

И. И. Попов

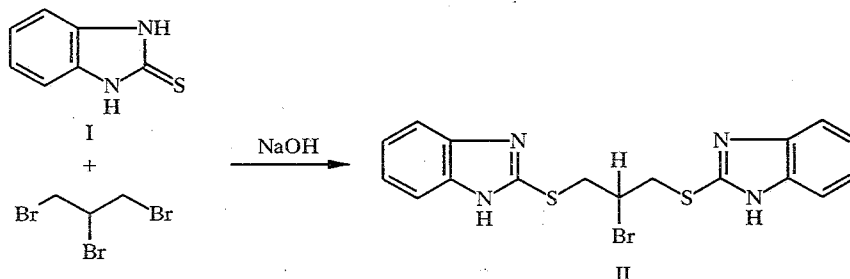
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ

11\*. РЕАКЦИЯ БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ТИОНА С 1,2,3-ТРИБРОМПРОПАНОМ

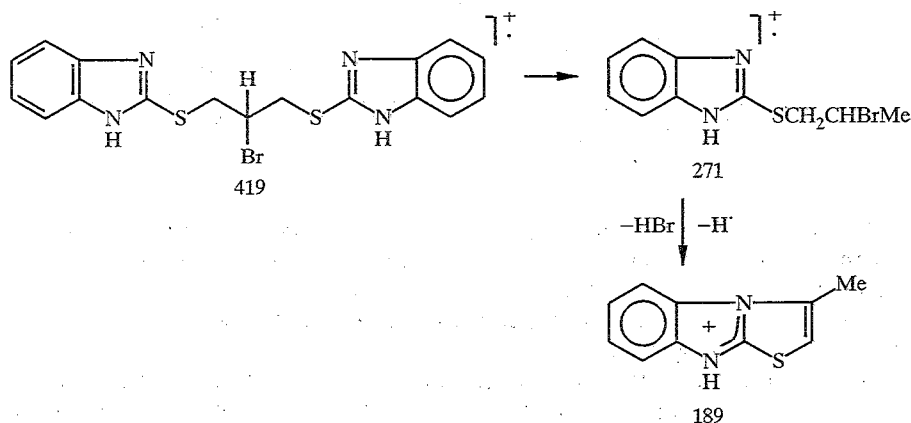
При взаимодействии бензимидазол-2-тиона с 1,2,3-трибромпропаном в условиях межфазного катализа в щелочной среде образуется 2-(2-бром-2-пропенилтио)бензимидазол, дегидробромирование которого приводит к 3-метилтиазоло[3,2-а]бензимидазолу, превращающемуся далее в результате термоллиза в 2-(пропадиенилтио)бензимидазол.

Бензимидазол-2-тион (I) алкилируется в щелочной среде ступенчато с образованием вначале S-алкилпроизводных [2], что дает возможность использовать реакцию тиона I с дигалогеналканами для синтеза макроциклических соединений — коронандов и подандов (ср. [3]).

Реакция тиона I с 1,2,3-трибромпропаном в двухфазной водной системе (40...50% NaOH, ДМСО, ТЭБАХ) протекает с участием концевых бромметильных групп (ср. [4]) и приводит к поданду II, при дегидробромировании которого действием KOH в ДМСО происходит сильное осмоление с разложением продукта реакции.



В спектре ПМР соединения II имеются сигналы метинового протона при 6,7 и метиленовых протонов при 2,5 м. д., в ИК спектре — полосы



