

И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ 2-АРОИЛМЕТИЛ-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ С *o*-АМИНОТИОФЕНОЛОМ

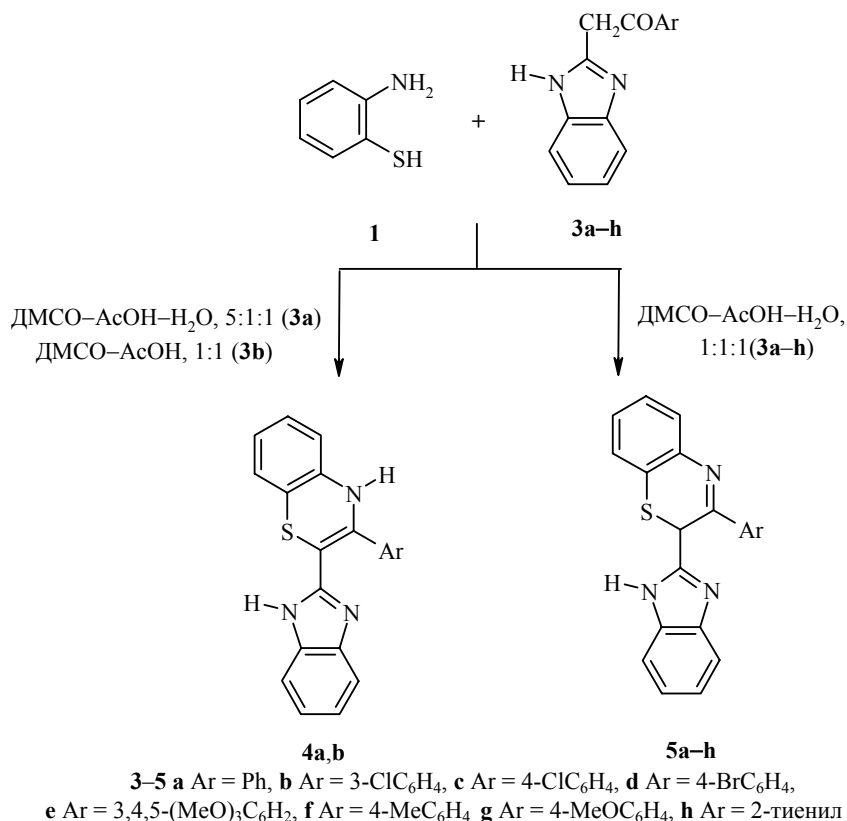
Окислительной циклоконденсацией 2-ароилметил-1Н-бензимидазолов с *o*-аминотиофенолом получены ранее не известные 3-арил-2-(2-бензимидазолил)-4Н-1,4-бензотиазины и (или) изомерные им 2Н-1,4-бензотиазины. Из 2-(4-нитрофенацил)-1Н-бензимидазола и 2-фенацилбензотиазола синтезированы 4Н-1,4-бензотиазины, не склонные к изомеризации, однако превращение первого соединения осложнилось гидролитическим расщеплением с образованием 2-[2-(4-нитробензоиламино)фенилтиометил]бензимидазола. В качестве окислителя и растворителя использованы смеси диметилсульфоксид – уксусная кислота – вода. Выяснено влияние заместителей и растворителей на склонность продуктов к протропным изомеризациям в бензотиазиновом цикле.

**Ключевые слова:** бензимидазолы, 1,4-бензотиазины, ДМСО, изомеризация, катализ, селективность, циклоконденсация.

Ранее нами было показано, что 2-ацилметил-1Н-бензимидазолы по химическим свойствам близки к 1,3-дикарбонильным соединениям и могут служить эффективными синтонами при получении бензимидазолилзамещенных пиразолов [1–8], халконов [9], пиримидинов [10], а также производных (*o*-аминоанилино)пиразолов [11, 12]. Известно также, что 1,3-дикарбонильные соединения претерпевают окислительную циклоконденсацию с *o*-аминотиофенолом (**1**) при нагревании в ДМСО, образуя избирательно замещенные 4Н-1,4-бензотиазины; например, с ацетоуксусным эфиром был получен 3-метил-2-этоксикарбонил-4Н-1,4-бензотиазин (**2**) [13]. С целью получения ранее недоступных бензимидазолилзамещенных 1,4-бензотиазина нами в качестве метилкарбонильной компоненты этой реакции впервые использованы 2-ароилметилбензимидазолы **3a–i**.

