

boiling acetic acid, at the process of iodination in alkaline medium they are transformed in di[6-alkyl-4-(1-arylmethylidenamino)-4,5-dihydro-5-oxo-1,2,4-triazine-3-yl]disulfides. At thermal decomposition 6-alkyl-4-(1-arylmethylidenamino)-3-thio-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-5-ones are converted into 6-alkyl-2,3,4,5-tetrahydro-3-thio-1,2,4-triazin-5-ones and nitriles.

1. Dornow A., Pietsch H., Marx P. // Ber. -1964. -**97**. -S. 2647—2651.
2. Dornow A., Pietsch H. // Ibid. -1967. -**100**. -S. 2585—2588.
3. Molina P., Alajarin M., Saez J.R., Foces-Foces M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans I. -1986. -**12**. -P. 2037—2049.
4. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,180,492 (1983); Chem. Abstr. -1984. -**100**. -85728z.
5. Holla B.H., Sarojini B.K., Gonsalves R. // Farmaco. -1998. -**53**, № 6. -P. 395—398; Chem. Abstr. -1998. -**129**. -316198u.
6. Holla B.H., Sarojini B.K., Shridhara K. // Farmaco. -1999. -**54**, № 3. -P. 149—151; Chem. Abstr. -1999. -**131**. -129970u.

7. Mizatami M., Sanemitsy G. // J. Heterocycl. Chem. -1982. -**19**, № 6. -P. 1577—1578.
8. Golgolab H., Lalezari I., Hosseini-Gohari L. // Ibid. -1973. -**10**, № 3. -P. 387—390.
9. Dornow A., Marx P. // Ber. -1964. -**97**. -S. 2640—2643.
10. Abdel-Hady S., Badawy M.A. // Sulfur Lett. -1990. -**11**, № 4-5. -P. 185—191.
11. Zauer F.K., Puskas J., Nüitrai J., Hornyak G. // Period Politech. -1968. -**12**, № 3. -P. 259—275; Chem. Abstr. -1969. -**71**. -124385g.
12. Molina P., Alajarin M., Benzal R. // Synthesis. -1983. -**9**. -P. 759, 760.
13. Брицун В.Н., Базавова И.М., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -**12**. -С. 1844—1848.
14. Базавова И.М., Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2003. -**6**. -С. 937—940.
15. Gut J., Prystas M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1959. -**24**. -S. 2986—2990.
16. Gut J. // Ibid. -1958. -**23**. -S. 1588—1592.
17. Beil. -1926. -**9**. -S. 275.
18. Beil. -1927. -**10**. -S. 168.
19. Beil. -1926. -**9**. -S. 385.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 20.01.2005

УДК 547.78

**М.І. Короткіх, А.В. Кнішевицький, Т.М. Пехтерева, О.П. Швайка**

### **РЕАКЦІЇ 1,3-ДИБЕНЗИЛ-2-ЦІАНОМЕТИЛ-2Н-БЕНЗІМІДАЗОЛІНУ З ОРГАНІЧНИМИ ЕЛЕКТРОФІЛАМИ \***

Вивчено карбеноїдні напрямки перетворень 2-ціанометильних похідних 2Н-бензімідазолінів з органічними електрофільними сполуками на прикладі реакції 1,3-дибензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1.

Хімія карбенів вступила сьогодні в нову фазу, коли доступними стають стабільні карбенові сполуки [1—3]. Це стало можливим після відкриття Ардуенго, який вперше виділив стабільні синглетні нуклеофільні карбени [4—7]. Одною з характерних властивостей синглетних карбенів є їх реакції вклинення у поляризовані Х–Н зв'язки (Х = О, N, С), серед яких особливо цікавими є С–Н-вклинення. Так реагують бензімідазол-2-ілідени, ароматичні похідні імідазол-2-іліденів та 1,2,4-триазол-5-ілідени з ацетонітрилом [8, 9]. Реакції вклинення неароматичного 1,3-димезитилімідазолін-2-ілідену з ацетонітрилом, ацетиленом,

метилфенілсульфоном, ди- та тригалогеналканами описані в роботах [10, 11].

В статті [12] показано, що продукт карбенового вклинення 1,3-ді(1-адамантил)-2-ціанометил-2Н-бензімідазолін зазнає зворотну реакцію — розклад на стабільний карбен та ацетонітрил при нагріванні у вакуумі. І хоча це перетворення поки що не вдалося здійснити для аналогів, ми припустили, що генерація карбену *in situ* може перебігати в присутності, наприклад, електрофільних агентів.

Тому в цій роботі поставлена задача вивчення карбеноїдних напрямків перетворень 2-ціа-

\* Роботу виконано в рамках проекту Державного фонду фундаментальних досліджень та Міністерства освіти і науки України (грант № 03.07/00215).

нометильних похідних 2*H*-бензімідазолінів, як криптокарбенів, з органічними електрофільними сполуками, тобто таких, що приводять до того ж результату, що і перетворення субстрату в карбоній формі.