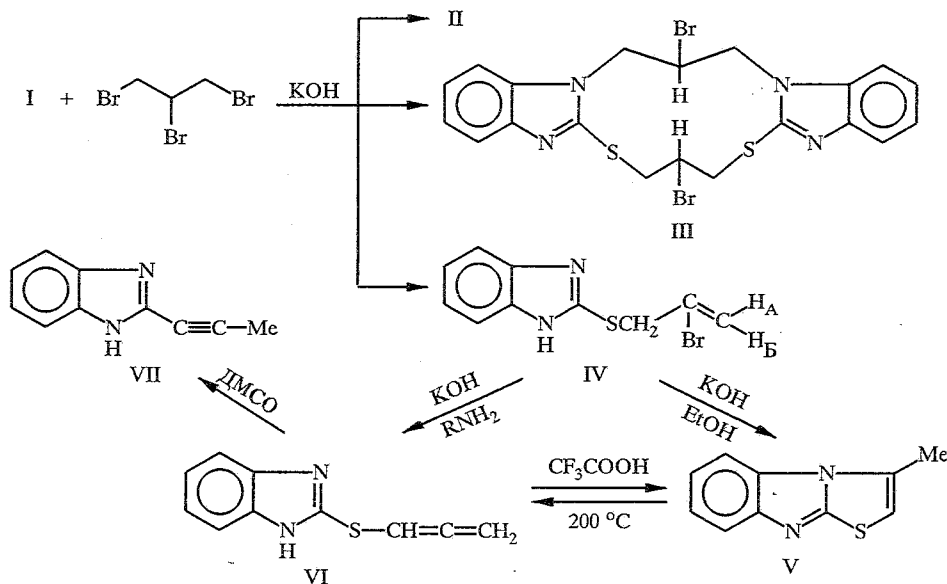
\* Сообщение 10 см. [1].

Характеристики соединений II, IV—VI

Соединение	$T_{пл}$ , °C	Спектр ПМР, $\delta$ , м. д.	Выход, %
II	98	7,2 (8H, м, аром.), 6,5 (1H, м, CHBr), 2,5 (4H, м, CH <sub>2</sub> )	12
IV	150	7,1 (4H, м, аром.), 5,4, 5,1 (2H, д. д, =CH <sub>2</sub> , $J = 2$ ), 3,8 (2H, с, CH <sub>2</sub> )	65
V	135	7,6...7,2 (4H, м, аром.), 6,7 (1H, с, 2-H), 2,5 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	95
VI	163...165	8,7...7,4 (4H, м, аром.), 4,6 (1H, с, =CH), 2,1 (2H, с, CH <sub>2</sub> )	80

поглощения ассоциированной группы NH при 3200...3400 см<sup>-1</sup>, а в масс-спектре — сигнал слабой интенсивности молекулярного иона  $M_{II}^+$  419 (0,6), фрагментация которого приводит к нестабильным катионам  $m/z$  392 (1), 329 и 325, образующим далее базовый ион алкилтиобензилимидазолия с  $m/z$  271 и осколочные ионы  $m/z$  311, 189, 150, 122 (см. табл. 2).

Взаимодействие тиона I с 1,2,3-трибромпропаном в апротонных диполярных растворителях [5] сопровождается сильным осмолением реакционной смеси; основным продуктом реакции является тиозфир IV, а побочными — соединения II и III. Так, в масс-спектре продукта реакции даже после трехкратной кристаллизации из спирта имеются сигналы слабой интенсивности катион-радикалов соединений II и III  $m/z$  419 (0,6) и 538 (1). Сильное осмоление реакционной смеси обусловлено, по-видимому, разложением дисульфида II в суперосновной среде KOH—DMCO.



Соединение IV в отличие от дисульфида II гладко реагирует с щелочью в растворе DMCO или спирта с образованием промежуточно-производного аллена VI, который аналогично 1-алкил-3-пропадиенил-2-иминобензилимидазолиам [6] в условиях реакции циклизуется, образуя 3-метилтиазоло [3,2-*a*]бензилимидазол (V).

Спектр ПМР соединения IV содержит синглет метиленовой группы при 3,8 и два дублета при 5,4 и 5,1 м. д. с  $J = 2$  Гц, что характерно для геминальных винильных протонов. В масс-спектре соединения IV имеется интенсивный сигнал молекулярного иона  $M^+$  ( $m/z$  269) и повторяющихся со спектром II осколочных ионов 189, 150, 119.

