

ФЕНАЦИЛТИОИМИДАЗОЛИНЫ. СТРОЕНИЕ И МАСС-СПЕКТРЫ

М. А. ИРАДЯН, В. С. МИРЗОЯН и Р. А. АРОЯН

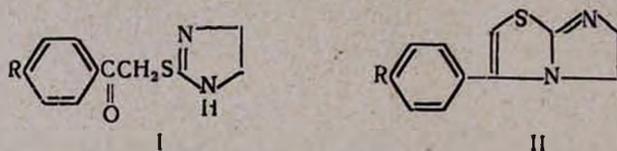
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1979

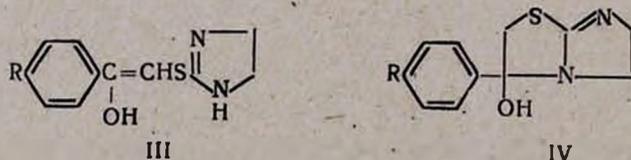
На основе анализа спектральных данных предполагается, что соединения, полученные взаимодействием фенацилбромидов с N,N'-этилентимочевниной, имеют строение 3-фенил-3-окси-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-b]тиазолов и содержат 2-фенацилтиоимидазолин и его енольную форму.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

В работе [1] показано, что взаимодействие фенацилбромидов с N,N'-этилентимочевниной в абс. ацетоне приводит к гидробромидам 2-фенацилтио-2-имидазолинов (I), которые легко циклизируются в 3-фенил-5,6-дигидроимидазо[2,1-b]тиазолы (II).



Отмечено также, что в ИК спектрах гидробромидов 4-нитрофенацил- и 4-хлорфенацилтиоимидазолинов нет поглощения карбонильной группы. При наличии других заместителей в бензольном кольце в гидробромидах I присутствует поглощение С-О группы. Основания I в ИК спектрах не дают поглощения С-О группы, что предполагает для них существование енольной III [1] или оксибициклической IV [2] форм.



В работе [2] исследованы ПМР спектры гидробромидов I с различными заместителями в фенильном радикале и сделан вывод, что соли I представляют собой смесь кето- и енольной форм.

С целью выяснения строения фенацилтиоимидазолинов сняты ИК, ПМР и масс-спектры оснований I и 5,6-дигидроимидазо [2,1-b]тиазолов. Образцами служили описанные в [1, 2] производные I и II, содержащие электроакцепторные и электродонорные заместители в бензольном кольце. Соединения получены по методам, описанным в [1].

В работе [2] для некоторых гидробромидов I отмечены двойные точки плавления. Это явление наблюдается и для описанных в работе гидробромидов I ( $R = \text{CH}_3\text{O}$ , F, Cl,  $\text{NO}_2$ ). В ИК спектрах оснований I ( $R = \text{CH}_3\text{O}$ , F, Cl,  $\text{NO}_2$ ) полоса поглощения  $\text{C}=\text{O}$  группы отсутствует, что соответствует [1, 2].

В ПМР спектрах дигидроимидазотиазолов II присутствуют сигналы протонов бензольного кольца в области 7—8 м. д., сигнал винильного протона при  $\text{C}_2$ —6 м. д. и сигнал метиленовых протонов в виде триплетов при 3,8 и 4,2 м. д.