Експерименти проводились на прикладі реакцій 1,3-добензил-2-ціанометил-2*H*-бензімідазоліну 1, який одержували відомим способом — депротонуванням відповідної азолієвої солі під дією гідриду натрію в безводному ацетонітрилі [8]. Як електрофільні сполуки випробувано неорганічні (хлоридна та перхлоратна) та органічні (оцтова та трифлуороцтова) кислоти *a*, алкілюючі (диметилсульфат *b*, епіхлоргідрин *c*, метилйодид *d*) і арилюючі агенти (2,4-динітробромбензол *e*), C–H кислоти (нітрометан *f*), аміни (піперидин *g*), сірку і органічні сульфідні (4,4'-динітродифенілдисульфід, 2,2'-добензтіазолілдисульфід, *h-k*) (схема 1).

Реакція азоліну 1 з кислотами *a* перебігає повільно: навіть з перхлоратною кислотою вона не закінчується при нагріванні до кипіння в діоксані протягом 0.5–1 хв. В результаті реакції у всіх випадках отримано відповідні солі 2 ( $X = ClO_4, Cl, CF_3COO, CH_3COO$ ) (схема 1).

Реагенти: *a* — хлоридна, перхлоратна, трифлуороцтова, оцтова кислоти; *b* —  $(CH_3)_2SO_4$ ; *c* — епіхлоргідрин; *d* — метилйодид; *e* —  $BrC_6H_3(NO_2)_{2,2,4}$ ; *f* —  $CH_3NO_2$ ; *g* —  $HN(CH_2)_5$ ; *h* —  $S_8$ ; *i* —  $(O_2NC_6H_4S)_2$ ; *k* —  $R^1_2S_2$  ( $R^1 = \text{бензотіазол-2-іл}$ ). 1–4:  $R = =CH$

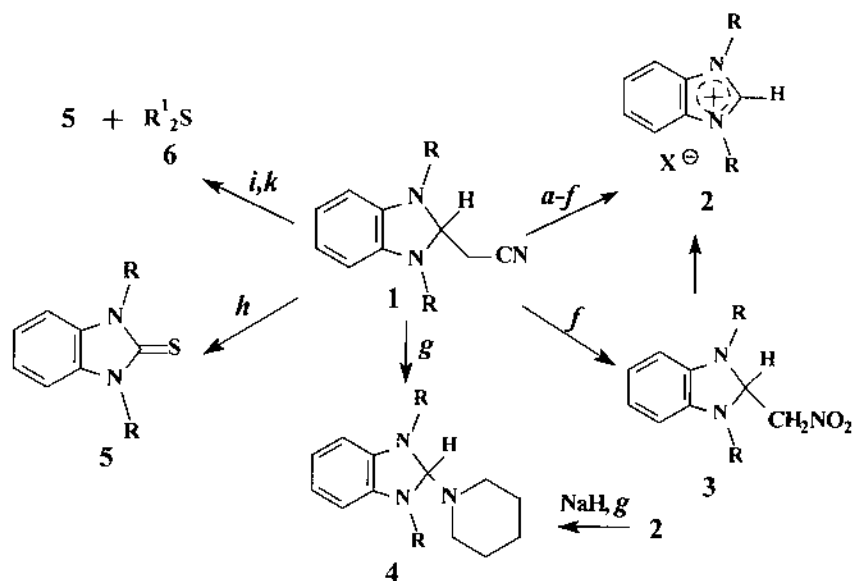


Схема 1.

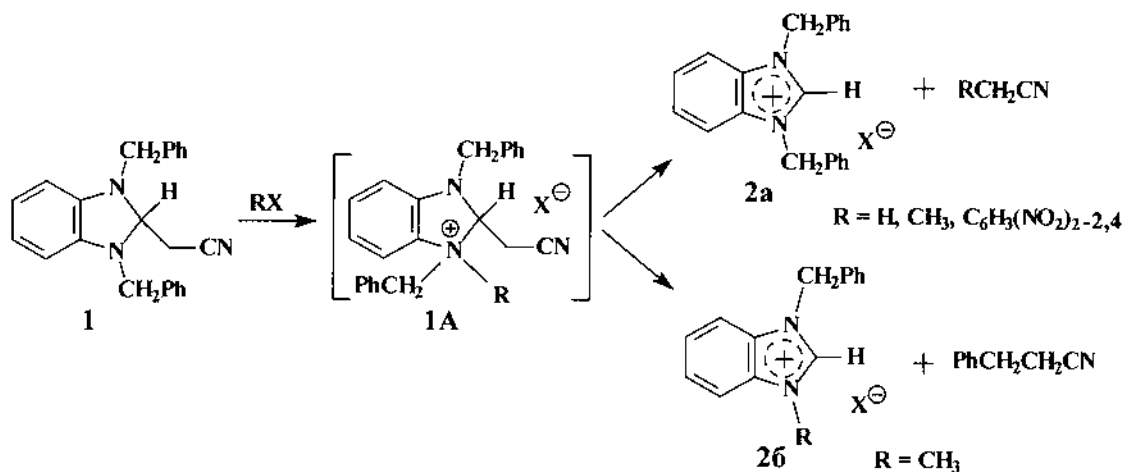


Схема 2.