Масс-спектры соединений II—VI\*

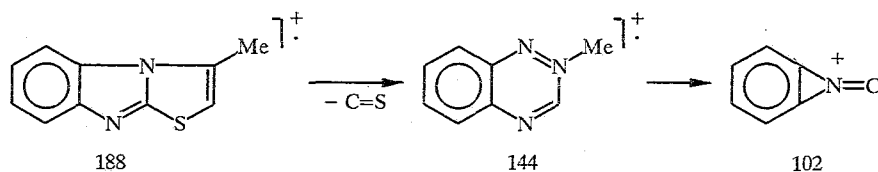
Соединение	Значения $m/z$ (относительная интенсивность, %)
II	327 (5), 325 (7), 312 (35), 311 (50), 309 (28), 307 (10), 273 (10), 272 (19), 271 (100), 269 (93), 192 (5), 191 (15), 190 (35), 189 (79), 151 (19), 122 (10)
IV	272 (19), 271 (100), 269 (93), 150 (8), 149 (7)
V	190 (19), 189 (45), 188 (100), 187 (20), 155 (10), 144 (10), 143 (44), 117 (6), 116 (5), 103 (7), 102 (33), 94 (8), 90 (12), 77 (7), 76 (14), 75 (17), 74 (5), 71 (10), 64 (10), 50 (13)
VI	190 (12), 189 (48), 188 (100), 143 (16), 102 (8), 75 (5), 63 (5)

\* Приведены пики ионов с интенсивностью более 5% от максимальной.

Следует отметить, что соединение V образуется с высоким выходом также при взаимодействии тиона I с 1,2,3-трибромпропаном в ДМСО в присутствии избытка КОН. По-видимому, в этом случае тион I алкилируется 2,3-дибромпропаном, образующимся в результате дегидробромирования 1,2,3-трибромпропана в условиях реакции.

Попытки осуществить замещение брома в соединении IV на остаток этилендиамина или *o*-фенилендиамина в системе КОН—ДМСО или поташ—ДМФА в обоих случаях привели к соединению VI. По-видимому, присутствие в реакционной среде указанных аминов оказывает стабилизирующее влияние на производное аллена VI, препятствуя перегруппировке в соединение V. Вместе с тем, производное аллена VI было получено неожиданно при попытке перегнать соединение V в вакууме (кипячение при 200 °С): термическая перегруппировка проходит при этом, по-видимому, с разрывом C—N связи тиазольного фрагмента по гомолитическому механизму. Это превращение является редким случаем термического синтеза производного аллена.

Спектр ПМР соединения V содержит синглет протонов метильной группы при 2,5 и выходящий из общего ароматического мультиплета синглет протона в положении 2 при 6,7 м. д. В спектре ПМР производного аллена VI положение сигналов метинового и метилновых протонов меняется при протонировании от 3,5 и 2,8 м. д. до 4,6 и 2,1 м. д. соответственно. Масс-спектры изомерных соединений V и VI отличаются по характеру фрагментации молекулярных ионов. Вместе с тем оба соединения в условиях электронного удара образуют молекулярный ион  $M^+$   $m/z$  188 и осколочные ионы  $m/z$  155, 144, 143 и 134 (2) (см. табл. 2).



Соединение VI в условиях кислотного катализа, по-видимому, довольно легко подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием соединения V или же ацетилен-алленовой перегруппировке с образованием соединения VII. Так, в спектре ПМР производного аллена VI, снятого в смеси ДМСО- $D_6$ — $CF_3COOH$ , 4 : 1, при 90 °С, отсутствуют сигналы алленовых протонов при 3,5 и появляется сигнал метильной группы ацетиленового производного VII при 2,8 м. д. В растворе  $CF_3COOH$  в течение суток производное аллена VI циклизуется, образуя соединение V — в спектре ПМР появляются сигналы протона при 6,7 и метильной группы при 2,5 м. д.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-487 (80 МГц) в  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , спектр ПМР соединения VI — на приборе Tesla BS-567 (100 МГц) в  $\text{DMSO-D}_6$ , внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на спектрометре Finnigan 4021 при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура ионизационной камеры 200...250 °С. Хроматографирование проводили на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  III ст. акт. по Брокману. Соединения II—VI кристаллизуют из спирта. Физико-химические характеристики и данные спектров ПМР приведены в табл. 1.

Данные элементного анализа на С, Н, Вг, N, S соответствуют вычисленным.

