

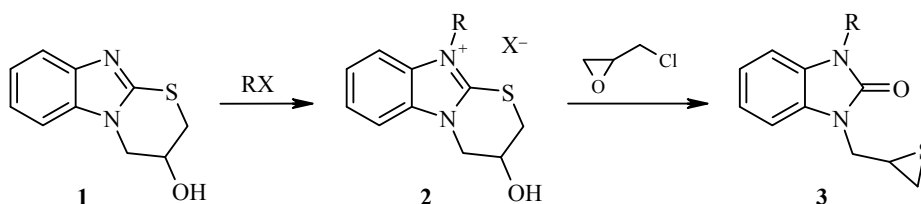
М. А. Орлов¹, И. В. Капитанов¹,
Н. И. Коротких^{1*}, О. П. Швайка¹

СИНТЕЗ И РЕЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ
2,3,9,10-ТЕТРАГИДРО-8*H*-[1,4]ДИОКСИНО[2,3-*f*]-
[1,3]ТИАЗИНО[3,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛИЯ

Получена серия солей [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия, модифицированных по бензольному кольцу конденсированным циклом 1,4-диоксана. Под действием эпихлоргидрина проведена их рециклизация в замещённые 3-(2,3-эпителипропил)бензимидазол-2-оны.

Ключевые слова: соли 2,3,9,10-тетрагидро-8*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия, 3-(2,3-эпителипропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-оны, тираны, рециклизация.

Предложенный в работе [1] способ получения 3-(2,3-эпителипропил)бензимидазол-2-онов **3** из конденсированных тиазиниевых солей **2** рециклизацией последних в избытке эпихлоргидрина позволил синтезировать серию производных, содержащих в положении 1 имидазолонового цикла заместители различной природы, а также оказался удобным для работы с малыми количествами веществ.



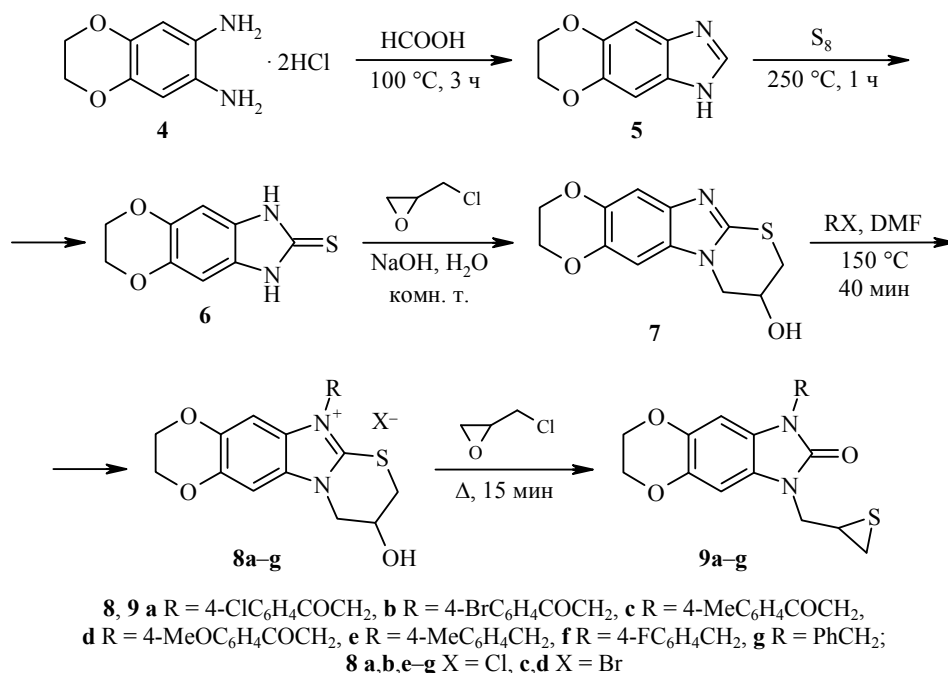
R = PhCOCH₂, 4-BrC₆H₄COCH₂, (пиперидин-1-ил)COCH₂, EtOCOCH₂,
(морфолин-4-ил)COCH₂, MeOCOCH₂

Поскольку соединения **2** и **3**, замещённые по бензольному кольцу, не были известны, представлял интерес синтез таких производных с целью поиска новых биологически активных структур, в частности противоопухолевых препаратов с тирановым циклом [2]. Отметим также, что для структуры **1**, которая является прекурсором в синтезе соединений **2** и **3**, в литературе приводятся лишь единичные примеры структурных аналогов [3–7], несмотря на неослабевающий интерес к соединениям, содержащим тирановый цикл [8–12].

