

Посвящается юбилею академика РАН  
В. Н. Чарушина

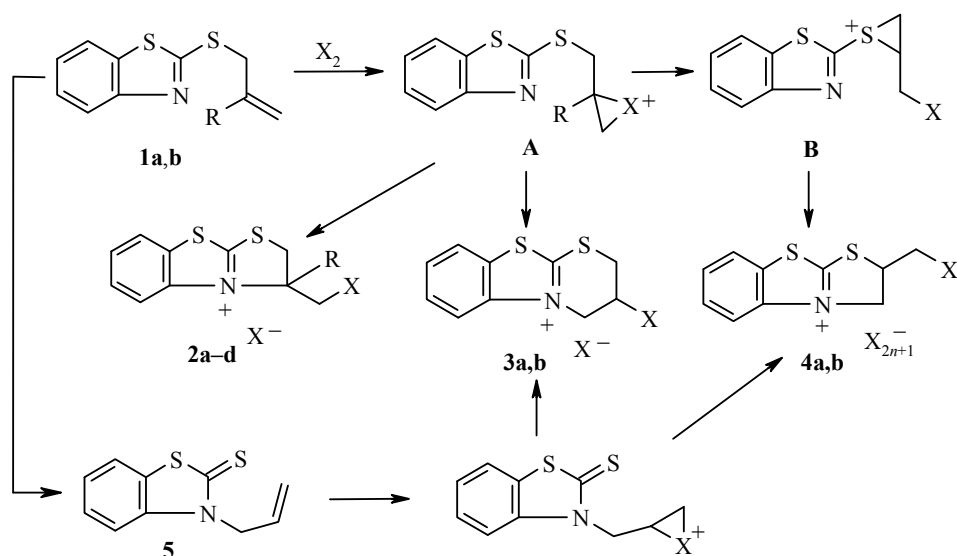
Д. Г. Ким\*, Н. М. Судолова, П. А. Слепухин<sup>а</sup>

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИИ  
S- И N-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БЕНЗОТИАЗОЛТИОНА

Найдено, что 3-аллил-2-бензотиазолтион реагирует с иодом региоспецифично с аннелированием пятичленного цикла, а с бромом – с образованием смеси пяти- и шестичленных циклов. 2-Аллилтиобензотиазол реагирует с галогенами с аннелированием пяти- и шестичленных циклов, а 2-(2-метил-2-пропенил)тиобензотиазол – пятичленного цикла.

**Ключевые слова:** галогениды 2- и 3-галогенметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]-бензотиазолия, 3-галоген-3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия, галогенциклизация, РСА.

В литературе имеются противоречивые данные о бромциклизации 2-аллилтиобензотиазола (**1a**). Так, по данным работы [1], образуется бромид 3-бромметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**2a**), по данным [2] – бромид 3-бром-3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазино[2,3-*b*]-[1,3]бензотиазолия (**3a**), а по данным [3] – смесь соединения **2a** и бромида 2-бромметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**4a**).



**1a, 2a,b** R = H, **1b, 2c,d** R = Me; **2a,c, 3a, 4a** X = Br, **2b,d, 3b, 4b** X = I; **4a** n = 0, **b** n = 1

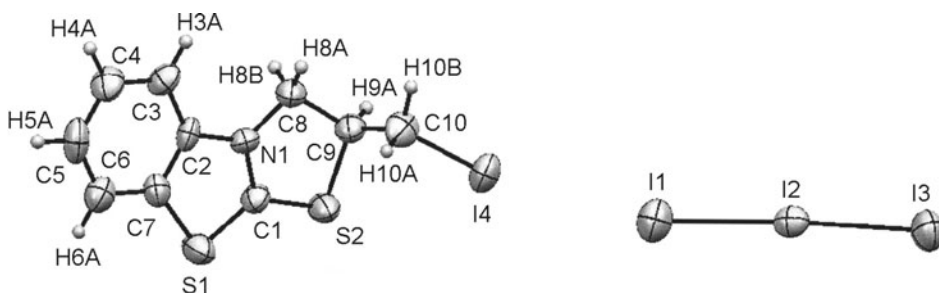
Следует отметить, что спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **2a**, полученный в работе [1], не соответствует структуре. Так, в спектре отсутствует мультиплет в области 6 м. д., характерный для протона Н-3 в близких по структуре соединениях (галогениды 3-галогенметил-2,3-дигидротиазоло-[3,2-*a*]пиридиния) [4–6]. Структура соединения **3a** подтверждается данными ЯМР  $^1\text{H}$  и встречным синтезом, но выход его составляет 52% [2], что свидетельствует об образовании и других продуктов реакции.