Але в ході реакції в оцтовій кислоті методом ТШХ спостерігався також продукт 1А, який внаслідок повільного утворення і відносно швидкого переходу в соль 2 виділити не вдалося (реакція завершується за 2 год при кип'ятінні) (схема 2). Можна припустити, що 1А може бути продуктом протонування по атомові азоту азоліну 1. Проведення такої реакції в інших умовах — у розчині  $CDCl_3$  з додавкою трифлуороцтової кислоти при  $25^\circ C$  — також показало (контроль за  $^1H$  ЯМР спектрами), що продукт протонування по атому азоту 1А, який мусив би утворюватись в цих умовах, дуже швидко перетворюється в соль 2 і його відокремити не вдається. В ході процесу поступово зникають сигнали протонів азоліну 1 ( $CH_2C$  2.46,  $CH_2N$  4.33,  $CHN$  4.99 м.д.), що відбувається

майже повністю вже за 25 хв при 25 °С. В перші ж хвилини з'являються сигнали протонів солі 2 ( $X=CF_3COO$ ) — крім ароматичних груп — сигнали бензильних протонів (5.53 та 5.58 м.д.) та СНН циклу (9.2 м.д.). Крім того, з'являється та зростає сигнал  $CH_3C$  вільного ацетонітрилу (2.00 м.д.). Таким чином, реакція приводить до відщеплення ацетонітрилу, що, мабуть, відбувається внаслідок внутрімолекулярного депротонування ціанометанідною відхідною групою, яка замінюється галогенід-йонем з утворенням азолієвої солі.

При кип'ятінні в ацетонітрилі азоліну 1 з диметилсульфатом (*b*) або епіхлоргідринном (*c*) також одержано 1,3-добензилбензімідазолієві солі 2 ( $X=CH_3SO_4, Cl$ ) (схема 1). Вказані солі 2 переведено у перхлорат 2 ( $X=ClO_4$ ), який ідентифіковано співставленням з відомою сіллю 2, одержаною з бензімідазолу та бензилхлориду в присутності ацетату натрію з наступним обміном йонів на перхлорат.

Алкілювання метил йодидом *d* перебігає за аналогічною схемою, але з утворенням двох 2-незаміщених солей — 1,3-добензил- (2а) і 1-метил-3-бензилзаміщеної (2б) (схема 2) внаслідок вирівнювання імовірностей деалкілювання ціанметанідною відхідною групою як одного (метильного), так і другого (бензильного) залишку при четвертинному атомові азоту, що й спостерігається у співвідношенні 41:59 % (при проведенні реакції при 40 °С). При збільшенні температури до 60 °С (в запаяній ампулі) відбувається зростання вмісту солі 2а в суміші (78:22 %) (імовірно, внутрімолекулярне відщеплення бензильної групи при низьких температурах має перевагу перед відщепленням метильної групи).

Описану нами реакцію (схема 2) можна було б розглядати як версію розщеплення четвертинних амонієвих солей за Гофманом з тою невідомою досі істотною особливістю, що воно відбувається в криптокарбеновій молекулі під дією аніоноїдної відхідної групи з утворенням в результаті азолієвої солі.

Альтернативний варіант шляху реакції — генерація карбену з ціанметилазоліну та ініційоване карбеном елімінування гідроген галогеніду з алкілюючих реагентів, що є слабкими С–Н кислотами, здається менш імовірним, бо синтез карбену з ціанметилазоліну навіть для стерично ускладненого 1,3-ді(1-адамантил)бензімідазол-2-ілідену потребує жорстких умов (180 °С) [12] і не реалізується для стерично відкритих структур. Крім того, утворення солі 2 відбувається навіть з ароматичним галогенідом (2,4-динітробромбензолом

*e*), для якого вказане елімінування малоімовірне. Але в останньому випадку цілком може відбуватися внутрімолекулярне заміщення ціанметильною групою арилу в проміжній N-арилазолієвій солі типу 1А (схема 2) з утворенням 1-ціанометил-2,4-динітробензолу аналогічно нітрилам у наведених вище процесах. Слід зазначити, що описані тут реакції з алкілюючими та арилюючими агентами перебігають також з утворенням деяких кількостей неідентифікованих смолоподібних сполук, які, на відміну від реакції з кислотами, не дозволяють отримати кількісні виходи солей 2.

Для порівняння слід відзначити, що кватернізація 2-незаміщених 2Н-бензімідазолінів галогенідами алкілами перебігає по атомові азоту і дає відповідні відносно стійкі солі, які далі здатні до диспропорціонування з утворенням продуктів розкриття циклу (тетраметил-*o*-фенілендіаміну) і солей азолію [13].

В реакції азоліну 1 з сильною С–Н кислотою — нітрометаном *f* ( $pK_a$  10.2—10.6) — поряд з нітрометанідом 1,3-добензилбензімідазолію ( $X=CH_2NO_2$ ), ковалентну форму якого (відповідний нітрометилазолін 3) вдається виділити і охарактеризувати спектром  $^1H$  ЯМР, утворюється також нітрат 1,3-добензилбензімідазолію 2 ( $X=NO_3$ ). Такий хід процесу є наслідком двох паралельних реакцій. Одна з них є аналогічною до обговорюваних вище, починається з алкілювання нітрометаном азоліну, але наприкінці супроводжується оксидацією нітрит-йона в нітрат-йон в азолієвій солі, що утворюється. Другий процес полягає в обміні ціанметильної групи на нітрометильну, але механізм цього обміну не зовсім очевидний. Можна припустити проміжне утворення в надлишку нітрометану реакційного комплексу, розклад якого веде до продукту 3.

