

УДК 547.78+542.959+543.422

## ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ БЕНЗ- И НАФТАЗОЛОВ

VIII.\* РЕАКЦИЯ 2-ГИДРАЗИНОНАФТ [1,2-*d*] ИМИДАЗОЛА И ЕГО 1-МЕТИЛ- И 3-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ С СЕРОУГЛЕРОДОМ

И. Н. Гецова, Л. Л. Срибная, Н. П. Беднягина

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск

Поступило 7 X 1963

2-Гидразинонафт[1,2-*d*]имидазол при нагревании с сероуглеродом в среде пиридина образует S-триазоло[4,3-*b*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион. Образование этого соединения определяется кинетическими, но не стерическими факторами. Его *транс*-ангулярное строение доказано сходством его УФ спектра со спектром 11-метил-S-триазоло[4,3-*b*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тиона, полученного из 1-метил-2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазола и сероуглерода, а также тождественностью продуктов их метилирования. Метилирование йодистым метилом в присутствии метилата натрия S-триазоло[4,3-*b*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тиона, так же как и S-триазоло[4,3-*a*]бензимидазол-3-тиона, протекает ступенчато. В первую очередь метильная группа связывается с атомом азота имидазольного кольца и уже затем с тиольной группой триазольного кольца.

2-Гидразинобензимидазол в реакции с сероуглеродом образует S-триазоло[4,3-*a*]бензимидазол-3-тион<sup>1,2</sup>. 2-Гидразинонафт[1,2-*d*]имидазол и его 1- или 3-метилзамещенные реагируют с сероуглеродом аналогично. При нагревании в среде пиридина наблюдается выделение сероводорода и выпадают кристаллы S-триазолонафт[1,2-*d*]имидазол-3-тионов.

1-Метил-2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазол дает в этой реакции 11-метил-S-триазоло[4,3-*b*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион (I), имеющий *транс*-ангулярное расположение колец (см. схему), а 3-метил-2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазол образует изомерный 11-метил-S-триазоло[4,3-*a*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион (II), имеющий *цис*-ангулярное строение. Обе эти реакции протекают в идентичных условиях и дают одинаковые выходы продуктов. Очевидно, пространственные помехи, которые могли иметь место со стороны  $\alpha$ -положения нафталинового кольца, не оказывают влияния на протекание реакции образования *цис*-ангулярного изомера II.

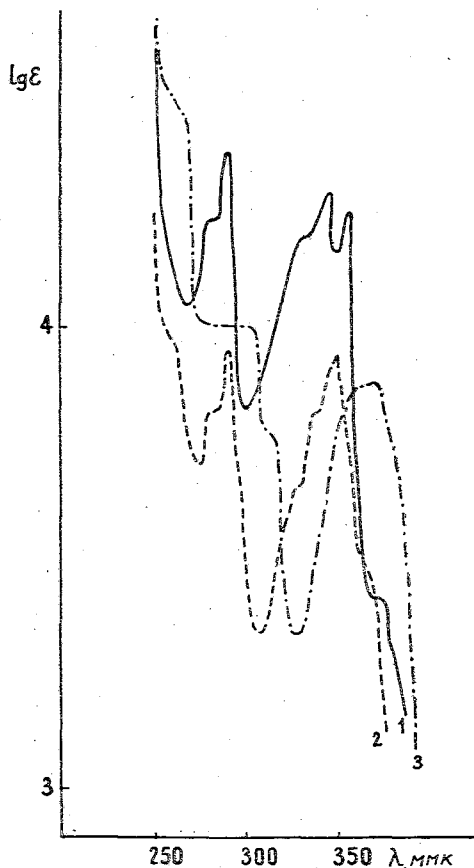
При взаимодействии с сероуглеродом незамещенного по азоту 2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазола, в связи с асимметрией молекулы и неравноценностью азотов имидазольного кольца, могла получиться смесь *цис*- и *транс*-ангулярных изомеров с преобладанием одного из них. Однако в результате реакции с выходом 93—95% было получено только одно вещество, из чего следует, что реакция идет в сторону преимущественного образования одного из изомеров. Для выяснения строения III были сняты УФ спектры соединений I, II и III. Как видно из рисунка, кривая поглощения соединения III повторяет кривую поглощения соединения I, имеющего *транс*-ангулярное строение. Наоборот, УФ спектр *цис*-ангулярного соединения II отличается от спектров двух других сое-

\* Сообщение VII см.<sup>3</sup>.

динений. Таким образом, на основании данных УФ спектров можно сделать вывод, что соединение III имеет *транс*-ангулярное строение.

К этому же выводу приводит и сравнение продуктов метилирования соединений III, I и II. Метилирование этих соединений успешно проходит только в присутствии рассчитанного количества щелочи или метилата натрия (при нагревании с избытком щелочи наблюдается посинение реакционной массы с резким запахом метилмеркаптана). При действии на холоду избытка йодистого метила в метиловом спирте и метилата натрия из расчета 1 г-ат натрия на 1 мол соединения III был получен с выходом 70% кристаллический продукт метилирования, тождественный соединению I, имеющему заведомо *транс*-ангулярное строение. При метилировании соединения III в присутствии 2 мол метилата натрия был выделен продукт, идентичный соединению IV, полученному также и метилированием соединения I.