Взаимодействие реагентов **1** и **3a–i** по известной методике (выдерживание в ДМСО при 145–150 °С) привело к трудноразделимой смеси продуктов. Индивидуальные соединения удалось получить в результате выдерживания указанных реагентов в смесях ДМСО–АсОН–Н<sub>2</sub>О при 85–90 °С. При этом было обнаружено, что строение полученных продуктов зависит от природы заместителя Ar ароилметилбензимидазола **3** и состава используемых смесей растворителей.

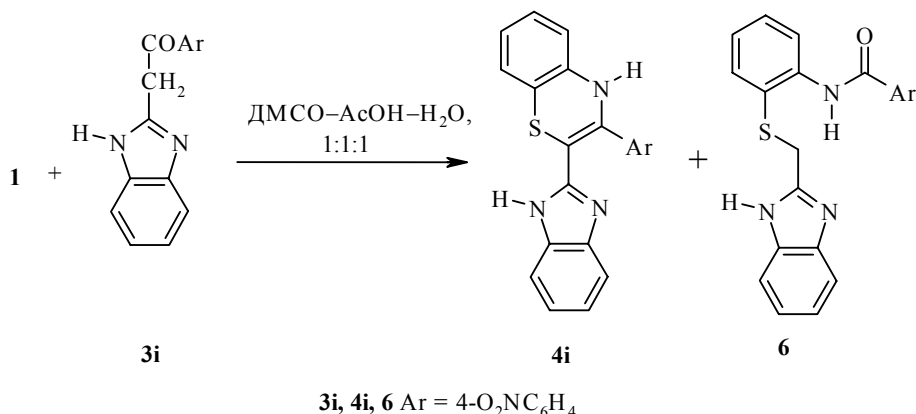
Так, из 2-фенацилбензимидазола (**3a**) в смеси ДМСО–АсОН–Н<sub>2</sub>О (5:1:1 по объему) и его 3-хлорфенацильного аналога **3b** в смеси ДМСО–АсОН (1:1) удалось синтезировать целевые 4Н-1,4-бензотиазины **4a,b**. При этом продукт **4a** образуется в виде устойчивого кристаллосольвата с ДМСО (молекулярный состав 1:1). В смеси же ДМСО–АсОН–Н<sub>2</sub>О (1:1:1) из соединений **3a,b** были избирательно получены только изомерные 2Н-1,4-бензотиазины **5a,b**.



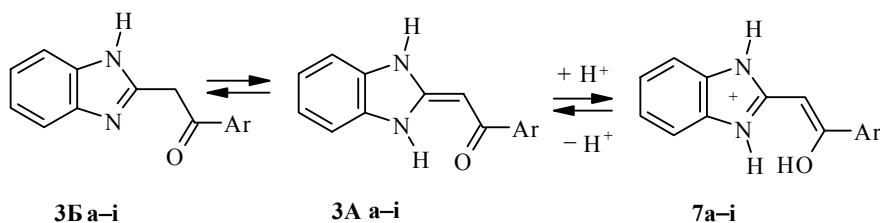
В случае 2-ароилметилбензимидазолов **3c-h** – соединений с электронодонорными или слабыми электроноакцепторными заместителями в ароильном фрагменте – не удалось найти условий их избирательного превращения в соответствующие 4Н-1,4-бензотиазины **4c-h**; в смеси ДМСО–АсОН–Н<sub>2</sub>О (1:1:1) легко образуются изомерные 2Н-1,4-бензотиазины **5c-h**.