В качестве заместителей в бензольном кольце нами были выбраны алкоксигруппы конденсированного цикла [1,4]бензодиоксана, введение которого в молекулу должно привести к производным конденсированной гетероциклической системы 2,3,9,10-тетрагидро-8*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазола **7**. На его основе предполагалось синтезировать соли **8a–g** и 3-(2,3-эпителипропил)имидазол-2-оны **9a–g**.

Синтез конденсированного тиазина **7** был осуществлён из дигидрохлорида 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин-6,7-диамина (**4**) по приведённой на следующей странице схеме. Соль **4** получена из 1,4-бензодиоксана согласно методу

работы [13]. Соединение **6** синтезировано ранее [14] реакцией диамина **4** с алкилксантогенатами, а также упоминается в работе [15], где указана его температура плавления (около 300 °С), однако способ получения и спектральные свойства не приводятся.



При алкилировании соединения **7** фенацил- и бензилгалогенидами в ДМФА с выходами 41–77% образовывались соли **8a–g**, нагревание которых в избытке эпихлоргидрина также, как и в случае солей **2** [1], приводило к рециклизации с образованием замещённых 3-(2,3-эпителипропил)бензимидазол-2-онов **9a–g** с выходами 75–88%.

В спектрах ЯМР ¹H промежуточных соединений **5**, **6** наблюдаются характерные сигналы метиленовых групп диоксанового фрагмента (4.21–4.23 м. д.), *мезо*-протона имидазола **5** (8.03 м. д.) и протонов NH имидазолтиона **6** (12.20 м. д.). В спектрах ЯМР ¹H солей **8a–g** фрагмент 1,4-бензодиоксана ОСН₂СН₂О проявляется в виде синглета при 4.32–4.33 м. д. Для тиранов **9a–g** он смещается в сильное поле (4.17–4.19 м. д.), что является закономерным следствием изменения заряда молекулы. Характеристичными [1, 16] для солей **8a–g** являются сигналы протонов группы ОН в области 6.05–6.26 м. д., сигналы тиазинового цикла (3.48–3.66 м. д. для группы СН₂С, 4.25–4.46 м. д. для группы NСН₂ и 4.64–4.74 м. д. для протона СНОН) и метиленовой группы заместителей (5.50–5.57 м. д. для бензильных и 6.10–6.19 м. д. для фенацильных производных). Для 2,3-эпителипропильного фрагмента соединений **9a–g** характерны мультиплет (2.46–2.54 м. д.) и дублет (2.57–2.59 м. д.) тиранового цикла, обусловленные геминальным и вицинальным расщеплениями протонов, а также два дублета дублетов протонов фрагмента NСН₂ (3.93–4.11 м. д.) и мультиплет протона СНС (3.19–3.29 м. д.).

Таким образом, нами разработан метод получения 6-замещённых солей [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия и 3-(2,3-эпителипропил)бензимидазол-2-онов, модифицированных по бензольному кольцу конденсированным фрагментом 1,4-диоксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II 400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ С, Н и галогенов выполнен методом сжигания в токе кислорода, анализ содержания азота – методом Дюма. Температуры плавления определены на столике Voetius РНМК 05 и не исправлены. ТСХ проведена на пластинах Merck Silica Gel 60 F₂₅₄ (элюент CHCl_3 – MeOH , 10:1), проявление УФ светом.

6,7-Дигидро-1*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол (5). К 20 г (84 ммоль) дигидрохлорида 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин-6,7-диамина (4) добавляют 20 мл 96% HCOOH . Полученную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 3 ч. После охлаждения добавляют 30% раствор аммиака до щелочной реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из CHCl_3 . Выход 10.3 г (70%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 193–194 °С. R_f 0.33. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.23 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 7.01 (2H, с, H Ar); 8.03 (1H, с, H Ar). Найдено, %: С 61.33; Н 4.60; N 15.92. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61.36; Н 4.58; N 15.90.

