

А. Г. МАКАРЕНКО, П. И. ПАРХОМЕНКО,  
М. В. РЫБАКОВА, А. Б. РОЖЕНКО, А. А. ГРИГОРЬЕВ

**КОНКУРЕНЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ — ИЗОМЕРИЗАЦИЯ  
ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ТИОЛАН-1,1-ДИОКСИДА**

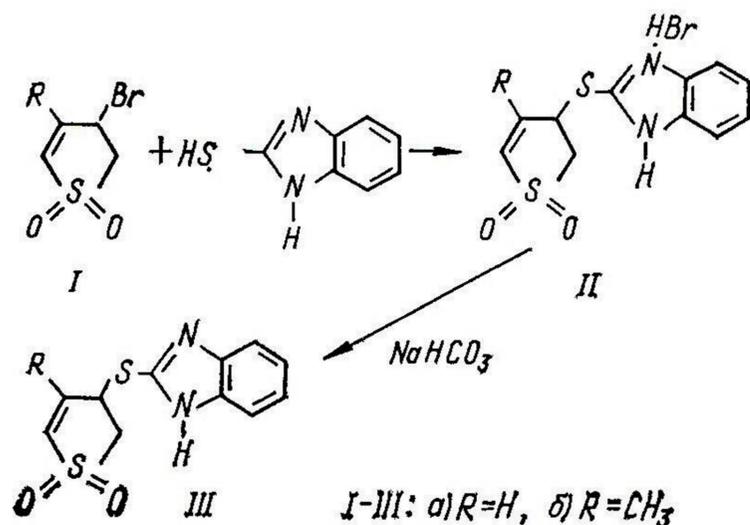
*(Представлено академиком В. П. Кухарем)*

Известно, что 2-тиолен-1,1-диоксиды, содержащие в положении 4 группировки, способные присоединяться по двойной углерод-углеродной связи, сравнительно легко превращаются в бициклические системы [1]. Исходя из этого, мы попытались расширить синтетические возможности в данном ряду при синтезе потенциальных биологически активных соединений.

Нами установлено, что сульфоны I а — б реагируют с 2-меркаптобензимидазолом с образованием гидробромидов II а — б, при действии на которые эквивалентным количеством гидрокарбоната натрия в вод-

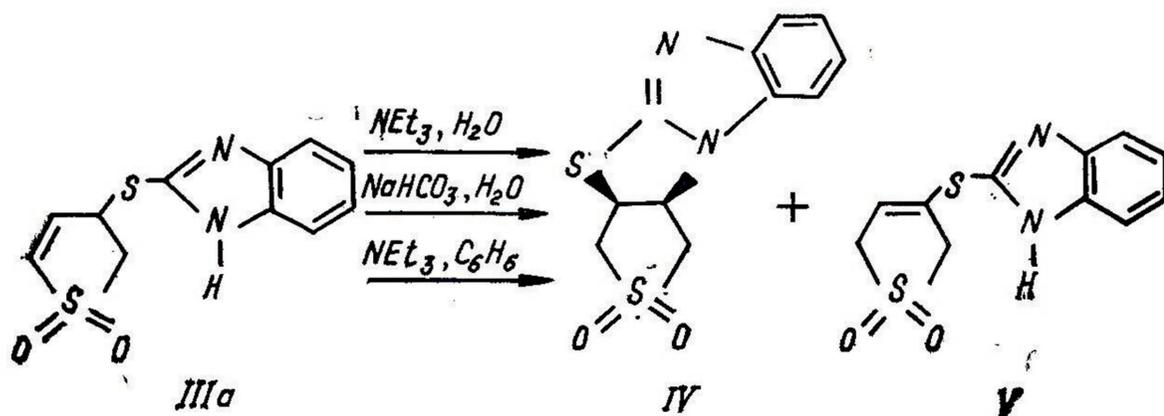
© А. Г. МАКАРЕНКО, П. И. ПАРХОМЕНКО, М. В. РЫБАКОВА, А. Б. РОЖЕНКО,  
А. А. ГРИГОРЬЕВ, 1992

ном растворе выделены соединения III а — б.