Напротив, в этих же условиях из 2-(*n*-нитрофенацил)бензимидазола (**3i**) – соединения с мощным электроноакцепторным заместителем в ароильном фрагменте – был получен соответствующий 4Н-1,4-бензотиазин **4i**. Выход последнего невысокий (51%), так как процесс осложняется образованием 2-[2-(4-нитробензоиламино)фенилтиометил]бензимидазола (**6**), обусловленным, по-видимому, гидролитическим расщеплением целевого соединения **4i** по связи С–С бензотиазинового цикла.

Исходные 2-ароилметилбензимидазолы **3a-i** существуют в растворах преимущественно в форме енаминокетонов **A** [8, 14], т. е. винилогов бензанилидов, поэтому карбонильная группа в них имеет пониженную электрофильность. Протонирование форм **3A**, вероятно, протекает по атому кислорода с образованием бензимидазолиевых производных **7a-i**. Последние по строению напоминают енолизированную форму ацетоуксусного эфира и, по-видимому, более склонны к взаимодействию с нуклеофилами, чем непротонированные формы **A** и **B**, что проясняет роль



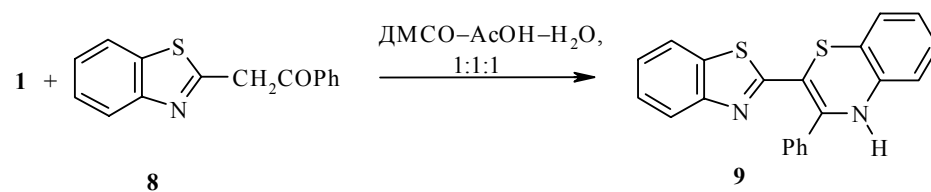
уксусной кислоты как катализатора исследованной циклоконденсации, но не выявляет причин исключительного образования изомера **4** или **5** (см. также детальный механизм подобных реакций в [13]).



Для анализа полученных результатов (см. ниже) нами изучено поведение в реакции структурного аналога соединения **3a** – 2-фенилбензотиазола **8**. В условиях, которые способствовали в рассмотренных выше примерах образованию 2H-изомерного продукта **5**, процесс протекал заметно медленнее, чем в случае соединения **3a** (6 ч вместо 2 ч). Тем не менее, с выходом 85% был получен вполне устойчивый 2-(2-бензотиазолил)-3-фенил-4H-1,4-бензотиазин (**9**).

Физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

При обсуждении причин альтернативного образования изомерных форм продуктов изученной реакции следует отметить, что соединения **4a,b,i**, **5a-h** и **9** были выделены нами из реакционных смесей в аналитически



## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
<b>4a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S • • C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	<u>66.11</u>	<u>4.98</u>	<u>10.11</u>	210–215	84
		65.84	5.04	10.02		
<b>4b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S	<u>66.96</u>	<u>3.71</u>	<u>11.12</u>	238–241	63
		67.10	3.75	11.18		
<b>4i</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>65.35</u>	<u>3.68</u>	<u>14.48</u>	224–226	51
		65.27	3.65	14.50		
<b>5a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S	<u>73.90</u>	<u>4.37</u>	<u>12.40</u>	238–241	82
		73.87	4.43	12.31		
<b>5b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S	<u>67.04</u>	<u>3.75</u>	<u>11.22</u>	241–243	73
		67.10	3.75	11.18		
<b>5c</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S	<u>66.96</u>	<u>3.80</u>	<u>11.09</u>	244–246	88
		67.10	3.75	11.18		
<b>5d</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> S	<u>60.08</u>	<u>3.33</u>	<u>9.89</u>	258–260	90
		60.01	3.36	10.00		
<b>5e</b>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>66.68</u>	<u>5.00</u>	<u>9.76</u>	221–223	52
		66.80	4.91	9.74		
<b>5f</b>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S	<u>74.45</u>	<u>4.80</u>	<u>11.78</u>	248–250	82
		74.34	4.82	11.82		
<b>5g</b>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>71.08</u>	<u>4.66</u>	<u>11.26</u>	261–263	88
		71.14	4.61	11.31		
<b>5h</b>	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>65.76</u>	<u>3.80</u>	<u>11.98</u>	237–241	89
		65.68	3.77	12.09		
<b>6</b>	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>62.39</u>	<u>3.94</u>	<u>13.70</u>	194–195	22
		62.36	3.99	13.85		
<b>9</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	<u>70.25</u>	<u>4.02</u>	<u>7.92</u>	220–221	85
		70.36	3.94	7.81		