1,3,6,7-Тетрагидро-2*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-тион (6). Смесь 10.3 г (58.5 ммоль) соединения 5 и 1.9 г (58.5 ммоль) серы нагревают при 250 °С в течение 1 ч. После охлаждения добавляют раствор 4.0 г (100.0 ммоль) NaOH в 100 мл H_2O , перемешивают до растворения, добавляют 0.5 г активированного угля. Полученную смесь кипятят в течение 15 мин, фильтруют и подкисляют избытком AcOH . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, ацетоном, высушивают. Выход 10.1 г (83%). Бесцветный порошок. Т. пл. >350 °С. R_f 0.69. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.21 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.61 (2H, с, H Ar); 12.20 (2H, с, NH). Найдено, %: С 51.95; Н 3.90; N 13.41; S 15.37. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.91; Н 3.87; N 13.45; S 15.40.

2,3,9,10-Тетрагидро-8*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазол-9-ол (7). К раствору 2.0 г (50 ммоль) NaOH в 100 мл H_2O добавляют 10.4 г (50 ммоль) соединения 6, перемешивают при комнатной температуре до растворения и, не прекращая перемешивания, добавляют 3.91 мл (50 ммоль) эпихлоргидрина. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Перекристаллизовывают из 50 мл ДМФА. Выход 7.1 г (54%). Бесцветный порошок. Т. пл. 284–285 °С (с разл.). R_f 0.38. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.19 (1H, д, д, $^3J = 4.6$, $^2J = 12.2$) и 3.35 (1H, д, $^2J = 12.2$, CH_2S); 3.94 (1H, д, $^2J = 13.0$) и 4.12 (1H, д, $^2J = 13.0$, NCH_2); 4.27 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.40–4.46 (1H, м, SHOH); 5.79 (1H, с, OH); 6.94 (2H, с, H Ar). Найдено, %: С 54.57; Н 4.54; N 10.63; S 12.10. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 54.53; Н 4.58; N 10.60; S 12.13.

Синтез солей 9-гидрокси-2,3,9,10-тетрагидро-8*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия 8а–г (общая методика). Смешивают 264 мг (1.0 ммоль) соединения 7, 1.2 ммоль алкилирующего агента и 0.2 мл ДМФА. Смесь нагревают при 150 °С в течение 40 мин. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают 0.3 мл ДМФА, 1 мл Et_2O , высушивают. После перекристаллизации из ДМФА получают соли 8а–г в виде бесцветных порошков. Выходы 41–77%.

Хлорид 9-гидрокси-6-(4-хлорфенацил)-2,3,9,10-тетрагидро-8*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8а). Выход 52%. Т. пл. 244–245 °С (с разл.). R_f 0.06. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.51 (1H, д, д, $^3J = 5.0$, $^2J = 12.4$) и 3.66 (1H, д, $^2J = 12.4$, CH_2S); 4.32 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.33–4.36 (1H, м) и 4.46 (1H, д, $^3J = 2.8$, $^2J = 13.6$, NCH_2); 4.67–4.73 (1H, м, SHOH); 6.19 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}$); 6.21 (1H, д, $J = 3.4$, OH); 7.54 (1H, с, H Ar); 7.55 (1H, с, H Ar); 7.90 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.10 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Найдено, %: С 53.03; Н 3.97; Cl 15.59; N 6.21; S 7.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 52.99; Н 4.00; Cl 15.64; N 6.18; S 7.07.

Хлорид 6-(4-бромфенацил)-9-гидрокси-2,3,9,10-тетрагидро-8*H*-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8б). Выход 60%. Т. пл. 250–251 °С (с разл.).

R_f 0.07. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.50 (1H, д, д, $^3J = 5.0$, $^2J = 12.4$) и 3.65 (1H, д, $^2J = 12.4$, CH_2S); 4.32 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.34–4.37 (1H, м) и 4.46 (1H, д, д, $^3J = 2.6$, $^2J = 13.6$, NCH_2); 4.68–4.74 (1H, м, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OH}$); 6.18 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}$); 6.20 (1H, д, $J = 3.4$, OH); 7.54 (1H, с, H Ar); 7.55 (1H, с, H Ar); 7.89 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.08 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Найдено, %: C 48.30; H 3.62; Br 16.10; Cl 7.08; N 5.68; S 6.41. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48.26; H 3.64; Br 16.05; Cl 7.12; N 5.63; S 6.44.