С целью подробнее исследовать направление реакции галогенциклизации, в настоящей работе мы изучили взаимодействие брома и иода с соединением **1a**, 2-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)тиобензотиазолом (**1b**) и 3-аллилбензотиазол-2(3H)-тионом (**5**).

Иодциклизация соединения **5** протекает региоспецифично, при этом образуется единственный продукт реакции, трийодид 2-иодметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**4b**), структура которого была установлена методами РСА и ЯМР  $^1\text{H}$ . По данным РСА (рисунок), соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Отклонение атомов бензотиазольного цикла от среднеквадратичной плоскости меньше 0.02 Å. Дигидротиазольный цикл катиона находится в конформации *псевдоконверта*, при этом атомы С(8), С(1), N(1) и S(2) (рисунок) лежат практически в одной плоскости (отклонение меньше 0.02 Å), атом С(9) отстоит от плоскости на 0.354 Å. Атом S(2) вовлечён в систему  $\pi$ -сопряжения, что проявляется в превышающей 0.14 Å разности формально одинарных длин связей С(1)–S(2) и S(2)–С(9) (табл. 1) и в выравнивании длин связей С(1)–S(1), С(1)–S(2) и S(1)–С(7). Длины связей I–I аниона  $\text{I}_3^-$  практически полностью выровнены, валентный угол близок к 180°. Молекулярная кристаллическая упаковка характеризуется наличием укороченного контакта I(4)⋯I(1) (3.845(1) Å).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **4b** имеются сигналы протонов группы  $\text{CH}_2\text{I}$  при 3.83,  $=\text{NCH}_2$  при 4.93 и  $\text{SCH}$  при 5.05 м. д.

При взаимодействии соединения **5** с бромом, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ , образуется смесь двух соединений с соотношением 13:1. Основным продуктом реакции является бромид 2-бромметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**4a**), спектр ЯМР  $^1\text{H}$  которого близок спектру соединения **4b**. Вторым соединением, по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , является бромид **3a**.



Общий вид молекулы соединения **4b**, по данным РСА

Т а б л и ц а 1

Избранные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) соединения **4b**, по данным РСА

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
I(1)–I(2)	2.942(8)	I(1)–I(2)–I(3)	176.3(2)
I(2)–I(3)	2.944(8)	C(1)–S(2)–C(9)	91.7(3)
S(1)–C(7)	1.750(6)	C(1)–S(1)–C(7)	90.6(3)
S(1)–C(1)	1.688(6)	S(1)–C(1)–S(2)	131.6(4)
C(1)–S(2)	1.728(6)	C(2)–N(1)–C(8)	129.9(5)
S(2)–C(9)	1.869(6)	C(1)–N(1)–C(2)	114.3(5)
N(1)–C(1)	1.351(6)	C(9)–C(10)–I(4)	113.2(4)
N(1)–C(2)	1.408(7)	N(1)–C(1)–S(1)	113.2(4)
N(1)–C(8)	1.484(7)	N(1)–C(1)–S(2)	115.2(4)
I(4)–C(10)	2.136(6)	C(1)–N(1)–C(8)	115.7(5)

Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a**, **4a** и **4b** позволило нам установить структуры продуктов галогенциклизации соединения **1a**. При взаимодействии соединения **1a** с иодом в спирте образуется смесь иодида 3-иодметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**2b**) и иодида 3-иод-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**3b**) в соотношении 6:1. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **2b** имеется мультиплет при 5.86 м. д., характеризующий сигнал протона Н-3. Ранее [3] предполагалось, что при иодциклизации соединения **1a** образуются соединения **2b** и **4b**.