чистом состоянии простым фильтрованием, т. е. без кристаллизации. В условиях съемки спектров ЯМР <sup>1</sup>H ( ДМСО-d<sub>6</sub>, 20–25 °С) также не было отмечено появления примеси соответствующего изомера. Однако попытка кристаллизации соединения **4b** из водной уксусной кислоты или водного пиридина выявила тенденцию к образованию смесей изомерных 2Н- и 4Н-1,4-бензотиазинов, что обнаруживалось в спектре ЯМР <sup>1</sup>H. Следовательно, изомеризационные превращения в данном примере имеют невысокий энергетический барьер и, вероятно, могут катализироваться кислотами и водой.

Для понимания склонности полученных 1,4-бензотиазинов существовать в 2Н- или 4Н-изомерной форме целесообразно сравнить их с соединениями **2** и **9**. Последние стабилизированы энергетически

выгодной системой сопряжения в 4Н-1,4-бензотиазиновом цикле с передачей электронодонорного влияния кольцевого атома азота через винильный фрагмент на электроноакцепторный заместитель в положении 2. Такая система представляет собой хромофорную цепь и придает соединениям красную окраску. Аналогичное сопряжение в соединениях типа **4**, по-видимому, энергетически менее выгодно. Это следует из данных о слабо выраженных электроноакцепторных свойствах 2-бензимидазолильного фрагмента [15]. Тем не менее, соединение **4i** не проявило склонности к изомеризации. В нем, возможно, реализуется иная система сопряжения, с передачей электронодонорного влияния от атома серы через винильный фрагмент на эффективный электроноакцепторный *n*-нитрофенильный заместитель. Наличие такого длинного хромофора подтверждается интенсивной темно-вишневой окраской соединения.

Снижение устойчивости структур типа **4** при ослаблении электроноакцепторных свойств заместителя Ar, вероятно, обусловлено тем, что может проявляться конкурирующая система сопряжения с противоположной по направленности передачей через винильный фрагмент электронного влияния аминогруппы тиазинового цикла на бензимидазолильный фрагмент. Кроме того, могут заметно проявляться пространственные помехи между арильным и бензимидазолильным заместителями, расположенными по одну сторону кольцевой винильной связи. При этом следует ожидать выхода из одной плоскости составных частей системы сопряжения и снижения эффективности перекрывания ее орбиталей. Как следствие, должна возрастать тенденция к прототропному превращению с перемещением кратной связи, которая и реализуется в структурах **5c–h**. В последних нет существенных пространственных помех. Они, по-видимому, дополнительно стабилизированы внутримолекулярной водородной связью между атомом серы и атомом водорода иминогруппы бензимидазольного цикла. В них реализуется более короткая система сопряжения заместителя Ar с кольцевой азометиновой связью и нет выраженной хромофорной системы: соединения бесцветны или слабо окрашены в цвета желтых оттенков.