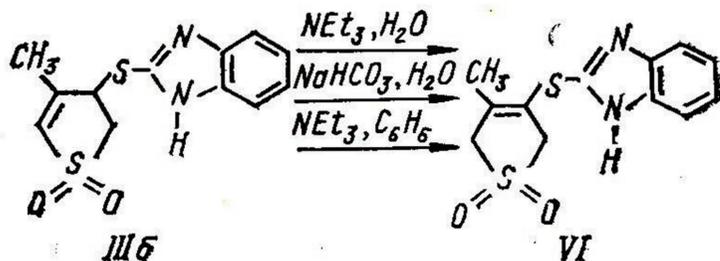
При действии на соединение IIIа в водной среде каталитического количества триэтиламина либо эквивалентного количества гидрокарбоната натрия было отмечено образование смеси соединений IV и V в соотношении 3 : 1. При использовании в качестве растворителя бензола и катализатора триэтиламина отношение продуктов меняется в пользу образования продукта изомеризации в соотношении 1 : 4. Данные результаты получены на основе анализа ПМР спектров реакционной смеси. Очевидно, что это явление объясняется сольватирующим эффектом растворителей и разной природой катализаторов в зависимости от среды.

Вещества были разделены дробной кристаллизацией из изопропанола.



Соединению IV нами предложена *цис*-конфигурация, исходя из данных [2], что внутримолекулярная циклизация в ряду производных тиолан-1,1-диоксидов приводит к *цис*-сочлененным бициклическим системам. Кроме этого критерием отнесения к *цис*- или *транс*-изомерам может служить ширина мультиплетов метиновых протонов сульфоланового кольца, которая для *цис*-производных составляет 19,3—24,0 Гц [3]. Для соединения IV она равнялась: для метиновой группы при атоме азота — 23,1 Гц и для метиновой группы при атоме серы — 20,1 Гц.

При попытке зациклизовать соединение IIIб как в водной среде, так и в бензоле, используя основной катализ, выделен только продукт изомеризации VI, что объясняется стерическим влиянием метильной группы.



Соединения IIIа, IV, V, а также IIIб и VI дают депрессии точек плавления в пробах смешения и различаются ИК и ПМР спектрами. Таким образом, синтезирована новая гетероциклическая система

бензимидазо [1,2-*b*]цис-пергидроотиено [3,4-*d*]тиазол-8,8-диоксид. Впервые обнаружена конкуренция циклизация — изомеризация при синтезе полициклических производных тиолан-1,1-диоксида. Установлено, что выход продуктов зависит от растворителя и структуры реагентов.

ИК спектры сняты на приборе «Specord-80M» в таблетках KBr, спектры ПМР получены на приборе «Varian VXR-300» (рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт ТМС, растворитель ДМСО *d*<sub>6</sub>).

**Гидробромид 4-тио(2-бензимидазо)-2-тиолен-1,1-диоксида (IIa).** Смесь 3,0 г (0,0152 моль) 4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 2,25 г (0,015 моль) 2-меркаптобензимидазола и 50 мл изопропанола перемешивают при 40 °С 4 ч, выдерживают при 20—25 °С 72 ч, осадок отфильтровывают, промывают диоксаном. Получают практически чистое вещество, выход 86,7 %, *t*<sub>пл</sub> 195—196 °С. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1625 (C=C); 1610 (C=N); 1305, 1140 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 3,58—3,64 (1H, д. д.); 3,94—4,01 (1H, д. д.); 5,28—5,35 (1H, м.); 7,08—7,12 (1H, д. д.); 7,30—7,33 (1H, д. д.); 7,39—7,41 (2H, м.); 7,64—7,68 (2H, м.). Найдено, %: S 17,99; 18,20. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br. Вычислено, %: S 18,46.

**Гидробромид 4-тио(2-бензимидазо)-3-метил-2-тиолен-1,1-диоксида (IIб).** Смесь 3,2 г (0,0152 моль) соединения IIб и 2,25 г (0,015 моль) 2-меркаптобензимидазола в 50 мл изопропанола обрабатывают по вышеизложенной методике. Выход 86,2 %, *t*<sub>пл</sub> 197—198 °С. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1640 (C=C); 1620 (C=N); 1300, 1150 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2,12 (3H, с.); 3,72—3,77 (1H, д. д.); 3,97—4,04 (1H, д. д.); 5,16—5,19 (1H, д. д.); 7,04 (1H, с.); 7,37—7,45 (2H, м.); 7,63—7,72 (2H, м.). Найдено, %: S 17,86; 17,66. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br. Вычислено, %: S 17,75.