Бромид 9-гидрокси-6-(4-метилфенацил)-2,3,9,10-тетрагидро-8H-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8с). Выход 52%. Т. пл. 242–243 °C (с разл.). R_f 0.09. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.45 (3H, с, CH_3); 3.48 (1H, д, д, $^3J = 5.1$, $^2J = 12.5$) и 3.64 (1H, д, $^2J = 12.5$, CH_2S); 4.33 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.34–4.37 (1H, м) и 4.44 (1H, д, д, $^3J = 2.7$, $^2J = 13.7$, NCH_2); 4.67–4.73 (1H, м, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OH}$); 6.05 (1H, д, $J = 3.4$, OH); 6.14 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}$); 7.47 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.53 (1H, с, H Ar); 7.55 (1H, с, H Ar); 8.04 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Найдено, %: C 52.80; H 4.45; Br 16.70; N 5.90; S 6.70. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 52.84; H 4.43; Br 16.74; N 5.87; S 6.72.

Бромид 9-гидрокси-6-(4-метоксифенацил)-2,3,9,10-тетрагидро-8H-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8d). Выход 41%. Т. пл. 235–236 °C (с разл.). R_f 0.09. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.48 (1H, д, д, $^3J = 4.8$, $^2J = 12.4$) и 3.65 (1H, д, $^2J = 12.4$, CH_2S); 3.89 (3H, с, OCH_3); 4.32 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.33–4.36 (1H, м) и 4.42 (1H, д, д, $^3J = 2.6$, $^2J = 13.6$, NCH_2); 4.66–4.71 (1H, м, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OH}$); 6.05 (1H, д, $J = 3.6$, OH); 6.10 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}$); 7.17 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.51 (1H, с, H Ar); 7.53 (1H, с, H Ar); 8.11 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar). Найдено, %: C 51.16; H 4.32; Br 16.24; N 5.70; S 6.47. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 51.12; H 4.29; Br 16.20; N 5.68; S 6.50.

Хлорид 9-гидрокси-6-(4-метилбензил)-2,3,9,10-тетрагидро-8H-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8е). Выход 75%. Т. пл. 230–231 °C. R_f 0.08. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.28 (3H, с, CH_3); 3.50 (1H, д, д, $^3J = 4.8$, $^2J = 12.4$) и 3.63 (1H, д, $^2J = 12.4$, CH_2S); 4.25 (1H, д, $^2J = 13.2$) и 4.38 (1H, д, д, $^3J = 2.8$, $^2J = 13.2$, NCH_2); 4.32 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.65–4.69 (1H, м, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OH}$); 5.50 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{Ar}$); 6.15 (1H, д, $J = 2.8$, OH); 7.20 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.25 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.51 (2H, с, H Ar). Найдено, %: C 59.38; H 5.20; Cl 8.81; N 6.89; S 7.96. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 59.33; H 5.23; Cl 8.76; N 6.92; S 7.92.

Хлорид 9-гидрокси-6-(4-фторбензил)-2,3,9,10-тетрагидро-8H-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8f). Выход 73%. Т. пл. 232–233 °C. R_f 0.07. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.51 (1H, д, д, $^3J = 5.2$, $^2J = 12.0$) и 3.63 (1H, д, $^2J = 12.0$, CH_2S); 4.26 (1H, д, д, $^3J = 1.2$, $^2J = 13.2$) и 4.39 (1H, д, д, $^3J = 3.2$, $^2J = 13.2$, NCH_2); 4.33 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.65–4.69 (1H, м, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OH}$); 5.56 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{Ar}$); 6.19 (1H, д, $J = 3.6$, OH); 7.21–7.29 (2H, м, H Ar); 7.40–7.48 (2H, м, H Ar); 7.52 (1H, с, H Ar); 7.54 (1H, с, H Ar). Найдено, %: C 55.85; H 4.40; N 6.89. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClFN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 55.81; H 4.44; N 6.85.

Хлорид 6-бензил-9-гидрокси-2,3,9,10-тетрагидро-8H-[1,4]диоксино[2,3-*f*][1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолия (8g). Выход 77%. Т. пл. 231–232 °C. R_f 0.08. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.53 (1H, д, д, $^3J = 5.2$, $^2J = 12.0$) и 3.65 (1H, д, $^2J = 12.0$, CH_2S); 4.28 (1H, д, $^2J = 13.2$) и 4.42 (1H, д, д, $^3J = 2.8$, $^2J = 13.2$, NCH_2); 4.32 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.64–4.68 (1H, м, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OH}$); 5.57 (2H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{Ph}$); 6.26 (1H, д, $J = 3.6$, OH); 7.36–7.39 (5H, м, H Ph); 7.52 (2H, с, H Ar). Найдено, %: C 58.33; H 4.94; Cl 9.11; N 7.13; S 8.22. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 58.38; H 4.90; Cl 9.07; N 7.17; S 8.20.

