

УДК 547.78; 546.223.1'131

## ПРИСОЕДИНЕНИЕ $SCl_2$ , $S_2Cl_2$ И $KICl_2$ К АЛЛИЛЬНЫМ СУЛЬФИДАМ – ПУТЬ К СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ

А. В. Анисимов, П.А. Рамазанова\*, М.В. Вагабов\*, С.Е. Сосонюк, А.В. Тараканова, Н.В. Зык

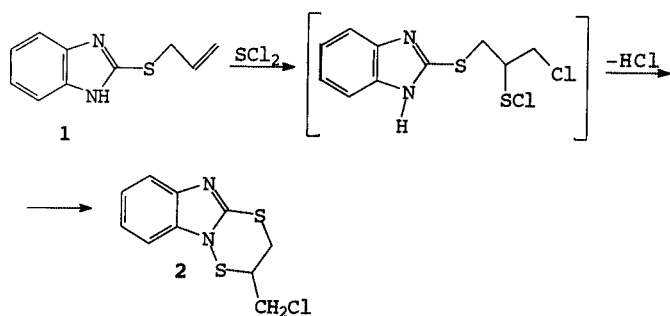
(кафедра химии нефти и органического катализа, кафедра органической химии)

Изучено присоединение монохлорида серы  $S_2Cl_2$ , дихлорида серы  $SCl_2$  и дихлорида (I) калия  $KICl_2$  к 2-аллилтиобензимидазолу, 2-аллилтиобензоксазолу и 2-аллил-тиобензтиазолу. В случае 2-аллилтиобензимидазола синтезированы новые S,N-гетероциклы.

Реакции различных ненасыщенных соединений с  $SCl_2$  представляют интерес как удобные методы синтеза дихлорсульфидов и серосодержащих гетероциклических соединений [1–3]. Присоединение дихлорида серы  $SCl_2$  к циклогексену и последующая реакция полученных дихлорсульфидов с дитиолами приводит к 12- и 15-членным тиакраун-эфирам [4]. Другим подходом к серосодержащим гетероциклам может быть реакция  $SCl_2$  с тиофенолом и аллилбромидом в присутствии BuLi с промежуточным образованием триметилстаннил-производного и приводящая к 2-винил-1,3-бензодитиолу [5]. В этой работе мы описываем присоединение  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ , и  $KICl_2$  к 2-аллилтиобензимидазолу как один из потенциальных синтетических подходов к новым S,N-гетероциклам.

2-Аллилтиобензимидазол (1) реагирует с дихлоридом серы в растворе дихлорметана с образованием нового гетероциклического соединения – 2-хлорметил-2,3-дигидро-[1,4,2]дитиазино[2,3-а]бензимидазола (2) с выходом 63% (схема 1).

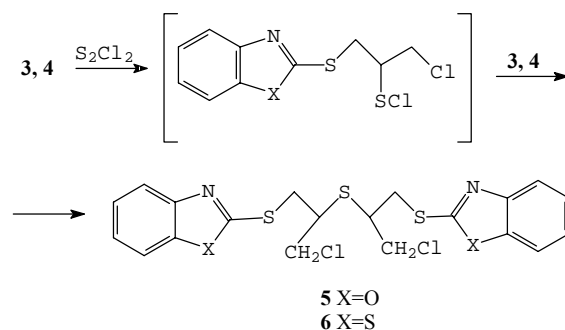
Схема 1



Доказательством образования гетероциклической структуры является отсутствие сигнала Н-атома NH-группы в ЯМР  $^1H$  спектре полученного соединения. Химический сдвиг этого протона в спектре ЯМР  $^1H$  исходного сульфида проявляется при 10.3 м.д. как широкий синглет.

При взаимодействии 2-аллилтиобензоксазола (3) и 2-аллилтиобензтиазола (4) с  $SCl_2$  в тех же условиях при соотношении  $SCl_2$ : аллилсульфид = 1:1 были получены

Схема 2



соответствующие трис-дихлорсульфиды 5 и 6 линейной структуры с выходом 53% и 30% (схема 2).

Такой результат реакции обусловлен отсутствием Н-атома в гетероциклическом кольце в исходных сульфидах 3 и 4, что исключает циклизацию промежуточно образующегося сульфенилхлорида. В этом случае реакция протекает как межмолекулярное присоединение промежуточного нестабильного сульфенилхлорида к исходному сульфиду.