Интересно отметить, что метилирование III в молярном растворе метилата натрия идет ступенчато, очевидно, скорость реакции метилирования по азоту имидазольного кольца значительно превышает скорость метилирования по сере триазолтиона. Возможность ступенчатого метилирования была проверена для S-триазоло[4,3-*a*] бензимидазол-3-тиона, и здесь обнаружилось те же закономерности. При действии на холоду рассчитанного количества метилата натрия и избытка йодистого метила в первую очередь идет метилирование в имидазольное кольцо и образуется 9-метил-S-триазоло[4,3-*a*] бензимидазол-3-тион. При последую-

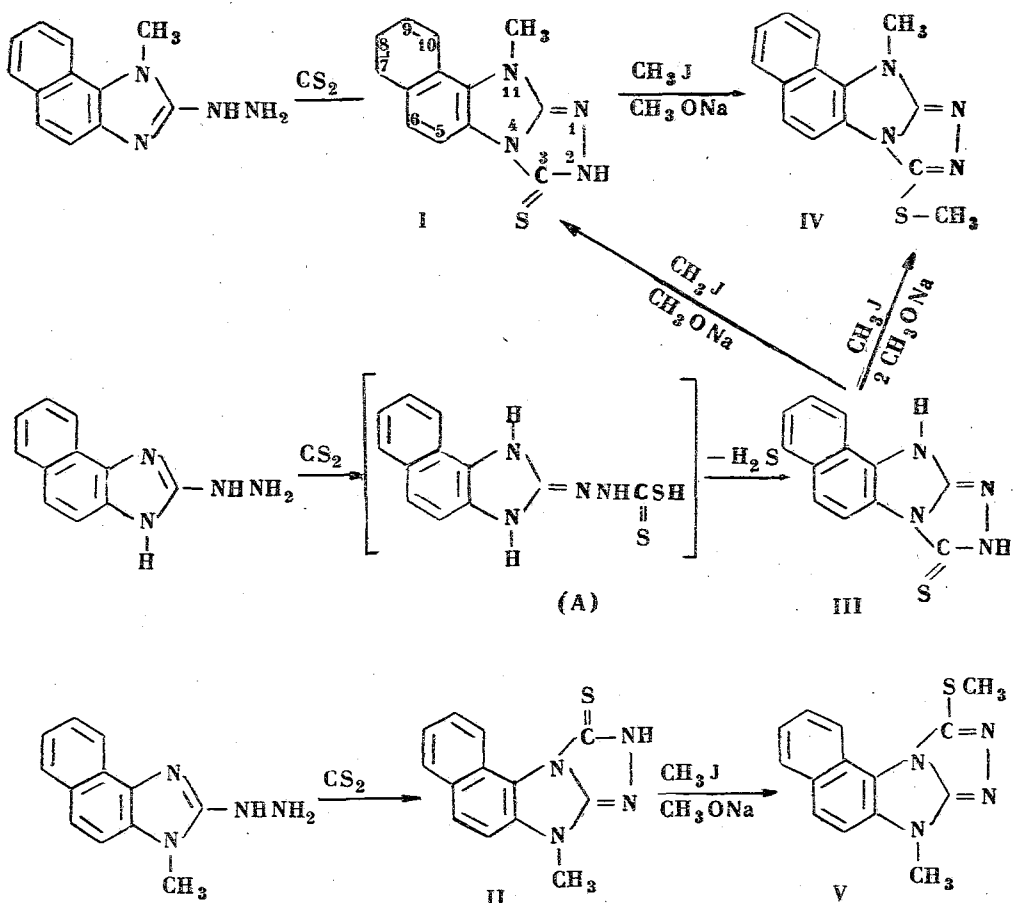


УФ спектры в диметилформамиде:  
1 — S-триазоло[4,3-*b*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион (III); 2 — 11-метил-S-триазоло[4,3-*e*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион (I); 3 — 11-метил-S-триазоло[4,3-*a*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион (II).

щем метилировании в избытке щелочи проходит метилирование по тиольной группе до 9-метил-S-триазоло[4,3-*a*]бензимидазол-3-метилтиола<sup>3</sup>.