При зниженні кислотності зв'язків у реагенті (наприклад, при переході до амінів) виявилось можливим, зокрема з піперидином *g*, утворення продуктів вклинення, характерних для карбенів, тобто один продукт вклинення 1 переходить у інший — аміноазолін 4 з відщепленням ацетонітрилу. Ця обмінна реакція фрагментів в азолінах на прикладах (1→4), (1→3) описана нами вперше. Цікаво, що перекристалізація азоліну 4 з ацетонітрилу лише незначно приводить до зворотної заміни його аміної функції на ціанметильну, принаймні при короткому нагріванні компонентів (азолін 1 знайдено лише як домішку у маточному розчині після перекристалізації сполуки 4).

Азолін 4 нагадує подібні сполуки, одержані

з дитіолієвих солей Паздро і Полачковою [14]. Але ж з висококонуклеофільних карбенів (імід-азол-2-іліденів, бензімідазол-2-іліденів та їх гідрованих аналогів) подібні сполуки досі не виділялися.

Одна з найкращих пасток карбенів — сірка *h* — дає з азоліном 1 азолтіон 5, але ця реакція відбувається повільно і завершується за 4 год при кип'ятінні в толуолі. На відміну від реакції 2-незаміщених азолінів [15, 16] реакція не супроводжується виділенням гідрогенсульфіду, а дає ацетонітрил. Реакція, очевидно, розпочинається з утворення дипольної аміносουλфідної сполуки, як це відомо для амінів [17], що далі зазнає внутрімолекулярне перетворення до тіону. Підтвердженням такого перебігу реакції може бути утворення за даними ТШХ дипольного продукту з триетиламіну та сірки. Подібно, але набагато легше (навіть при кімнатній температурі) перебігає реакція з сіркою відповідного ацетату азолію, ймовірно, завдяки його йонній природі, де активною діючою частинкою по аналогії з амінами стає дипольний оксисульфід типу  $\text{AsO}-\text{S}_n^-$ , що відтак взаємодіє з азолієм катіоном з утворенням тіону. Відзначимо, що також ефективно реагують з сіркою азолієві солі в присутності амінів (триетиламіну, піридину), але реакція зовсім не відбувається з перхлоратами азолієвих солей без основного каталізатора.

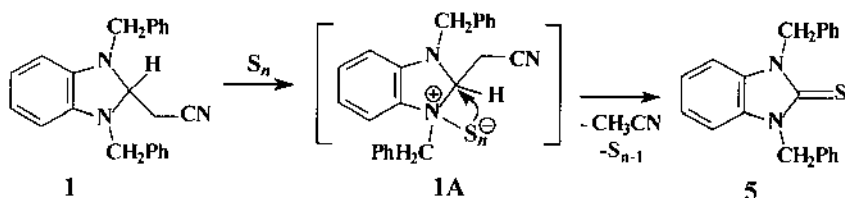


Схема 3.

Схильність до реагування з атомом сірки підтверджується також в реакції азоліну 1 з дисульфідами *i*, *k*. З ди-(4-нітрофеніл)дисульфідом *i* селективно утворюються азолтіон 5 та продукт десульфуризації дисульфідів — ди-(4-нітрофеніл)сульфід 6 (схема 1).

З дибензтіазолілдисульфідом *k*, крім тіону 5, виділено також продукт відновлення дисульфідів — бензотіазол-2-тіон 7. Остання реакція може бути наслідком радикального шляху за схемою:  $1/2 \text{R}^1\text{S}_2 \rightarrow \text{R}^1\text{S} + 1 \rightarrow \text{R}^1\text{SH} + \text{продукт окисації 1}$ . Разом з цим утворення сполук 5 і 6 може здійснюватися за рахунок як радикального процесу (десульфуризація  $\text{RS}^{\cdot}$  азоліном 1), так і процесу, подібного до реакції азоліну 1 з сіркою (схема 3)

(каталізована аміно-функцією азоліну десульфуризація дисульфідів).

Структуру одержаних сполук 2—5 доведено за допомогою спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР і  $^{13}\text{C}$  ЯМР, склад — за даними елементного аналізу.

У спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР солей 2 а,б знайдено сигнали протонів  $\text{CH}_2\text{N}$  ( $\delta = 5.79$  м.д.) бензильних груп та протони ароматичних циклів ( $\delta = 7.45—7.97$  м.д.) (див. експериментальну частину). Сигнал метильних протонів солі 2б має хімічний зсув  $\delta = 4.09$  м.д. Хімічний зсув протону  $\text{C}^2\text{H}$  більший для дибензильної солі 2а (10.17 проти 9.85 м.д. для солі 2б), що відповідає електроноакцепторній дії бензилу по відношенню до метилу. У спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР 2 а,б знайдено сигнали  $\text{CH}_2\text{N}$  бензильних атомів вуглецю ( $\delta = 49.50—50.00$  м.д.), сигнал атома вуглецю  $\text{C}_2$  з  $\delta = 142.32—142.56$  м.д., сигнали атомів ароматичних ядер — в області 113—133 м.д. Дуже близький до спектру азоліну 1 спектр сполуки 3. Особливо це стосується сигналів циклічних  $\text{CHN}$  ( $\delta = 6.43$  м.д.) та бензильних  $\text{CH}_2\text{N}$  протонів ( $\delta = 3.99$  м.д.). У спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР аміноазоліну 4 сигнал  $\text{CHN}$  — більш сильнополюсний ( $\delta = 5.41$  м.д.), ніж для сполук 1, 3, що відповідає меншій акцепторній дії амінофункції по відношенню до ціанметильної та нітротметильної груп. Спостерігаються також синглетні сигнали піперидинового циклу ( $\text{CH}_2\text{C}$ :  $\delta = 1.20$  м.д.,  $\text{CH}_2\text{N}$ :

$\delta = 2.48$  м.д.), сигнали бензильних  $\text{CH}_2\text{N}$  протонів (4.09 м.д.) та ароматичних ядер (6.29—7.14 м.д.). У спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР мають місце сигнали атомів вуглецю піперидинового кільця (25.20—47.01 м.д.), бензильних атомів вуглецю (50.62 м.д.), азолінового фрагменту  $\text{CHN}$  (100.78

м.д.) та сигнали атомів ароматичного циклу (104.34—140.19 м.д.). Сигнали протонів тіону 5 дещо зміщені у сильне поле по відношенню до сольових ( $\Delta\delta = 0.3—0.7$  м.д.), що також характерне і для спектрів  $^{13}\text{C}$  ЯМР тіону 5 ( $\Delta\delta = 1—17$  м.д.). Сполука 6 одержана також зустрічним синтезом з 4-нітрохлорбензолу та сульфідів натрію у диметилформаміді. Структура 7 доведена співставленням з відомим препаратом бензтіазол-2-тіону (каптакс), як за температурами плавлення, так і за спектрами ПМР.

Таким чином, з одержаних результатів можна зробити висновок, що 2-ціанометилазоліни є новими карбеноїдними реагентами, які здатні реагувати з різними електрофільними реагентами.

Тому ці сполуки можуть розглядатися як приховані карбени (криптокарбени) і можуть бути використані як реагенти для органічного синтезу. Відновна функція 2-незаміщених азолінів, принаймні частково, залишається і в азолінах 1. Вона прослідковується в утворенні бензтіазол-2-тіону в реакції з дибензтіазолілдисульфідом. Спостерігаються також реакції по атомах азоту, але їх продукти часто перетворюються у більш стабільні азолієві солі, ймовірно, з-за активації карбеноїдного центру в цій реакції.

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц) та  $^{13}\text{C}$  ЯМР (50.3 МГц) записували на спектрометрі Gemini 200 фірми Varian (США), внутрішній стандарт — ТМС. Чистота речовин оцінювалась методом ТШХ на силікагелі Silufol (Чехія), елюент — суміш хлороформ : метанол = 10:1. Дані елементного аналізу (С, Н, Вг, Сl, N, S) відповідають розрахованим на зазначені структури в межах припустимих відхилень.

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з оцтовою кислотою.* Розчин 0.25 г (0.74 ммоль) азоліну 1 у 2 мл оцтової кислоти кип'ятили протягом 2 год, після охолодження розводили 30 мл води та додавали 0.25 г (2 ммоль) перхлорату натрію. Отриманий осад відфільтровували, промивали водою і сушили. Вихід солі 2 ( $\text{X}=\text{ClO}_4$ ) — 0.26 г (88 %), т.пл. 186—186.5 °С (з оцтової кислоти). За температурою плавлення та спектрами ПМР продукт ідентичний одержаному при кватернізації бензімідазолу бензилхлоридом в оцтовій кислоті в присутності ацетату натрію з наступним обміном аніону на перхлорат.  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки 2а (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5.79 с (4Н) ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.45 м (12Н), 7.97 м (2Н) (Ar); 10.17 м (1Н) (CHN).  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполуки 2 (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 49.57 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 113.73 ( $\text{C}^{4,7}$ ), 126.44 ( $\text{C}^{5,6}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{3,5}$ ), 128.43 ( $\text{C}^4$ ), 128.69 ( $\text{C}^{2,6}$ ), 130.76, 130.38 ( $\text{C}^1$ ) (Ph), 133.69 (knot-C) ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 142.56 ( $\text{C}^2$ ).

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з диметилсульфатом та метилїодидом.* А. Суміш 0.3 г сполуки 1 (0.88 ммоль), 0.09 мл (0.93 ммоль) диметилсульфату та 2.5 мл ацетонітрилу кип'ятили 1.5 год. Охолоджували, додавали 0.09 мл (0.93 ммоль) диметилсульфату та продовжували кип'ятіння протягом 8 год. Реакційну суміш охолоджували, ацетонітрил відганяли і олієподібну масу розтирали з ізопропанолом до утворення осаду, який відфільтровували, промивали спочатку невеликими порціями ізопропанолу, а потім гексаном, сушили. Вихід хлоридної солі 2 ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) — 0.12 г (35 %). Для очистки

технічний продукт 2 розчиняли в киплячій воді, фільтрували і висаджували дибензилбензімідазолій перхлорат додаванням 0.22 г (1.7 ммоль) перхлорату натрію. Осад солі відфільтровували, промивали водою, сушили. Одержували 0.08 г (23 %) солі 2 ( $\text{X}=\text{ClO}_4$ ); т.пл. 186—186.5 °С (з оцтової кислоти).