Монохлорид серы  $S_2Cl_2$  менее известен, чем дихлорид серы, как реагент для электрофильного присоединения к ненасыщенным соединениям с конечным образованием гетероциклических соединений [6, 7]. При реакции 2-аллилтиобензимидазола с  $S_2Cl_2$  было получено только одно соединение с 30%-м выходом. Данные ЯМР и масс-спектров, а также наличие в молекуле исходного 2-аллилтиобензимидазола Н-атома, способного к отщеплению в ходе циклизации, дает возможность предположить, что результатом этой реакции является 3-хлорметил-3,4-дигидро-[1,2,5,3]тритиазепино[3,4-а]бензимидазол (7) с дисульфидной связью в семичленном кольце (схема 3).

В результате реакции 2-аллилтиобензоксазола (3) и 2-аллилтиобензтиазола (4) с монохлоридом серы в обоих случаях были получены соответствующие трис-дихлордисульфиды (8, 9) линейной структуры (схема 4).

Образование трис-дихлорсульфидов 8 и 9, а не соединений циклического строения, как в случае 2-аллилтиобензи-

\* Дагестанский государственный технический университет.

Схема 3

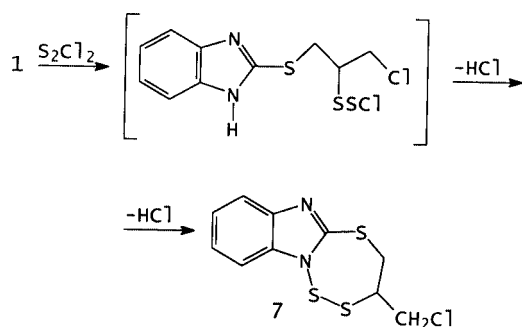
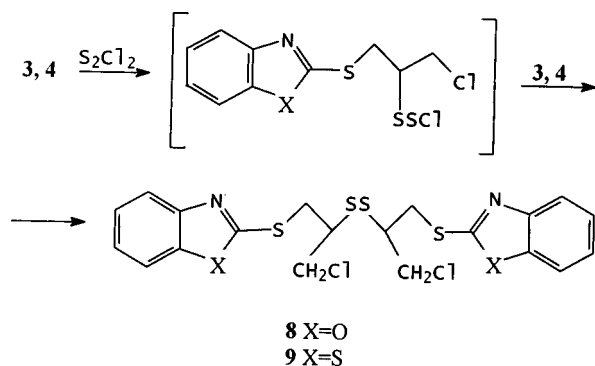


Схема 4



мидазола, связано с отсутствием в соединениях **3** и **4** H-атома, способного к элиминированию в ходе реакции циклизации.

Дихлориодат (I) калия, который можно рассматривать как один из наиболее подходящих электрофильных реагентов для AdE-иодхлорирования [8], также использован нами для синтеза новых гетероциклических соединений. В результате реакции  $KICl_2$  с 2-аллилтиобензимидазолом (**1**), которая проводилась при  $0^\circ$  в смеси метанола и трихлорметана, была получена смесь двух изомерных гетероциклических соединений **10** и **11** в отношении 4:1 с общим выходом 75%. Их появление может быть объяснено как результат начального присоединения  $KICl_2$  к исходному сульфиду **1** с образованием в качестве интермедиата иодониевого иона. Последующее элиминирование HCl приводит к образова-

нию двух гетероциклических соединений, которые могут рассматриваться как продукты начального Марковниковского и анти-Марковниковского присоединения  $S_2Cl_2$  к двойной связи аллильной группы (схема 5).

Реакция 2-аллилтиобензоксазола (**3**) с  $KICl_2$  в сухом хлористом метиле протекает региоспецифично, был получен только один продукт иодхлорирования аллильной двойной связи **12** (выход 90%). По сравнению с оксазолом **3** присоединение  $KICl_2$  к 2-аллилтиобензтиазолу (**4**) приводит к смеси двух нециклических соединений **13** и **14** (общий выход 83%) в отношении 4:1, что можно считать результатом Марковниковского и анти-Марковниковского присоединения к аллильной двойной связи (схема 6).