**1,3-Бис(2-бензимидазолитио)-2-бромпропан (II,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{S}_2$ ).** К раствору 3 г NaOH в 4 мл воды и 3 мл ДМСО добавляют 3 г (0,02 моль) тиона I, 0,3 г ТЭБАХ и по каплям при перемешивании 6 г (0,02 моль) 1,2,3-трибромпропана. Через 3 ч реакционную смесь разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, сушат и хроматографируют на колонке с оксидом алюминия в хлороформе, отбирая фракцию, содержащую вещество с  $R_f$  0,7 в первых порциях элюата. После удаления растворителя получают 0,5 г соединения II.

**2-(2-Бром-2-пропенилтио)бензимидазол (IV,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{S}$ ).** К суспензии 56 г KOH в 100 мл ДМСО добавляют 2 г ТЭБАХ и 30 г (0,2 моль) тиона I, нагревают 0,5 ч на кипящей водяной бане до образования калиевой соли тиона I и по каплям при перемешивании добавляют 70 г (0,25 моль) свежеперегнанного 1,2,3-трибромпропана в течение 3 ч, приливая по мере загустевания реакционной смеси 50 мл ТГФ и 50 мл диоксана, после чего перемешивание продолжают 3 ч при 60...80 °С. Реакционную смесь разбавляют 150 мл воды, выпавший темный осадок переносят на фильтр, промывают спиртом и сушат. Получают 23,4 г соединения IV. Маточник кипятят с активированным углем, фильтруют, охлаждают, получая дополнительно 5,3 г соединения IV. После частичной отгонки растворителей выделяют еще 6,3 г. Общий выход соединения IV 35,0 г.

При проведении реакции тиона I с 1,2,3-трибромпропаном в аналогичных условиях с использованием 60 г порошка KOH получено 32 г соединения V.

**3-Метилгвазоло[3,2-*a*]бензимидазол (V,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ).** К суспензии 3 г порошка KOH в 10 мл ДМСО добавляют 0,1 г ТЭБАХ, 2,7 г (0,01 моль) соединения IV и нагревают при перемешивании на кипящей водяной бане 3 ч. Реакционную смесь разбавляют водой, выпавший осадок отделяют, растворяют при нагревании в 100 мл 10% HCl, кипятят с активированным углем, фильтруют, маточник нейтрализуют аммиаком и выпавший осадок переносят на фильтр. Получают 1,6 г соединения V.

**2-(1,2-Пропандиенилтио)бензимидазол (VI,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ).** А. Расплав 7,5 г (0,04 моль) соединения V нагревают в колбе Кляйзена в вакууме (3 мм рт. ст.), постепенно повышая температуру от 135 до 205 °С в течение 0,5 ч до прекращения вспенивания и бурного кипения жидкости. По охлаждении плав вымывают горячим спиртом, раствор кипятят с активированным углем, фильтруют, частично упаривают растворитель и выпавший после охлаждения раствора осадок отфильтровывают. Выход 6 г.

Б. Смесь 2,7 г (0,01 моль) соединения IV, 3 г (0,01 моль) дигидрохлорида этилендиамина или же 1,1 г (0,01 моль) *o*-фенилендиамина, 3 г поташа, 0,1 г ТЭБАХ и 10 мл ДМФА кипятят 3 ч, охлаждают, разбавляют 20 мл 5% HCl, кипятят с активированным углем, фильтруют, фильтрат нейтрализуют аммиаком, выпавший осадок соединения VI отфильтровывают. Выход 1,6 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубенко А. А., Попов И. И., Симонов А. М. // ХГС. — 1978. — № 11. — С. 1539.
2. Preston P. N. // Chem. Rev. — 1974. — Vol. 74. — P. 166.
3. Хираока М. Краун-соединения. — М.: Мир, 1986. — С. 73.
4. Ткаченко П. В., Попов И. И., Симонов А. М. // ХГС. — 1974. — № 11. — С. 1540.
5. А. с. 1183503 СССР / Попов И. И. // Б. И. — 1985. — № 37.
6. Попов И. И., Ткаченко П. В., Симонов А. М. // ХГС. — 1975. — № 3. — С. 396.