В изомерах **4b** и **5b** *m*-хлорфенильный заместитель по электронному влиянию на остальную часть молекулы занимает в использованной нами серии заместителей в Ar промежуточное положение между двумя выявленными граничными примерами (см. шкалы  $\sigma$ -констант [16]) и благодаря этому удается без особых осложнений выделять оба возможных изомера. Вероятно, при синтезе в смеси ДМСО–AcOH происходит протонирование бензимидазольного цикла, усиливаются его электроноакцепторные свойства и возникает относительно устойчивая система сопряжения, соответствующая структуре **4b**, а после обработки реакционного раствора водой происходит быстрое гидролитическое разложение соли слабой кислоты и полученного продукта; изомеризация 1,4-бензотиазинового цикла протекает при этом существенно медленнее, и продукт **4b** успевает выкристаллизоваться с хорошим выходом. Напротив, при длительном нагревании в присутствии воды успевает

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **4a,b,i**, **5a-h**, **6** и **9**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
<b>4a</b> ·ДМСО	2.54 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 6.85–6.95 (3H, м, H-5, H-6, H-7); 7.01–7.09 (3H, м, 8-H, H-5', H-6'); 7.17 (1H, м, H-7'); 7.26–7.40 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.46 (1H, м, H-4'); 8.72 (1H, с, H-4); 11.35 (1H, с, H-1')
<b>4b</b>	6.88–6.96 (3H, м, H-5, H-6, H-7); 7.01–7.09 (4H, м, H-8, H-5', H-6', 6-H <sub>Ar</sub> ); 7.30 (1H, д. д., $J_1 = 8.1$ , $J_2 = 7.8$ , 5-H <sub>Ar</sub> ); 7.37 (2H, ш. с, H-4', H-7'); 7.41–7.46 (2H, м, 2-, 4-H <sub>Ar</sub> ); 8.82 (1H, с, H-4); 11.55 (1H, с, H-1')
<b>4i</b>	6.88–6.96 (3H, м, H-5, H-6, H-7); 7.04–7.11 (3H, м, H-8, H-5', H-6'); 7.34 (2H, ш. с, H-4', H-7'); 7.54, 8.17 (2 × 2H, два д., $J = 8.7$ , 2-, 6- и 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 8.91 (1H, с, H-4); 11.69 (1H, с, H-1')
<b>5a</b>	6.14 (1H, с, CH); 7.01–7.54 (9H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-5', H-6', <i>m</i> - и <i>n</i> -H <sub>Ph</sub> ); 7.34 (1H, м, H-7'); 7.52 (1H, м, H-4'); 8.13 (2H, м, <i>o</i> -H <sub>Ph</sub> ); 12.42 (1H, с, H-1')
<b>5b</b>	6.20 (1H, с, CH); 7.01–7.64 (8H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-5', H-6', 4,5-H <sub>Ar</sub> ); 7.37 (1H, м, H-7'); 7.54 (1H, м, H-4'); 8.09 (1H, м, 6-H <sub>Ar</sub> ); 8.20 (1H, м, 2-H <sub>Ar</sub> ); 12.46 (1H, с, H-1')
<b>5c</b>	6.15 (1H, с, CH); 7.00–7.42 (7H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-4', H-6'); 7.51 (1H, м, H-4'); 7.59 и 8.15 (2 × 2H, два д., $J = 8.4$ , 2-, 6- и 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 12.45 (1H, с, H-1')
<b>5d</b>	6.15 (1H, с, CH); 7.01–7.43 (7H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-4', H-6'); 7.51 (1H, м, H-4'); 7.74 и 8.08 (2 × 2H, два д., $J = 8.7$ , 2-, 6- и 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 12.45 (1H, с, H-1')
<b>5e</b>	3.75 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 3.86 (6H, с, 2 OCH <sub>3</sub> ); 6.27 (1H, с, CH); 7.01–7.42 (6H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-5', H-6'); 7.35 (1H, м, H-7'); 7.51 (1H, м, H-4'); 7.52 (2H, с, 2-,6-H <sub>Ar</sub> ); 12.35 (1H, с, H-1')
<b>5f</b>	2.37 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.11 (1H, с, CH); 7.01–7.43 (7H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-4', H-6'); 7.33 и 8.05 (2 × 2H, два д., $J = 8.7$ , 2-, 6- и 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 7.49 (1H, м, H-4'); 12.39 (1H, с, H-1')
<b>5g</b>	3.83 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 6.11 (1H, с, CH); 7.01–7.43 (6H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-5', H-6'); 7.07 и 8.11 (2 × 2H, два д., $J = 9.0$ , 2-, 6- и 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 7.31 (1H, м, H-7'); 7.46 (1H, м, H-4'); 12.37 (1H, с, H-1')
<b>5h</b>	6.15 (1H, с, CH); 7.02–7.40 (7H, м, H-5, H-6, H-7, H-8, H-5', H-6', 4-H <sub>Ar</sub> ); 7.31 (1H, м, H-7'); 7.42 (1H, м, H-4'); 7.85 (2H, м, 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 12.40 (1H, с, H-1')
<b>6</b>	4.41 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.08–7.11 (2H, м, H-5, H-6); 7.25–7.37 (4H, м, H-3', H-4', H-5', H-6'); 7.31 (1H, м, H-7); 7.74 (1H, м, H-4); 8.26 и 8.39 (2 × 2H, два д., $J = 8.7$ , 2-, 6- и 3-, 5-H <sub>Ar</sub> ); 10.84 (1H, с, NHCO); 12.45 (1H, с, H-1)
<b>9</b>	6.74–6.98 (4H, м, H-5, H-6, H-7, H-8); 7.21 (1H, м, H-5'); 7.36 (1H, м, H-6'); 7.48–7.63 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.68 (1H, м, H-7'); 7.77 (1H, м, H-4'); 8.96 (1H, с, H-4)