Причиной такого различия в поведении сульфидов **3** и **4** может быть присутствие в их пятичленных гетероциклах разных гетероатомов – кислорода и серы, что приводит к различной поляризации двойной связи в аллильной группе.

Таким образом, присоединение  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$  и  $KICl_2$  к 2-аллилтиобензимидазолу может рассматриваться как перспективный путь получения S,N-содержащих гетероциклических соединений.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  регистрировались на спектрометре VXR-400 рабочей частотой 400 МГц; использовали 25%-е растворы образцов в  $DMSO-d_6$  и дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан. Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на приборе "Finnigan MAT 112s" в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ и "Varian 3700 gas chromatograph" со стеклянной капиллярной колонкой с неподвижной фазой SE-30,  $l = 50$  м,  $d = 0,25$  мм, в режиме программирования температуры от 100 до  $210^\circ$ , газ-носитель – гелий.

2-Аллилтиобензимидазол, 2-аллилтиобензоксазол и 2-аллилтиобензтиазол синтезировали согласно [9], использовали продажный дихлорид серы  $SCl_2$  от фирмы "Merck".

Монохлорид серы  $S_2Cl_2$ : Газообразный хлор пропускали в подогреваемую колбу, в которую поместили 70 г кристаллической серы, в течение 18 ч. После перегонки продукта реакции получен чистый  $S_2Cl_2$ , выход 92%,  $T_{кип} = 137-138^\circ$ .

Схема 5

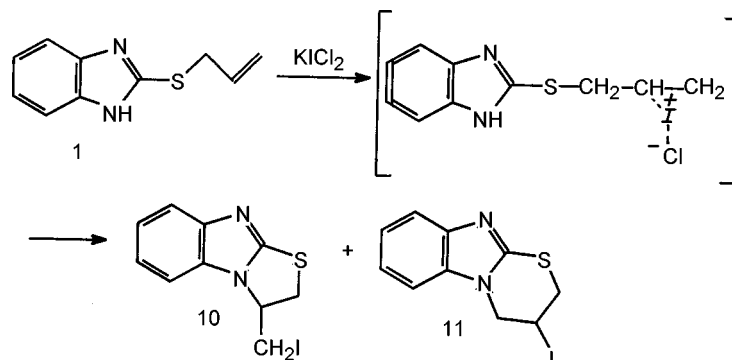
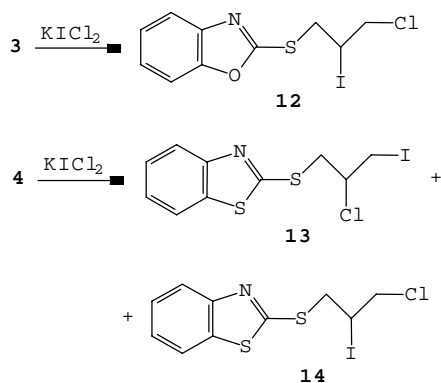


Схема 6



2-Хлорметил-2,3-дигидро[1,4,2]дитиазино[2,3-а]бензимидазол (2). Раствор 1 (10 ммоль) в 60 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  охлаждали до  $-40^\circ$ , при интенсивном перемешивании в атмосфере азота в течение 1 ч прибавляли раствор свежеперегнанного  $\text{SCl}_2$  (1,02 г, 10 ммоль) в 10 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток очищали методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле (50 г, в качестве элюента использовали бензол–ацетонитрил–ацетон, 2:1:2). Выход 63% (1,2 г), т.пл.  $176\text{--}178^\circ$ . ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.82 (м,  $\text{SCH}_2$ ), 4.12 (м, SCH), 4.56 (м,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 7.31–7.69 (м, 4 Н, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 35.46 ( $\text{SCH}_2$ ), 36.21 (SCH), 46.23 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 113.39, 124.90, 133.64 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_9$ ), 149.31 ( $\text{C}_2$ ). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 256 [ $\text{M}^+$ ] (1), 222 (13), 189(44), 175 (90), 150 (100), 134 (11), 117 (52), 106 (17), 90 (22), 64(56). Найдено, %: С 46.80, Н 3.41, Cl 13.90, N 10.93.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 46.79, Н 3.50, Cl 13.81, N 10.91.