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **1a,b**, **2a-d**, **3a,b**, **4a,b**, **5**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
<b>1a</b>	7.90–7.30 (4H, м, H Ar); 6.02 (1H, м, =CH); 5.39 (1H, м, =CH <sub>2</sub> ); 5.21 (1H, м, =CH <sub>2</sub> ); 3.99 (2H, м, SCH <sub>2</sub> )
<b>1b</b>	7.90–7.21 (4H, м, H Ar); 5.12 (1H, м, =CH <sub>2</sub> ); 4.96 (1H, м, =CH <sub>2</sub> ); 4.02 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ); 1.89 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>2a</b>	7.80–7.00 (4H, м, H Ar); 5.75 (1H, м, H-3); 4.50 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br); 3.80 (2H, м, SCH <sub>2</sub> )
<b>2b</b>	8.35–7.70 (4H, м, H Ar); 5.86 (1H, м, H-3); 4.54 (1H, д. д, $J = 9.9, J = 12.2$ , CH <sub>2</sub> I); 3.97 (2H, м, SCH <sub>2</sub> ); 3.81(1H, д. д, $J = 2.4, J = 11.7$ , CH <sub>2</sub> I)
<b>2c</b>	8.40–7.70 (4H, м, H Ar); 4.65 (1H, м, CH <sub>2</sub> Br); 4.32 (1H, м, CH <sub>2</sub> Br); 4.17 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ); 2.12 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>2d</b>	8.35–7.65 (4H, м, H Ar); 4.65 (1H, м, CH <sub>2</sub> Br); 4.37 (1H, д, $J = 11.7$ , SCH <sub>2</sub> ); 4.32 (1H, м, CH <sub>2</sub> Br); 4.13 (1H, д, $J = 11.8$ , SCH <sub>2</sub> ); 2.15 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>3a</b>	8.40–7.80 (4H, м, H Ar); 5.42 (1H, м, CHBr); 5.00 (2H, м, NCH <sub>2</sub> ); 4.05 (2H, м, SCH <sub>2</sub> )
<b>3b</b>	8.40–7.75 (4H, м, H Ar); 5.17 (1H, д. д, $J = 3.9, J = 13.8$ , NCH <sub>2</sub> ); 5.07 (1H, м, CHI); 4.89 (1H, д. д, $J = 8.5, J = 13.8$ , NCH <sub>2</sub> ); 3.93–4.10 (2H, м, SCH <sub>2</sub> )
<b>4a</b>	8.35–7.65 (4H, м, H Ar); 5.15 (1H, м, SCH); 5.05 (2H, м, NCH <sub>2</sub> ); 4.10 (2H, м, CH <sub>2</sub> Br)
<b>4b</b>	8.30–7.65 (4H, м, H Ar); 5.05 (1H, м, SCH); 4.93 (1H, м, NCH <sub>2</sub> ); 3.83 (2H, м, CH <sub>2</sub> I)
<b>5</b>	7.80–7.35 (4H, м, H Ar); 5.90 (1H, м, =CH); 5.22 (1H, м, =CH <sub>2</sub> ); 5.10 (2H, м, NCH <sub>2</sub> ); 5.08 (1H, м, =CH <sub>2</sub> )

При бромировании соединения **1a** в CCl<sub>4</sub> сразу выпадает осадок, который представляет собой смесь бромидов **2a** и **4a**. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имеется мультиплет при 5.75 м. д. протона Н-3 соединения **2a**. Затем из

реакционного раствора выпадает смесь бромидов **3a** и **4a** в соотношении 7.5:1. Данные спектра ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3a**, полученные нами и в работе [3], совпадают. На наш взгляд, соединения **2a** и **3a** образуются из бромониевого иона **A**, а соединение **4a** – из тирираниевого иона **B**.

Соединение **1b**, в котором имеется электронодонорная метильная группа при  $\beta$ -атоме углерода аллильного фрагмента, реагирует с бромом и иодом с аннелированием пятичленного цикла и образованием бромида 3-бромметил-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**2c**) и иодида 3-иодметил-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**2d**) соответственно. Согласно работе [7], если две метильные группы находятся при  $\gamma$ -атоме углерода, то галогенциклизация протекает с аннелированием шестичленного цикла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в растворе  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт TMS.

2-Аллилтиобензотиазол (**1a**) получен по методу [10], 3-аллилбензотиазол-2-тион (**5**) – по методу [11].

**Рентгеноструктурный анализ соединения 4b**, полученного кристаллизацией из спирта, проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, 295(2) К,  $\omega/2\theta$ -сканирование). Для анализа использован обломок коричневого призматического кристалла размером 0.147  $\times$  0.093  $\times$  0.025 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа  $P2_1/c$ , параметры элементарной ячейки  $a = 14.955(2)$ ,  $b = 7.6846(11)$ ,  $c = 15.426(2)$ ,  $\beta = 96.999(11)^\circ$ ,  $V = 1759.6(4) \text{ \AA}^3$ , для брутто-формулы  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{I}_4\text{NS}_2$   $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 2.699 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 7.303 \text{ мм}^{-1}$ . В интервале углов  $2.74 < \theta < 28.41^\circ$  собрано 9313 отражений, из них независимых 4347 ( $R_{\text{int}} = 0.0402$ ), в том числе 2821 с  $I > 2\sigma(I)$ , комплектность для  $\theta = 28.41^\circ$  (98.3%). Поправка на поглощение введена аналитически [8] по модели многогранного кристалла. Структура решена и уточнена с использованием пакета программ SHELX [9]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездника" с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения структуры:  $R_1 = 0.0339$ ,  $wR_2 = 0.0544$  (по отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0943$ ,  $wR_2 = 0.0564$  (по всем отражениям при  $S = 0.993$ ). Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности  $\Delta\rho = 1.249$  и  $-0.901 \text{ е/\AA}^3$ . Результаты PCA в виде cif-файла зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных (депонент CCDC 819767). Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), или предоставлены по запросу авторами.