произошли и изомеризация, приводящая в итоге к продукту **5b**. Оранжевая окраска соединения **4b** и желтая его изомера **5b** указывают на существенные различия в строении хромофорных систем этих изомеров.

Несколько в стороне от выявленной закономерности находится пример с выделением соединения **4a** в виде устойчивого кристаллосольвата с ДМСО. Последний, вероятно, образуется за счет прочной межмоле-

кулярной водородной связи между атомом кислорода ДМСО и атомом водорода иминогруппы бензимидазольного цикла. Возникают определенные затруднения для его изомеризации в соединение **5a**, которое стабилизировано внутримолекулярной водородной связью. Однако при длительном нагревании в среде с повышенным содержанием водной уксусной кислоты сольват, по-видимому, разрушается и изомеризация происходит без осложнений. Изомеры **4a** и **5a** существенно различаются по окраске: первый – красно-оранжевый, второй – бледно-желтый.

Особенности строения синтезированных соединений подтверждаются данными их спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 2). Сигналы групп NH соединений **4a** (сольват) и **4b,i** имеют вид двух однопротонных синглетов в более слабом поле, чем сигналы ароматических протонов, в области, типичной для бензимидазолов [1–12, 14] и 4H-1,4-бензотиазинов [13]. Оба сигнала исчезают в присутствии  $\text{D}_2\text{O}$ . Примечательно, что в указанных соединениях сигналы протонов H-4' и H-7' бензимидазольного фрагмента проявляются неодинаково, а именно: в виде двух отдельных мультиплетов для сольвата **4a** или общего широкого синглетного сигнала в остальных примерах. Это свидетельство соответственно заторможенных и быстрых миграций протона между кольцевыми атомами азота. Отсутствие таутомерии у сольвата **4a** в определенной мере объяснимо тем, что кольцевая иминогруппа связана прочной межмолекулярной водородной связью с ДМСО. В соединениях же **4b,i**, по-видимому, полностью отсутствуют пространственные помехи для соответствующих миграций, что может быть обусловлено выходом бензимидазольного фрагмента из плоскости остатка бензотиазина из-за стерических препятствий со стороны заместителя 3-Ag.