**4-Тио(2-бензимидазо)-2-тиолен-1,1-диоксид (IIIa).** Раствор 3,47 г (0,01 моль) соединения IIa в 50 мл воды обрабатывают 0,84 г (0,01 моль) гидрокарбоната натрия, растворенного в 20 мл воды. Образовавшееся масло затирают, осадок отфильтровывают. Выход 84 %, *t*<sub>пл</sub> 146—147 °С. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3080 (C=C); 1625 (C=C); 1605 (C=N); 1590 (C=C ар.); 1305, 1135 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 3,48—3,55 (1H, д. д.); 5,29—5,32 (1H, м.); 7,08—7,1 (1H, д. д.); 7,26—7,29 (2H, м.); 7,48—7,51 (2H, м.). Найдено, %: S 23,98; 24,20. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: S 24,08.

**4-Тио(2-бензимидазо)-3-метил-2-тиолен-1,1-диоксид (IIIб).** Раствор 3,61 г соединения IIб в 50 мл воды обрабатывают аналогично, как при синтезе соединения IIIa. Выход 84,5 %, *t*<sub>пл</sub> 155—156 °С. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3080 (C=C); 1635 (C=C); 1625 (C=N); 1580 (C=C ар.); 1295, 1150 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2,06 (3H, с.); 3,63—3,71 (1H, д. д.); 3,95—4,03 (1H, д. д.); 7,00 (1H, с.); 7,15—7,18 (2H, м.); 7,47—7,50 (2H, м.). Найдено, %: S 22,42; 22,72. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: S 22,87.

**Бензимидазо [1,2-*b*]цис-пергидроотиено [3,4-*d*]тиазол-8,8-диоксид (IV) и 3-тио(2-бензимидазо)-3-тиолен-1,1-диоксид (V).**

А. Суспензию 2,66 г (0,01 моль) соединения IIIa в растворе 0,1 г (0,001 моль) триэтиламина в 100 мл воды перемешивают при 20—25 °С 8 ч. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из азопропанола. Выход соединения IV — 69,5 %, *t*<sub>пл</sub> 196—198 °С. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1610 (C=N); 1315, 1120 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 3,63—4,04 (4H, м.); 5,26—5,34 (1H, м.); 5,50—5,57 (1H, м.); 7,14—7,17 (2H, м.); 7,46—7,49 (2H, м.). Найдено, %: S 24,15; 24,30; N 10,46; 10,66. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: S 24,08; N 10,52.

Из фильтрата на протяжении нескольких дней кристаллизуется соединение V. Отфильтровывают его, выход 21 %, *t*<sub>пл</sub> 158—160 °С. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3080 (C=C); 1600 (C=N); 1320, 1130 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 4,07 (2H, с.); 4,14 (2H, с.); 6,50 (1H, с.); 7,14—7,17 (2H, м.); 7,43—7,47 (1H, м.); 7,53—7,57 (1H, м.). Найдено, %: S 23,92; 24,25; N 10,31; 10,60. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: S 24,08; N 10,52.

Б. Суспензию 2,66 г (0,01 моль) соединения IIIa в растворе 0,84 г

(0,01 моль) гидрокарбоната натрия в 100 мл воды перемешивают при 20—25 °С 8 ч. Обрабатывают по методу А. Выход соединения IV — 69,2 % и соединения V — 22,2 %.

В. Суспензию 2,66 г (0,01 моль) соединения IIIa в растворе 0,1 г (0,001 моль) триэтиламина в 100 мл бензола перемешивают 72 ч при 20—25 °С. Добавляют 100 мл гексана и далее обрабатывают аналогично методу А. Выход соединения IV — 16,9 %, соединения V — 72,2 %.

**3-Тио(2-бензимидазо)-4-метил-3-тиолен-1,1-диоксид (VI).** Соединение IIIб (2,8 г, 0,01 моль) обрабатывают по вышеизложенным методам А—В. Во всех случаях был выделен один продукт VI. Выход 92—96 %,  $t_{пл}$  212—214 °С. ИК спектр ( $\nu$ ,  $см^{-1}$ ): 3060 (C=C); 2990 (CH<sub>3</sub>); 1630 (C=C); 1620 (C=N); 1590 (C=C ар.); 1325, 1145 (SO<sub>2</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2,02 (3H, с.); 2,49 (4H, с.); 7,15—7,17 (2H, м); 7,40—7,43 (1H, м.); 7,53—7,56 (1H, м.); Найдено, %: S 22,72; 22,42; N 10,07; 10,21. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: S 22,87; N 9,99.