Б. Нагрівання 0.34 г (1 ммоль) азоліну 1 у надвишку метилїодиду (2 мл, 32.1 ммоль) при 60 °С впродовж 6 год дає 0.25 г суміші солей 2 а,б, зі співвідношенням 78:22 за даними спектру  $^1\text{H}$  ЯМР. За цими ж даними вихід сполук 2 а,б у суміші складає: 2а — 0.20 г (46 %), а солі 2б — 0.05 г (14 %). При зниженні температури до 40 °С (8 год) отримано суміш 2 а,б зі співвідношенням 41:59.

$^1\text{H}$  ЯМР сполуки 2б (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 4.09 с (3Н) ( $\text{NCH}_3$ ), 5.79 с (2Н) ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.44 м (10Н) ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.62 м (2Н) ( $\text{C}^{5,6}$ ), 7.95 м (2Н) ( $\text{C}^{4,7}$ ) ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.85 м (1Н) (CHN).  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполуки 2б (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 33.23 ( $\text{NCH}_3$ ), 49.32 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 113.40 ( $\text{C}^{4,7}$ ), 126.28 ( $\text{C}^{5,6}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{3,5}$ ), 128.37 ( $\text{C}^4$ ), 128.62 ( $\text{C}^{2,6}$ ), 131.72 ( $\text{C}^1$ ) (Ph), 133.56 (knot-C) ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 142.32 ( $\text{C}^2$ ).

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з 2,4-динітробромбензолом.* Суміш 0.2 г (0.59 ммоль) азоліну 1, 0.15 г (0.59 ммоль) 2,4-динітробромбензолу та 3 мл ацетонітрилу кип'ятили 7 год, суміш охолоджували, ацетонітрил випаровували. Олієподібну масу кристалізували затиранням з 3 мл петролейного ефіру, маточний розчин декантували і додатково промивали осад 5 мл петролейного ефіру, відфільтровували, сушили. Одержаний продукт, що містить головним чином бромід 2 (0.26 г) ( $\text{X}=\text{Br}$ ), тричі екстрагували гарячою водою, об'єднані порції екстракту фільтрували з вугіллям і висаджували азолій перхлорат додаванням надвишку перхлорату натрію до водного розчину. Суспензію охолоджували, сіль 2 ( $\text{X}=\text{ClO}_4$ ) відфільтровували, промивали водою, сушили. Вихід 0.05 г (25 %); т.пл. 186—186.5 °С. За температурою плавлення та спектрами ПМР продукт ідентичний одержаному у попередньому експерименті.

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з нітрометаном.* Суміш 0.5 г (1.47 ммоль) сполуки 1 та 2.5 мл нітрометану інтенсивно кип'ятили 8 год в умовах повільного видалення розчинника з реакційної суміші до утворення в'язкого розчину. Реакційну суміш охолоджували, кристали нітрату бензімідазолію відфільтровували, промивали ефіром. Вихід 0.3 г (56 %). Т.пл. 177—178.5 °С (нітрометан).

Знайдено, %: С 69.9; Н 5.6; N 11.9.  $C_{21}H_{19}N_3O_3$ . Розраховано, %: С 69.8; Н 5.3; N 11.6.

При дії на сіль перхлорату натрію у воді одержується перхлоратна сіль 2 (т.пл. 186—186.5 °С), що ідентична виділеній у попередніх експериментах.

При нагріванні солі 2 ( $X=OAc$ ) з нітрометаном з наступними випаровуванням, відділенням солей з дисперсії в бензолі, очисткою бензольного розчину на силікагелі та випаровуванням розчину виділяли 48 % смолоподібного продукту, який містить головним чином 1,3-добензил-2-нітрометил-2Н-бензімідазолін 3 ( $R_f$  0.90).  $^1H$  ЯМР ( $C_6D_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.20 с (2H) ( $CH_2NO$ ), 3.99 с (4H) ( $CH_2N$ , Bn), 6.43 м (1H, CHN), 6.65 м (2H), 6.84 м (2H) ( $C_6H_4$ ), 7.08 м (10H) (Ph).

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з піперидином.* А. Суміш 0.3 г (0.88 ммоль) азоліну 1, 2.5 мл піперидину інтенсивно кип'ятили 6 год в умовах повільного видалення розчинника з реакційної суміші до утворення в'язкого розчину. Після охолодження розчину залишок піперидину випаровували у вакуумі. Кристали азоліну 4 розтирали з петролейним ефіром, відфільтровували, сушили. Вихід 0.21 г (62 %). Т.пл. 75—76 °С (ацетонітрил).

Знайдено, %: С 81.6; Н 7.6; N 11.3.  $C_{26}H_{29}N_3$ . Розраховано, %: С 81.4; Н 7.6; N 11.0.