Спектры 2H-1,4-бензотиазинов **5a–h** существенно отличаются от рассмотренных выше спектров соединений **4**. Для них характерно наличие однопротонного синглета группы CH, который не исчезает в присутствии  $\text{D}_2\text{O}$  и находится в более сильном поле, чем сигналы ароматических протонов. Синглетный сигнал, соответствующий бензимидазольной иминогруппе, почти на 1 м. д. сдвинут в слабое поле по сравнению с аналогичным сигналом изомеров типа **4**. Обычно такой сдвиг – свидетельство участия иминогруппы бензимидазольного кольца в образовании внутримолекулярной водородной связи [7, 8, 14], которая в конкретных примерах возможна только с атомом серы бензотиазинового цикла. Такая водородная связь препятствует миграциям протона между атомами азота бензимидазольного цикла, и его протоны H-4' и H-7' резонируют отдельно.

Спектр соединения **6** содержит два однопротонных синглетных сигнала групп NH в слабом поле, которые исчезают в присутствии  $\text{D}_2\text{O}$ . По химическим сдвигам они соответствуют типично бензимидазольному и анилидному. В спектре имеются также двухпротонный синглетный сигнал группы  $\text{CH}_2$  и сигналы ароматических протонов, интегральная интенсивность которых соответствует приведенной структуре **6**.

Масс-спектры соединений **4a,b**, **5a,b** и **6**

Соединение	<i>m/z</i> (I, %)*
<b>4a</b>	341 [M] <sup>+</sup> (100), 308 (29), 238 (84), 223 (58), 170 (22), 78 [M <sup>+</sup> , ДМСО] (20), 63 (24)
<b>4b</b>	375 [M] <sup>+</sup> (59), 257 (49), 245 (21), 238 (100), 170 (20)
<b>5a</b>	341 [M] <sup>+</sup> (86), 308 (22), 296 (25), 238 (100), 223 (67)
<b>5b</b>	375 [M] <sup>+</sup> (47), 257 (48), 238 (100)
<b>6</b>	404 [M] <sup>+</sup> (48), 254 (65), 131 (100), 104 (22), 77 (20)

\* Приведены сигналы с интенсивностью не ниже 20%.

Раздельное проявление протонов Н-4' и Н-7' бензимидазольного фрагмента свидетельствует об образовании внутримолекулярной водородной связи между протоном в положении 1 и атомом серы арилтиометильного фрагмента. Строение ключевых соединений подтверждено также масс-спектрами (табл. 3).

Помимо данных о молекулярной массе существенную информацию дает картина распада молекул под действием электронного удара. Так, спектры изомеров **4a** и **5a**, а также **4b** и **5b** практически совпадают, что свидетельствует о легком протекании изомеризации в условиях съемки масс-спектров. В спектре соединения **6** обнаружены сигналы фрагментов, образовавшихся при расщеплении молекулы по амидной связи С–N, со значениями *m/z* 150 и 254. В нем выявлен также характерный для устойчивых катионов весьма интенсивный пик фрагмента с массой 131. Он, по-видимому, соответствует 2-метиленбензимидазольному катиону, образовавшемуся в результате расщепления молекулы по тиометиленовой связи и способному к делокализации заряда.

Таким образом, большинство рассмотренных 3-арил-2-(2-бензимидазолил)-1,4-бензотиазинов существует предпочтительно в 2Н-форме из-за слабо выраженных электроноакцепторных свойств бензимидазольного цикла и склонности его иминогруппы к образованию внутримолекулярной связи с бензотиазиновым атомом серы. Стабилизации 4Н-формы способствует сильный электроноакцепторный заместитель в 3-арильном фрагменте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н регистрировали на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>. Масс-спектры записывали на приборе МХ 1321 (70 эВ, 220 °С). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол–этанол, 9 : 1, проявление в УФ свете. Перед определением температуры плавления, выполнением элементного анализа и спектральных исследований соединения выдерживали в пистолете Фишера в вакууме водоструйного насоса (115 °С, 6 ч).

**2-(2-Бензимидазол-3-ил)-3-фенил-4Н-1,4-бензотиазин (4a)**. Смесь 2 ммоль соединения **3a**, 2.3 ммоль соединения **1**, 14 ммоль ДМСО и 0.5 мл 50% водной уксусной кислоты выдерживают 2 ч при 85–90 °С. Остывшую реакционную смесь фильтруют, продукт **4a** промывают на фильтре 2-пропанолом.