Бис[1-хлорметил-2-(бензоксазолил-2-тио)этил]сульфид (5). К раствору 3 (10 ммоль) в 60 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при интенсивном перемешивании и охлаждении до  $-40^\circ$  добавляли раствор  $\text{SCl}_2$  (1,02 г, 10 ммоль) в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 1 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток пропускали через слой силикагеля (40 г, в качестве элюента использовали бензол–эфир–ацетонитрил, 2:1:1). Выход 53%,  $T_{\text{пл}} = 128\text{--}130^\circ$ . ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3.78$  (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2$ ), 3.97 (м, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.18 (м, 1 Н, SCH), 7.31–7.94 (м, 8 Н, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.36$  ( $\text{SCH}_2$ ), 47.04 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 53.02 (SCH), 109.81, 118.31, 124.33, 134.03 ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_9$ ), 141.33 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_4$ ), 151.81 ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_5$ ), 163.83 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2$ ). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 84 [ $\text{M}^+$ ] (2), 258(18), 222(96), 190(41), 159(13), 151(100), 122(73), 103(11), 79(25), 64(12), 41(55). Найдено, %: С 49.48, Н 3.70, Cl 14.62, N 5.75.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 49.50, Н 3.71, Cl 14.61, N 5.78.

Бис[1-хлорметил-2-(бензтиазолил-2-тио)этил]сульфид (6). Раствор 4 (10 ммоль) в 60 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  охлаждали до  $-40^\circ$ , при интенсивном перемешивании в атмосфере азота в течение 1 ч прибавляли раствор свежеперегнанного  $\text{SCl}_2$  (1,02 г, 10 ммоль) в 10 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (40 г, в качестве элюента использовали бензол–ацетон, 10:1). Выход 30% (0,62 г),  $T_{\text{пл}} = 155\text{--}157^\circ$ . ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.67 (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2$ ), 3.89 (м, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.01 (м, 1 Н, SCH), 7.33–7.99 (м, 8 Н, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 35.67 ( $\text{SCH}_2$ ), 41.47 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 56.04 (SCH), 115.57 ( $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_9$ ), 126.46 ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_8$ ), 126.84 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_7$ ), 128.75 ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_6$ ), 134.27 ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_5$ ), 136.48 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_4$ ), 152.77 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2$ ). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 239(100), 224(9), 206(32), 167(32), 148(57), 121(17), 108(13), 76(20), 69(17), 45(21). Найдено, %: С 46.50, Н 3.49, Cl 13.50, N 5.40.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_5$ . Вычислено, %: С 46.42, Н 3.48, Cl 13.70, N 5.41.

3-Хлорметил-3,3-дигидро[1,2,5,3]трипиазепино[3,4-а]бензимидазол (7). Раствор 1 (10 ммоль) в 60 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  охлаждали до  $-40^\circ$ , при интенсивном перемешивании в атмосфере азота в течение 1 ч прибавляли раствор свежеперегнанного  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (1,35 г, 10 ммоль) в 10 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток очищали методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле (40 г, в качестве элюента использовали бензол–ацетонитрил–ацетон, 4:1:2). Выход 30% (0,57 г), т.пл.  $160\text{--}162^\circ$ . ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.68 (м, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.93 (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2$ ), 4.12 (м, 1 Н, SCH), 7.22–7.33 (м, 4 Н, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 36.01 ( $\text{SCH}_2$ ), 37.29 (SCH), 46.39 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 113.23 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ), 124.84 ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_9$ ), 133,17 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ), 149.21 ( $\text{C}_2$ ). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 254(1), 222(24), 190(40), 175(100), 150(96), 134(16), 117(41), 106(17), 90(19), 75(12), 64(10), 45(14). Найдено, %: С 41.47, Н 3.18, Cl 12.40, N 9.76.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 41.59, Н 3.12, Cl 12.28, N 9.70.

