединения **1**, по всей видимости, протекают по иным механизмам, что и объясняет образование других продуктов при алкилировании, аминолизе и окислении этого соединения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на приборе Varian 300 (300 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

**3-(1-R-1H-Бензо[d]имидазол-2-илсульфанил)пропановые кислоты 2a,b.** Смесь 10 ммоль соединения **1** и 10 ммоль бензилбромида (фенацилбромида) выдерживают 10 мин при 130 °С, охлаждают, промывают раствором 10 ммоль NaHCO<sub>3</sub> в 10 мл воды и экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (2 × 10 мл). Хлороформ высушивают MgSO<sub>4</sub>, упаривают и отфильтровывают кислоты **2a,b**.

**Амид, гидразид и N-бензиламид 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-илсульфанил)пропановой кислоты 5a–c.** Раствор 10 ммоль соединения **1** и 11 ммоль аммиака (гидразингидрата, бензиламина) в 30 мл этанола кипятят 1 ч, охлаждают, выдерживают 24 ч и отфильтровывают выпавшие в осадок амиды **5a–c**.

**Окисление соединений 1, 8a.** К раствору 10 ммоль тиазинобензимидазолонов **1 (8a)** в 10 мл AcOH при 20 °С прибавляют по каплям 4 мл 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Выдерживают 24 ч и отфильтровывают осадок бензимидазол-2-она **3** (бензимидазол-2-сульфокислоты **16**). Фильтрат упаривают при 20 °С и высушивают выделившуюся кислоту **4 (17)**.

**1,3-Ди(N-бензилкарбамоилэтил)-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-тион (6).** Раствор 5 ммоль соединений **1 (5c)** в 5 мл бензиламина (1,3-дихлорбензола) кипятят с обратным холодильником 1 ч, охлаждают. Выпавший осадок **6** отфильтровывают. После упаривания бензиламина (1,3-дихлорбензола) выделяют бензимидазол-2-тион **7** (30%).

**Взаимодействие соединения 8a с аммиаком.** Через раствор 10 ммоль соединения **8a** в 30 мл этанола при 30 °С на протяжении 30 мин пропускают избыток газообразного аммиака. Раствор охлаждают, выдерживают 24 ч и отфильтровывают выпавший амид **9**. Этанол упаривают и остаток при нагревании растворяют в 80 мл воды. При охлаждении водного раствора выкристаллизовывается соединение **7** (выход 16%), а при последующем медленном упаривании фильтрата на протяжении нескольких дней из него выпадает осадок амида **10a**.

**Взаимодействие тиазинобензимидазолонов 8a,b с бензиламином.** Раствор 10 ммоль соединений **8a,b** и 11 ммоль бензиламина в 30 мл этанола кипятят 1 ч, охлаждают, выдерживают 24 ч и отфильтровывают выпавший бензимидазол-2-тион (выход 70–81%). Из остатка при упаривании выделяют амиды **10b,c**.

**Гидразиды 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-илсульфанил)-3-арилпропановой кислоты 11a,b.** Раствор 10 ммоль соединений **8a,b** и 12 ммоль гидразингидрата в 20 мл этанола кипятят 1 ч, охлаждают и отфильтровывают выпавший гидразид **11a,b**.

**4-R-1-[3-(1H-Бензо[d]имидазол-2-илсульфанил)-3-арилпропаноил]тиосемикарбазиды 12a,b.** Раствор 5 ммоль гидразида **11a** и 6 ммоль фенил(или метил)изотиоцианата в 20 мл этанола кипятят 1 ч, охлаждают и отфильтровывают выпавший продукт **12a** (соответственно **12b**).

**N<sup>2</sup>-Фенил-5-[2-(1H-бензо[d]имидазол-2-илсульфанил)-2-фенилэтил]-1,3,4-тиадиазол-2-амин (13).** Раствор 5 ммоль тиосемикарбазиды **12a** растворяют в 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С, выдерживают 24 ч, выливают в воду со льдом. Выпавший продукт **13** отфильтровывают, промывают водой и сушат.

**3-Фенилпропенамид 1-бензил-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-тиона (14).** Смесь

10 ммоль соединения **8a** и 11 ммоль бензилбромида выдерживают 10 мин при 130 °С, охлаждают, промывают 15 мл 10% раствора NaHCO<sub>3</sub> и экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (2 × 10 мл). Хлороформ высушивают MgSO<sub>4</sub>, упаривают и высушивают выделившийся замещенный бензилимидазолтион **14**.

**1,3-Дифенацил-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-тион (15)**. Раствор 10 ммоль соединения **8a** и 20 ммоль фенацилбромида в 30 мл этанола кипятят 30 мин, охлаждают, промывают 30 мл 10% раствора NaHCO<sub>3</sub> и экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (2 × 15 мл). Хлороформ высушивают MgSO<sub>4</sub>, упаривают и высушивают выделившийся продукт **15**. Водный слой подкисляют 10 мл 10% HCl и отфильтровывают выпавший осадок коричневой кислоты **17** (выход 67%).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Ананьева, Н. К. Рожкова, *Узб. хим. журн.*, **5**, 56 (1973); *Chem. Abstr.*, **80**, 47905 (1974).
2. В. Н. Брицун, М. О. Лозинский, *ХГС*, 1103 (2003).
3. В. Н. Брицун, М. О. Лозинский, *Укр. хим. журн.*, **68**, 52 (2002).
4. S. Patai, *The Chemistry of the Thiol Group, Pt 1*, J. Wiley & Sons, London, New York, 1974, p. 160.
5. *Beilst.*, **24**, 116 (1936).
6. *Beilst.*, **4**, 22 (1922).
7. *Beilst.*, **24**, 119 (1936).
8. *Beilst.*, **9**, 587 (1926).
9. И. Л. Кнуянц, Н. П. Гамбарян, *Изв. АН СССР, ОХН*, 834 (1957).
10. J. G. Everett, *J. Chem. Soc.*, 2402 (1930).
11. *Beilst.*, **9**, 573 (1926).

*Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094  
e-mail: iochkiev@ukrpack.net*

*Поступило в редакцию 31.10.2003*