Синтез 1-замещённых 3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-онов 9а–g (общая методика). Соль **8а–g** кипятят в 20-кратном мольном избытке эпихлоргидрина в течение 15 мин. Смесь охлаждают, продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из эпихлоргидрина. В случае, если продукт растворим (соединения **9е–g**), эпихлоргидрин упаривают, остаток растворяют в CHCl_3 , фильтруют через слой силикагеля, хлороформ упаривают в вакууме, вещество перекристаллизовывают из Et_2O . Полученные производные тиранов представляют собой бесцветные порошки. Выходы 75–88%.

1-(4-Хлорфенацил)-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9a). Выход 80%. Т. пл. 205–206 °С. R_f 0.79. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.46–2.48 (1H, м) и 2.57 (1H, д, $^3J = 6.0$, CH_2S); 3.21–3.28 (1H, м, NCH_2CHS); 3.93 (1H, д, д, $^3J = 6.4$, $^2J = 14.8$) и 4.11 (1H, д, д, $^3J = 5.6$, $^2J = 14.8$, NCH_2CHS); 4.18 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.41 (2H, с, NCH_2CO); 6.78 (1H, с, H Ar); 6.93 (1H, с, H Ar); 7.81 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.02 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Найдено, %: C 57.60; H 4.07; Cl 8.55; N 6.70; S 7.72. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 57.62; H 4.11; Cl 8.50; N 6.72; S 7.69.

1-(4-Бромфенацил)-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9b). Выход 83%. Т. пл. 208–209 °С. R_f 0.78. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.46–2.49 (1H, м) и 2.58 (1H, д, $^3J = 6.0$, CH_2S); 3.21–3.29 (1H, м, NCH_2CHS); 3.95 (1H, д, д, $^3J = 6.4$, $^2J = 14.8$) и 4.10 (1H, д, д, $^3J = 5.6$, $^2J = 14.8$, NCH_2CHS); 4.19 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.42 (2H, с, NCH_2CO); 6.77 (1H, с, H Ar); 6.94 (1H, с, H Ar); 7.82 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.01 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Найдено, %: C 52.10; H 3.68; Br 17.36; N 6.10; S 6.91. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 52.07; H 3.71; Br 17.32; N 6.07; S 6.95.

1-(4-Метилфенацил)-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9c). Выход 83%. Т. пл. 198–199 °С. R_f 0.85. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.42 (3H, с, CH_3); 2.52–2.54 (1H, м) и 2.59 (1H, д, $^3J = 6.4$, CH_2S); 3.20–3.28 (1H, м, NCH_2CHS); 3.95 (1H, д, д, $^3J = 6.6$, $^2J = 14.8$) и 4.11 (1H, д, д, $^3J = 5.6$, $^2J = 14.8$, NCH_2CHS); 4.19 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.39 (2H, с, NCH_2CO); 6.74 (1H, с, H Ar); 6.93 (1H, с, H Ar); 7.40 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.98 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar). Найдено, %: C 63.60; H 5.06; N 7.11; S 8.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 63.62; H 5.08; N 7.07; S 8.09.

1-(4-Метоксифенацил)-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9d). Выход 88%. Т. пл. 214–215 °С. R_f 0.78. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.51–2.53 (1H, м) и 2.59 (1H, д, $^3J = 6.4$, CH_2S); 3.19–3.27 (1H, м, NCH_2CHS); 3.87 (3H, с, OCH_3); 3.94 (1H, д, д, $^3J = 6.8$, $^2J = 14.8$) и 4.10 (1H, д, д, $^3J = 5.6$, $^2J = 14.8$, NCH_2CHS); 4.19 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.36 (2H, с, NCH_2CO); 6.72 (1H, с, H Ar); 6.93 (1H, с, H Ar); 7.11 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 8.05 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar). Найдено, %: C 61.13; H 4.84; N 6.80; S 7.72. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 61.15; H 4.89; N 6.79; S 7.77.

1-(4-Метилбензил)-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9e). Выход 78%. Т. пл. 107–108 °С. R_f 0.84. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.25 (3H, с, CH_3); 2.49–2.53 (1H, м) и 2.57 (1H, д, $^3J = 6.0$, CH_2S); 3.20–3.26 (1H, м, NCH_2CHS); 3.95 (1H, д, д, $^3J = 6.4$, $^2J = 14.8$) и 4.10 (1H, д, д, $^3J = 5.6$, $^2J = 14.8$, NCH_2CHS); 4.17 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.92 (2H, с, NCH_2Ar); 6.62 (1H, с, H Ar); 6.90 (1H, с, H Ar); 7.12 (2H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.19 (2H, д, $J = 7.6$, H Ar). Найдено, %: C 65.16; H 5.51; N 7.62; S 8.67. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.20; H 5.47; N 7.60; S 8.70.