Бис[1-хлорметил-2-(бензоксазолил-2-тио)этил]дисульфид (8). К раствору 3 (10 ммоль) в 60 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при интенсивном перемешивании и охлаждении до  $-40^\circ$  добавляли раствор  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (1,35 г, 10 ммоль) в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение часа. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и отфильтровывали. Преципитат промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 10$  мл). Выход дисульфида 8 27 % (0,52 г), т.пл.  $175\text{--}177^\circ$ . ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.88 (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2$ ), 4.28 (м, 1 Н, SCH), 3.97 (м, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 7.31–7.94 (м, 8 Н, Ar). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 484 (2), 445(1), 298(9), 258(21), 222(20), 190(60), 176(12), 151(57), 122(21), 77(53), 64 (38). Найдено, %: С 46.48, Н 3.49, Cl 13.82, N 5.43.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ . Вычислено, %: С 46.43, Н 3.48, Cl 13.70, N 5.41.

Бис[1-хлорметил-2-(бензтиазолил-2-тио)этил]дисульфид (9). Раствор 4 (10 ммоль) в 60 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  охлаждали до  $-40^\circ$ , при интенсивном перемешивании в атмосфере азота в течении 1 ч прибавляли раствор свежеперегнанного  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (1.35 г, 10 ммоль) в 10 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (40 г, элюент–бензол–ацетон, 10:1). Выход 38% (0,78 г),  $T_{\text{пл}} = 214\text{--}215^\circ$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.79 (м, 1 H, SCH), 3.88 (м, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 3.98 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.31–7.94 (м, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр (CDCl<sub>3</sub>): 35.55 (SCH), 41.92 (SCH<sub>2</sub>), 63.12 (CH<sub>2</sub>Cl), 125.15 (C<sub>9</sub>, C<sub>9'</sub>), 126.88 (C<sub>8</sub>, C<sub>8'</sub>), 127.75 (C<sub>7</sub>, C<sub>7'</sub>), 134.13 (C<sub>6</sub>, C<sub>6'</sub>), 136.44 (C<sub>5</sub>, C<sub>5'</sub>), 141.53 (C<sub>4</sub>, C<sub>4'</sub>), 163.83 (C<sub>2</sub>, C<sub>2'</sub>). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 239(1), 206(18), 64(14), 63(18), 45(58), 192(35), 167(100), 135(7), 123(15), 108(38), 103(16), 82(10), 69(31), 64(14), 63(18), 45(58). Найдено, %: C 43.69, H 3.20, Cl 12.82, N 5.06. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 43.72, H 3.28, Cl 12.90, N 5.10.

3-Иодометил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]бензимидазол (**10**) и 3-иодо-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазино-2H-[3,2-а]бензимидазол (**11**). К раствору 1 (0.95 г, 5 ммоль) в 10 мл смеси метанола и хлороформа (1:1) в атмосфере сухого азота при перемешивании и охлаждении до  $-5^\circ$  небольшими порциями прибавляли KICl<sub>2</sub>(I) (1,18 г, 5 ммоль). Очередную порцию KICl<sub>2</sub> прибавляли после того, как раствор обесцвечивался. По окончании прибавления реагента реакционную смесь перемешивали еще 15 мин. Преципитат отфильтровывали и промывали сухим метанолом (3·10 мл). Выделили белый порошок, который перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получена смесь бензимидазолов **10** и **11** (4:1), выход 75% (0,75 г),  $T_{\text{пл}} = 163\text{--}165^\circ$ .

3-Иодометил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]бензимидазол (**10**). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.78 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 4.59 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.80 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.14 (м, 1 H, NCH), 7.33–7.66 (м, 4 H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр (CDCl<sub>3</sub>): 8.74 (CH<sub>2</sub>I), 34.70 (SCH<sub>2</sub>), 56.38 (C<sub>3</sub>), 110.11, 115.69, 122.89, 123.00, 137.54, 138.08 (C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub>, Ar), 158.25 (C<sub>2</sub>).

3-Иодо-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазино-2H-[3,2-а]бензимидазол (**11**). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.69 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>S), 3.82 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>S), 3.95 (дд, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.30 (дд, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 5.04 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 7.21–7.51 (м, 4 H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр (CDCl<sub>3</sub>): 16.02 (CHI), 41.05 (SCH<sub>2</sub>), 51.00 (NCH<sub>2</sub>). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 316[M<sup>+</sup>](100), 208(3), 189(83), 175(29), 162(36), 130(36), 102(11), 90(24), 63(17), 64(14). Най-

дено, %: C 37.97, H 2.80, N 8.80. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>IN<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 37.99, H 2.85, N 8.86.