**2-(2-Бензимидазолил)-3-(3-хлорфенил)-4Н-1,4-бензотиазин (4b).** Смесь 2 ммоль соединения **3b**, 2.3 ммоль соединения **1**, 8 ммоль ДМСО и 1.0 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают 2 ч при 85–90 °С. К остывшей реакционной массе добавляют 1.0 мл воды и смесь подогревают при перемешивании до начала кристаллизации. Остывшую массу фильтруют, осадок продукта **4b** промывают 2-пропанолом.

**2-(2-Бензимидазолил)-3-(4-нитрофенил)-4Н-1,4-бензотиазин (4i) и 2-[2-(4-нитробензоил-амино)фенилтиометил]бензимидазол (6).** Смесь 2 ммоль соединения **3i**, 2.3 ммоль соединения **1**, 8 ммоль ДМСО и 1.0 мл 50% водной уксусной кислоты выдерживают 8 ч при 85–90 °С. Затем добавляют 1.0 мл 50% водной уксусной кислоты и перемешивают 5 мин. После остывания осадок продукта **4i** отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Фильтрат выдерживают 8 ч при 85–90 °С до исчезновения в нем соединения **4i** (по данным ТСХ). Добавляют 5 мл воды, перемешивают и охлаждают проточной водой. Водный слой сливают, оставшееся масло растворяют в 1.5 мл ледяной уксусной кислоты и к раствору добавляют 0.5 мл концентрированной соляной кислоты. При комнатной температуре постепенно выпадает осадок хлоргидрата соединения **6**, его отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и переводят в основание, добавляя к осадку 1.5 мл 2-пропанола и 0.5 мл концентрированного водного раствора аммиака. После кристаллизации из водного пиридина (1 : 1) получают соединение **6**.

**2-(2-Бензимидазолил)-3-фенил-2Н-1,4-бензотиазин (5a).** Смесь 2 ммоль соединения **3a**, 2.3 ммоль соединения **1**, 8 ммоль ДМСО и 1.0 мл 50% водной уксусной кислоты выдерживают 2 ч при 85–90 °С, перемешивая первые 5–10 мин до гомогенизации. После остывания осадок продукта **5a** отфильтровывают, промывают 2-пропанолом.

Аналогично из ароилметилбензимидазолов **3b–h** или фенацилбензотиазола **8** получают соединения **5b–h** и **9** соответственно. При выделении продукта **5e** реакционную смесь разбавляют 2.0 мл воды. При получении соединения **9** продолжительность нагревания увеличивают до 6 ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ХГС*, 1136 (1997).
2. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ЖОрХ*, **34**, 727 (1998).
3. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *Укр. хим. журн.*, 78 (1999).
4. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, Э. Б. Русанов, А. Н. Чернега, М. О. Лозинский, *ЖОХ*, **69**, 856 (1999).
5. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, В. В. Пирожено, М. О. Лозинский, *ХГС*, 1512 (1999).
6. А. В. Выпирайленко, И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *ХГС*, 419 (2000).
7. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *ХГС*, 606 (2001).
8. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ХГС*, 1195 (2001).
9. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, Т. В. Макитрук, *Укр. хим. журн.*, 111 (1999).
10. И. Б. Дзвинчук, Т. В. Макитрук, М. О. Лозинский, *ХГС*, 536 (2003).
11. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ЖОрХ*, **32**, 1759 (1996).
12. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, *ЖОрХ*, **33**, 116 (1997).
13. S. Miyano, N. Abe, R. Sumoto, K. Teramoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1146 (1976).
14. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, А. В. Выпирайленко, *ЖОрХ*, **30**, 909 (1994).
15. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985, с. 116.
16. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Химия, Москва, 1976, с. 167.

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

Поступило в редакцию 23.10.2002  
После доработки 18.10.2003