**2-(2-Метилпроп-2-ен-1-ил)тиобензотиазол (1b)**. К раствору 0.23 г (10 ммоль) натрия в 15 мл 2-пропанола добавляют 1.67 г (10 ммоль) 2-бензотиазолтиона и 0.96 мл (10 ммоль) 2-метил-3-хлорпропена. Смесь кипятят 3 ч. После охлаждения фильтруют, испаряют этанол, остаток обрабатывают эфиром и получают соединение **1b** в виде жёлтого масла. Выход 1.75 г (79%). Найдено, %: С 59.35;

H 4.91; N 6.48; S 28.10. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 59.69; H 5.01; N 6.33; S 28.97.

Смесь бромидов **3-бромметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (2a)**, **3-бром-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (3a)** и **2-бромметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (4a)** получают по методу [3].

Смесь бромидов **2-бромметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (4a)** и **3-бром-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (3a)**. К раствору 0.21 г (1 ммоль) соединения **5** в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют по каплям и при охлаждении льдом раствор 0.1 мл (2 ммоль) Br<sub>2</sub> в 3 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Через 24 ч CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> испаряют, остаток обрабатывают ацетоном и отфильтровывают. Выход 0.24 г (66%).

Бромид **3-бромметил-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (2c)**. К раствору 0.22 г (1 ммоль) соединения **1b** в 2 мл CHCl<sub>3</sub> добавляют по каплям и при охлаждении льдом раствор 0.1 мл (2 ммоль) Br<sub>2</sub> в 3 мл CHCl<sub>3</sub>. Через 24 ч CHCl<sub>3</sub> испаряют, остаток обрабатывают ацетоном и отфильтровывают осадок желтого цвета. Выход 0.23 г (60%), т. пл. 152–155 °С. Найдено, %: Br 42.52; S 16.79. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено, %: Br 41.93; S 16.83.

Триодид **2-иодметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (4b)**. К раствору 0.022 г (0.1 ммоль) соединения **5** в 2 мл спирта добавляют 0.06 г (0.2 ммоль) иода в 3 мл спирта. Через 24 ч отфильтровывают кристаллы коричневого цвета 0.30 г (65%), т. пл. 150 °С. Найдено, %: I 71.25; S 8.84. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>I<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено, %: I 71.00; S 8.97.

**Получение соединений 2b,d, 3b** (общая методика). К раствору 1 ммоль соединений **1a,b** в 3 мл спирта добавляют раствор 0.5 г (2 ммоль) иода в 5 мл спирта. Через 48 ч раствор декантируют, осадок растворяют в 3 мл ацетона и приливают к нему раствор 0.37 г (2 ммоль) NaI·2H<sub>2</sub>O в 3 мл ацетона. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывают.

Смесь иодидов **3-иодметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (2b)** и **3-иод-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (3b)**. Выход 0.30 г (65%).

Иодид **3-иодметил-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (2d)**. Выход 0.28 г (59%), т. пл. 74–76 °С. Найдено, %: I 53.68; S 13.44. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>I<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено, %: I 53.42; S 13.50.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Коцевар, В. Становник, М. Тислер, *Croat. Chem. Acta*, **45**, 457 (1973).
2. Н. И. Коротких, А. Ф. Асланов, О. П. Швайка, *XTC*, 855 (1990). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **26**, 716 (1990)].
3. Д. Г. Ким, *XTC*, 556 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 505 (1998)].
4. К. Undheim, К. R. Reistad, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2949 (1970).
5. А. М. Шестопалов, М. А. Родиновская, Ю. А. Шаранин, В. П. Литвинов, *XTC*, 256 (1990). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **26**, 221 (1990)].
6. Д. Г. Ким, *XTC*, 334 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 290 (1999)].
7. Д. Г. Ким, Н. М. Судолова, П. А. Слепухин, В. Н. Чарушин, *XTC*, 1744 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 1420 (2010)].
8. R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr.*, **A51**, 887 (1995).
9. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
10. В. Л. Лапенко, Л. П. Павлов, Г. В. Шаталов, *Практикум по синтезу*

*полимеризационных мономеров и высокомолекулярных соединений*, Изд-во Воронеж. ун-та, Воронеж, 1983, с. 105.

11. T. Takahashi, K. Aritsune, H. Jun-ichi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 163 (1979).

*Южно-Уральский государственный университет,  
пр. им. В. И. Ленина, 76, Челябинск 454080,  
Россия  
e-mail: kim\_dg48@mail.ru*

*Поступило 31.03.2011*

<sup>a</sup>*Институт органического синтеза  
им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. Ковалевской/Академическая, 22/20,  
Екатеринбург 620041, Россия  
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru*

---