$^1H$  ЯМР сполуки 4 ( $C_6D_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.20 с (6H) ( $CH_2C$ ), 2.48 с (4H) ( $CH_2N$ ) (Piper), 4.09 с (4H) ( $CH_2N$ , Bn); 5.41 с (1H) (CHN); 6.29 (2H), 6.66 (2H), 7.14 м (10H) (Ar).  $^{13}C$  ЯМР сполуки 4 ( $C_6D_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 25.20 ( $C^4$ ), 26.37 ( $C^{3,5}$ ), 47.01 ( $C^{2,6}$ ) (Piper.), 50.62 ( $CH_2N$ ), 100.78 (CHN), 104.34 ( $C^{4,7}$ ), 118.27 ( $C^{5,6}$ ) ( $C_6H_4$ ), 138.94 ( $C^1N$ ) (Ph), 140.19 (knot-C) ( $C_6H_4$ ).

Б. Зустрічний синтез азоліну 4. Суміш 0.5 г (1.25 ммоль) перхлорату 2а, 0.55 г (1.26 ммоль) 55 %-ї дисперсії гідриду натрію у мінеральній олії та 5 мл піперидину перемішували при кімнатній температурі 0.5 год (до повного виділення еквівалентної кількості водню). Піперидин випаровували у вакуумі, утворений осад сушили при 50 °С 0.5 год, розчиняли його в 5 мл толуолу і розчин фільтрували від перхлорату натрію. Толуол випаровували в вакуумі, осад азоліну 4 розтирали з гексаном, відфільтровували, сушили. Вихід 0.35 г (73 %). Т.пл. 75—76 °С (ацетонітрил). За температурою плавлення та спектрами ПМР продукт ідентичний сполуці 4, одержаний за методом А.

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з сіркою в толуолі.* А. Суміш 0.68 г (2 ммоль) азоліну 1, 0.19 г (6 ммоль) сірки та 4 мл

толуолу кип'ятили 4 год, толуол відганяли, осад розтирали з гексаном, відфільтровували, промивали ізопропанолом, гексаном, сушили. Вихід технічного продукту — 0.66 г, з якого перекристалізацією з ізопропанолу виділено 0.50 г (76 %) 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону 5. Т.пл. 184 °С (ізопропанол). Ідентичний продукту 5, що одержується з солі 2 та сірки у присутності триетиламіну в ацетонітрилі.  $^1H$  ЯМР сполуки 5 ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 5.65 с (4H) ( $CH_2N$ ); 7.09 м (4H), 7.33 м (10H) ( $C_6H_4$ ).  $^{13}C$  ЯМР сполуки 5 ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 48.36 ( $CH_2N$ ), 109.42 ( $C^{5,6}$ ), 122.81 ( $C^{4,7}$ ), 127.26 ( $C^4$ , Ph), 127.56 ( $C^2$ , Ph), 128.53 ( $C^3$ , Ph), 131.78 (knot-C,  $C_6H_4$ ) 135.40 ( $C^1N$ , Ph), 170.81 ( $C^2=S$ ).

Б. Синтез тіону 5 з ацетату 1,3-добензилбензімідазоліну та сірки. Суміш 0.4 г (1.11 ммоль) ацетату 1,3-добензилбензімідазоліну 2 ( $X=OAc$ ) та 0.11 г (3.4 ммоль) сірки у 4 мл толуолу кип'ятили впродовж 10 хв або перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Розчинник випаровували та залишок розтирали з 5 мл петролейного ефіру. Осад відфільтровували, промивали петролейним ефіром, сушили. Вихід тіону 0.4 г (100 %). Після перекристалізації з ізопропанолу одержували 0.25 г (63 %) чистого тіону 5, який ідентичний взірцю продукту, отриманому за методикою А.

Ацетат 1,3-добензилбензімідазоліну 2 ( $X=OAc$ ) для цього експерименту готували обміном перхлорат йону на ацетат при дії ацетату калію на відповідну сіль 2 ( $X=ClO_4$ ) у метанолі.  $^1H$  ЯМР сполуки 2 ( $X=OAc$ ) ( $DMSO-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.72 с ( $CH_3C$ ); 5.89 с (4H) ( $CH_2N$ ); 7.27 м (7H), 7.59 м (5H), 7.96 (2H) (Ar), 11.63 с (CHN).

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з 4,4'-динітродифенілдисульфідом.* Суміш 0.3 г (0.88 ммоль) азоліну 1, 0.27 г (0.88 ммоль) 4,4'-динітродифенілдисульфідом та 3 мл ацетонітрилу кип'ятили 14 год. Реакційну суміш охолоджували, осад відфільтровували, промивали невеликими порціями ізопропанолу, а потім петролейним ефіром, сушили. Одержували 0.38 г суміші 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону і 4,4'-динітродифенілсульфіду (за даними ТШХ та зустрічного синтезу компонентів), яку перекристалізували з ізопропанолу (вихід 0.19 г). Для виділення індивідуальних компонентів суміш продуктів повільно кристалізували з ізопропанолу, кристали розділяли пінцетом, промивали ізопропанолом. У результаті отримували 0.09 г (37 %) 4,4'-динітродифенілсульфіду 6 (т.пл. 158—159 °С) та 0.07 г (24 %) 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону 5 (т.пл. 184 °С). 4,4'-Динітродифенілсульфід 5 іден-