На примере изученной реакции 2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазола с сероуглеродом еще раз можно наблюдать большую активность положения 3 нафтимидазольного кольца по сравнению с положением 1 в реакциях замещения водорода, протекающих в полярных средах. Преимущественное реагирование по положению 3 при алкилировании 2-хлорнафт[1,2-*d*]имидазола галогеналкилами в спиртово-щелочной среде уже было отмечено<sup>4</sup>. Вероятно, в данном случае образующийся неустойчивый промежуточный продукт присоединения сероуглерода к 2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазолу (А) с большей скоростью отщепляет сероводород за счет группы SH и водорода в положении 3 (но не 1) нафтимидазоль-

ного кольца и, таким образом, выход конечного продукта реакции определяется кинетическими, но не стерическими факторами.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**S-Триазоло[4,3-*b*]нафт[1,2-*d*]имидазол-3-тион (III).** 8,8 г 2-гидразинонафт[1,2-*d*]имидазола растворяли в 40 мл пиридина и добавляли 7 мл сероуглерода, кипятили 8 часов и разбавляли водой. Осадок фильтровали и хорошо промывали водой. Выход 10,0 г. Растворяли в очень разбавленном растворе NaOH, обрабатывали раствор углем и осаждали кислотой. Плоские вытянутые шестиугольники (из диметилформаида) или тонкие иглы (из смеси диметилформаида со спиртом). Образует кристаллическую натриевую соль (в спиртовом растворе алкоголята натрия), которая при растворении в воде легко гидролизуеться. Соединения I и II получают в таких же условиях при нагревании в течение 4 часов. Константы веществ сведены в таблицу.

**Метилирование соединения III до I.** К 1,2 г (0,005 мол) III в 10 мл безводного метанола прибавляли раствор метилата натрия из 0,12 г (0,005 г-ат) Na в 25 мл метанола. Раствор оставляли при комнатной температуре на несколько часов. Выпавший осадок фильтровали. Т. пл. 260—262°, без депрессии в смеси с веществом I, полученным выше.

**Метилирование соединения III до IV.** 1,2 г (0,005 мол) III суспендировали в 5 мл метанола и приливали раствор алкоголята натрия из 0,23 г

Температуры плавления, выходы и данные анализа синтезированных соединений

Соединение	Т. пл., °С	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
				N	S	N	S	
I	262—264	Диметилформамид	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S	21,72	12,00			80 (из III), 70
II	237—238	Смесь диметилформамида со спиртом		22,20	12,12	22,03	12,60	85
III	Выше 360	Та же	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S	23,99	13,48	23,32	13,34	93—95
IV	183—184	Спирт	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S	20,58	11,73			80 (из I), 77 (из III)
V	195—196	Тот же		20,68	11,90	20,81	11,95	80 (из II)

Na (0,01 г-ат) в 40 мл метанола и добавляли 1 мл йодистого метила. Темного цвета раствор оставляли на ночь и затем упаривали досуха. Бесцветный остаток тщательно промывали водой. Выход 1 г. Метилирование соединений I и II проводили аналогично метилированию III до I.

**9-Метил-S-триазоло[4,3-а]бензимидазол-3-тион.** 0,95 г (0,005 мол) S-триазоло[4,3-а]бензимидазол-3-тиона суспендировали в 5 мл метанола и приливали раствор алкоголята натрия из 0,12 г Na (0,005 г-ат) в 20 мл метанола. К раствору прибавляли 0,5 мл йодистого метила. Сразу же начали выпадать мелкие друзы иголочек, и через несколько минут раствор заполнился сплошной массой кристаллов. Выход 70—80%. После трехкратной кристаллизации из спирта т. пл. 260—265°, без депрессии в смеси с продуктом, полученным из 1-метил-2-гидразинобензимидазола и сероуглерода<sup>3</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kodak Soc. Anon., бельг. пат. 559022 (1957); С. А., 1960, 54, 132.
2. Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский, Тез. VIII Менделеевск. съезда, Секция орг. химии, 331, Изд-во АН СССР, 1959.
3. Н. П. Беднягина, И. Н. Гецова, ЖОрХ, 1965, №, 1.
4. Н. П. Беднягина, И. Н. Гецова, И. Я. Постовский, ЖОХ, 1962, 32, 3011.

## STUDIES IN THE BENZ- AND NAPHTHAZOLE SERIES

VIII. REACTION OF 2-HYDRAZINONAPHTH[1,2-*d*]IMIDAZOLE AND ITS 1-METHYL- AND 3-METHYL SUBSTITUENTS WITH CARBON BISULFIDE

I. N. Getsova, L. L. Sribnaya, N. P. Bednyagina  
S. M. Kirov Ural Polytechnical Institute, Sverdlovsk

Received October 7, 1963

2-Hydrazinonaphth[1,2-*d*]imidazole heated with carbon bisulfide in pyridine medium formed S-triazolo[4,3-*b*]naphth[1,2-*d*]imidazole-3-thione. The yield of the compound is determined by kinetic and not by steric factors. Its *trans*-angular structure is demonstrated by the similarity of its UV spectrum with that of the 3-thione obtained from 1-methyl-2-hydrazinonaphth[1,2-*d*]imidazole and carbon bisulfide as well as by the identity of their methylation products. Methylation by methyl iodide in sodium methylate of S-triazolo[4,3-*b*]naphth[1,2-*d*]imidazole-3-thione or S-triazolo[4,3-*a*]benzimidazole-3-thione proceeds step-wise. First the methyl group enters by the nitrogen atom of the imidazole ring and only subsequently by the thiol group of the triazole ring.