2-(3-Хлор-2-иодопропилтио)бензоксазол (**12**). В атмосфере сухого азота KICl<sub>2</sub> (1,18 г, 5 ммоль) прибавляли к раствору **2** (0,95 г, 5 ммоль) в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. По окончании прибавления преципитат отфильтровывали и промывали сухим CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3·10 мл). После перекристаллизации из ацетонитрила бензоксазол **12** получен с выходом 90% (0,83 г), т.пл. 182–184°. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.46 (м, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 4.28 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.76 (м, 1 H, CHI), 7.10–7.34 (м, 4H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр (CDCl<sub>3</sub>): 27.87 (CHI), 43.85 (SCH<sub>2</sub>), 48.20 (CH<sub>2</sub>Cl), 109.84, 117.26, 122.55, 123.99 (C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>), 131.38 (C<sub>5</sub>), 141.87 (C<sub>4</sub>), 153.65 (C<sub>2</sub>). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 353 [M<sup>+</sup>](2), 226(26), 206(6), 191(96), 176(100), 162(62), 150(3), 122(63), 77(16), 51(13). Найдено, %: C 33.90, H 2.50, N 3.97. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClINOS. Вычислено, %: C 33.97, H 2.54, N 3.97.

2-(2-Хлор-3-иодопропилтио)бензтиазол (**13**) и 2-(3-хлор-2-иодопропилтио)бензтиазол (**14**). По методике, описанной для бензимидазола **1** с дихлориодатом калия, получена смесь бензтиазолов **13** и **14** (4:1), выход 83% (0,85 г),  $T_{\text{пл}} = 141\text{--}143^\circ$ .

2-(2-Хлор-3-иодопропилтио)бензтиазол (**13**). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 3.82 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 4.05 (дд, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 4.62 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>S), 5.95 (м, 1 H, CHCl), 7.62–8.29 (м, 4 H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр (CDCl<sub>3</sub>): 6.34 (CHI), 43.22 (SCH<sub>2</sub>), 62.89 (CHCl), 115.23, 125.22, 127.11, 129.00, 134.10, 136.27 (C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub>), 183.01 (C<sub>2</sub>).

2-(3-Хлор-2-иодопропилтио)бензтиазол (**14**). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (DMSO- $d_6$ ): 4.17 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>S), 4.35 (дд, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 4.93 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 5.19 (м, 1 H, CHI), 5.21 (дд, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.70–8.33 (м, 4 H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр (CDCl<sub>3</sub>): 6.34 (CHI), 43.22 (SCH<sub>2</sub>), 62.89 (CHCl), 115.23, 125.22, 127.11, 129.00, 134.10, 136.27 (C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub>), 183.01 (C<sub>2</sub>). Масс-спектр: (m/z, I отн., %): 242 [M–I](34), 206(100), 192(54), 173(15), 167(70), 148(6), 122(13), 108(39), 75(13), 69 (31). Найдено, %: C 32.52, H 2.40, N 3.70. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClINS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 32.50, H 2.43, N 3.79.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке научной программы Министерства образования РФ (грант № 98-8-1.1-80) и РФФИ (грант N 99-03-33093).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolstikov G.A. // Sulfur Reports. 1983. **3**. P. 39.
2. Lautenschlaeger F.K. // J. Org. Chem. 1969. **34**. P. 3998.
3. Muehlstaedt M., Uhlmann H. // Z. Chem. 1987. **27**. P. 34.
4. Архипов А.Ю., Чертков В.А., Самошин В.В., Анисимов А.В. // ХГС. 1996. С. 564.
5. Grishkyan A.A., Koldobsky A.B., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. // Sulfur Letters. 1996. **20**. P. 117.
6. Langhals H., Wagner B., Polborn K. // Tetrahedron. 1996. **52**. P. 1961.
7. Macho S., Rees C.W., Rodriguez T., Torroba T. // Chem. Com. 2001. P. 403.
8. Zefirov N.S., Sereda G.A., Sosonuk S.E. et al. // Synthesis. 1995. P. 1359.
9. Suri O.P., Khajuria R.K., Saxena D.B. et al. // J. Heterocyc. Chem. 1983. **20**. P. 813.

Поступила в редакцию 18.05.02