тичний продукту, одержаному з 4-нітрохлорбензолу та сульфиду натрію у диметилформаміді, 1,3-добензилбензімідазол-2-тіон **5** — ідентичний продукту реакції азолієвих солей **2** та сірки в присутності триетиламіну в ацетонітрилі, а також продукту реакції азоліну **1** з сіркою в ацетонітрилі (див. попередню методичку). Крім вказаних сполук (**5**, **6**), інших продуктів в реакційній суміші не виявлено (дані ТШХ). <sup>1</sup>H ЯМР сполуки **6** (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7.52 д (2H, J=8.6 Гц), 8.23 д (2H, J=8.6 Гц) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР сполуки **6** (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 124.62 (C<sub>2,6</sub>), 131.14 (C<sub>3,5</sub>) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.66 (C<sup>1</sup>S), 142.50 (C<sup>4</sup>N, Ph).

*Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2H-бензімідазоліну 1 з 2,2'-біс-бензотіазолілдисульфідом.* А. Суміш 0.85 г (2.5 ммоль) азоліну **1** і 0.83 г (2.5 ммоль) 2,2'-біс-бензотіазолілдисульфідом у 7 мл ацетонітрилу кип'ятили впродовж 11 год, охолоджували та випаровували розчинник у вакуумі. Олієподібну масу розтирали з 7 мл бензолу. Осад (0.44 г) бензотіазол-2-тіону **7** відфільтровували, сушили. Бензольний розчин промивали 30 %-м водним розчином гідроксиду натрію 3×5 мл. З лужного водного розчину концентрованою хлоридною кислотою висаджували 0.2 г суміші, яка головним чином містить бензотіазол-2-тіон **7** (дані ТШХ). Після перекристалізації з бензолу отримували 0.12 г чистого тіону **7**, який за температурою плавлення та ІЧ-спектрами був ідентичний товарному продукту. Загальний вихід 0.56 г (67 %). Бензольний розчин після відділення тіону **7** випаровували досуха і залишок розтирали з 6 мл суміші ізопропілового спирту—гексану, осад технічного 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону (0.4 г) відфільтровували, перекристалізовували з ізопропанолу, сушили. Вихід 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону **5** — 0.20 г (24 %). Т.пл. 184 °С (ізопропанол). Продукт ідентичний сполуці **5**, що одержується з солі **2** та сірки у присутності триетиламіну в ацетонітрилі.

**РЕЗЮМЕ.** Изучены карбеноидные направления реакций превращений 2-цианометильных производ-

ных 2H-бензимидазолинов с органическими электрофильными соединениями на примере реакций 1,3-добензил-2-цианометил-2H-бензимидазолина **1**.

**SUMMARY.** 1,3-Dibenzyl-2-cyanomethyl-2H-benzimidazole **1** is characterized by carbenoid reactions with organic electrophiles, in contrast to its 2-unsubstituted analogues which react only on the nitrogen atom of cycle or take part in reductive transformations.

1. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. // Химия гетероцикл. соединений. -1992. -№ 9. -С. 1155—1170.
2. Herrmann W.A., Kocher K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1997. -**36**. -P. 2162—2187.
3. Bourissou D., Guerret O., Gabbai P., Bertrand G. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 1. -P. 39—91.
4. Arduengo A.J. III, Harlow R.L., Kline M. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -**113**. -P. 361.
5. Arduengo A.J. III, Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M. // Ibid. -1992. -**114**. -P. 5530.
6. Arduengo A.J. III, Goerlich J.R., Krafczyk R., Marshall W. // J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1998. -**37**. -P. 1963.
7. Arduengo A.J. III, Krafczyk R., Schmutzler R. et al. // Tetrahedron. -1999. -**55**. -P. 4523.
8. Коротких Н.И., Раєнко Г.Ф., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. // Доп. НАН України. -1998. -№ 6. -С. 149—152.
9. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P. et al. // J. Org. Chem. -2003. -**68**, № 14. -P. 5762—5765.
10. Arduengo A.J., Calabrese J.C., Davidson F. et al. // Helv. Chim. Acta. -1999. -**82**. -P. 2348—2364.
11. Arduengo A.J., Davidson F., Dias H.V.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -**119**. -P. 12742—12749.
12. Коротких Н.И., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. // Доп. НАН України. -2000. -№ 2. -С. 135—140.
13. Ельцов А.В. // Журн. орган. химии. -1967. -**3**, вып. 1. -С. 199—204.
14. Pazdro K.M., Polaczkowa W. // Roczn. Chem. -1971. -**54**. -S. 1487—1494.
15. Ельцов А.В. // Журн. орган. химии. -1965. -**1**, вып. 6. -С. 1113—1117.
16. Ельцов А.В. // Там же. -1965. -**1**, вып. 7. -С. 1307—1311.
17. Оаз С. Химия органических соединений серы. -М.: Химия, 1975. -С. 35, 36.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Донецьк

Надійшла 12.07.2004