1-(4-Фторбензил)-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9f). Выход 75%. Т. пл. 143–144 °С. R_f 0.82. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.48–2.52 (1H, м) и 2.58 (1H, д, $^3J = 6.4$, CH_2S); 3.21–3.27 (1H, м, NCH_2CHS); 3.96 (1H, д, д, $^3J = 6.4$, $^2J = 14.8$) и 4.11 (1H, д, д, $^3J = 5.2$, $^2J = 14.8$, NCH_2CHS); 4.17 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.96 (2H, с, NCH_2Ar); 6.70 (1H, с, H Ar); 6.91 (1H, с, H Ar); 7.12–7.19 (2H, м, H Ar); 7.34–7.39 (2H, м, H Ar). Найдено, %: C 61.25; H 4.64; N 7.50. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 61.28; H 4.60; N 7.52.

1-Бензил-3-(2,3-эпитиопропил)-1,3,6,7-тетрагидро-2H-[1,4]диоксино[2,3-*f*]бензимидазол-2-он (9g). Выход 75%. Т. пл. 127–128 °С. R_f 0.84. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.49–2.52 (1H, м) и 2.58 (1H, д, $^3J = 6.4$, CH_2S); 3.22–3.28 (1H, м, NCH_2CHS); 3.95 (1H, д, д, $^3J = 6.8$, $^2J = 15.0$) и 4.10 (1H, д, д, $^3J = 5.4$, $^2J = 15.0$, NCH_2CHS); 4.17 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.98 (2H, с, NCH_2Ph); 6.65 (1H, с, H Ar); 6.91 (1H, с, H Ar); 7.25–7.35 (5H, м, H Ph). Найдено, %: C 64.36; H 5.08; N 7.94; S 9.08. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 64.39; H 5.12; N 7.90; S 9.05.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. А. Орлов, А. Ф. Асланов, Н. И. Коротких, *XTC*, 440 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 347 (2010).]
2. Н. И. Коротких, Г. А. Лосев, О. П. Швайка, в кн. *Азотистые гетероциклы и алкалоиды*, под ред. В. Г. Карцева и Г. А. Толстикова, Иридиум-Пресс, Москва, 2001, т. 1, с. 350.
3. О. К. Багрій, Г. Ф. Галенко, П. М. Кочергін, *Доп. АН УРСР, Сер. Б*, 801 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 43959w (1976).
4. K. Hideg, O. Hankovszky, E. Palosi, G. Hajos, L. Szporny, US Pat. Appl. 3932395.
5. П. М. Кочергин, А. К. Багрій, Д. В. Ковпак, Г. Ф. Галенко, А. с. СССР 390094; *РЖХим.*, 17, Н464П (1974).
6. А. Б. Брукштус, В. Н. Гаралене, Р.-Р. Сирвидите, В. К. Даукшас, *Хим.-фарм. журн.*, **26**, № 11–12, 50 (1992).
7. V. Garaliene, L. Labanauskas, A. Brukštus, *Arzneim. Forsch.*, **56**, 282 (2006).
8. B. Das, V. Saidi Reddy, M. Krishnaiah, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 8471 (2006).
9. A. Bellomo, D. Gonzalez, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3047 (2007).
10. E. Lukowska, J. Plenkiewicz, *Tetrahedron: Asymmetry*, **18**, 493 (2007).
11. А. А. Томашевский, В. В. Соколов, А. А. Потехин, *Журн. орган. химии*, 1812 (2010). [*Russ. J. Org. Chem.*, **46**, 1822 (2010).]
12. H.-M. Chen, P.-Y. Chen, C.-F. Wang, J.-C. Tsai, E.-C. Wang, *ARKIVOC*, viii, 157 (2012).
13. P. M. Heertjes, L. J. Revallier. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **69**, 262 (1950).
14. Z. Huang, G. Zhou, EP Pat. Appl. 2532665.
15. A. Krasso, H. Ramuz, CH Pat. Appl. 644116.
16. Н. И. Коротких, Г. Ф. Раенко, А. Ф. Асланов, О. П. Швайка, *XTC*, 706 (1994). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 621 (1994).]

¹ *Институт физико-органической химии и углекислоты*
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк 83114, Украина
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Поступило 13.12.2013