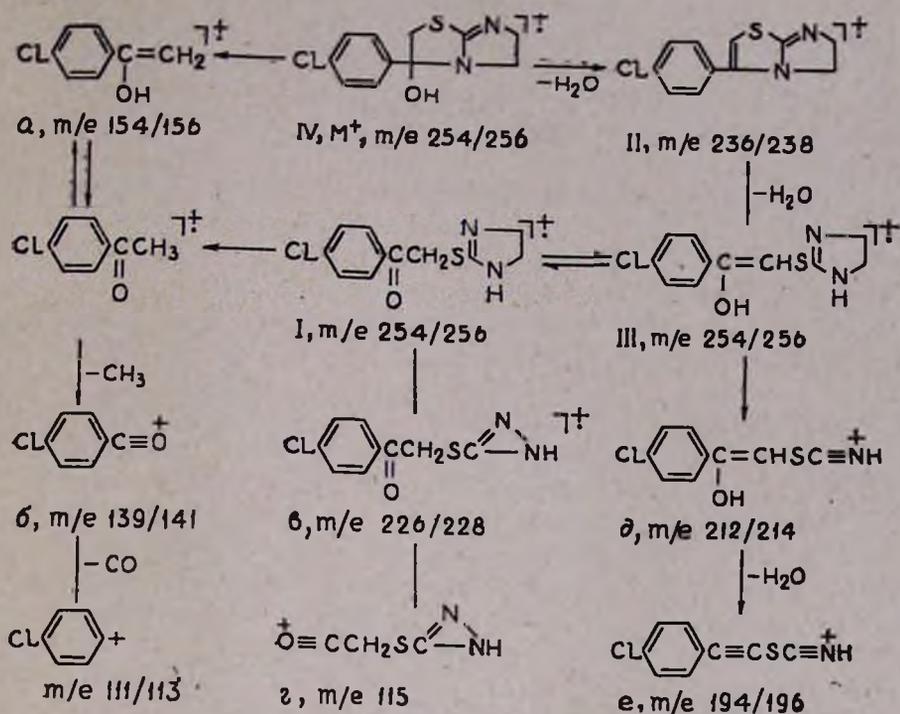
В ПМР спектрах I сигнал винильного протона отсутствует. Следовательно, аналогично [2] можно предположить, что основания I существуют в виде замещенных 3-фенил-3-окси-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-b]тиазолов (IV). Более определенные данные о структуре соединений были получены при исследовании их масс-спектров.

Таблица

М а с с - с п е к т р ы

Соединение	Масса ионов (интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика)						
II. $R = \text{CH}_3\text{O}$	232 (100) $\text{M}^+$	231 (61)	217 (12)	216 (23)	205 (6)	188 (7)	177 (24)
	164 (11)	159 (12)	132 (84)	121 (19)	117 (19)	82 (14)	80 (13)
II. $R = \text{F}$	220 (100) $\text{M}^+$	219 (42)	193 (6)	165 (18)	152 (31)	147 (5)	120 (50)
	109 (18)	95 (17)	85 (5)	83 (7)			
II. $R = \text{Cl}$	238 (35)	237 (30)	236 (100) $\text{M}^+$	235 (72)	211 (5)	209 (14)	183 (7)
	181 (21)	170 (6)	168 (19)	158 (25)	136 (56)	134 (12)	133 (11)
	113 (4)	111 (13)	72 (22)				
II. $R = \text{NO}_2$	247 (100) $\text{M}^+$	246 (56)	220 (20)	217 (24)	216 (18)	215 (8)	201 (20)
	200 (40)	179 (3)	174 (6)	172 (3)	149 (16)	147 (21)	134 (15)
	133 (14)	129 (8)	128 (7)	117 (24)	102 (10)	101 (9)	89 (12)
	73 (32)						
IV. $R = \text{CH}_3\text{O}$	250 (3) $\text{M}^+$	232 (100)	231 (76)	217 (8)	216 (12)	205 (6)	189 (6)
	188 (6)	177 (12)	164 (8)	159 (9)	135 (8)	132 (45)	121 (12)
	117 (9)	102 (8)	89 (10)				
IV. $R = \text{F}$	238 (16) $\text{M}^+$	220 (31)	219 (22)	210 (20)	206 (7)	205 (8)	196 (51)
	193 (4)	191 (6)	178 (10)	177 (12)	165 (10)	152 (36)	139 (9)
	138 (16)	124 (16)	123 (100)	120 (20)	115 (23)	109 (21)	102 (14)
	95 (41)	72 (22)					





Элиминирование воды из  $M^+$  III и  $M^+$  IV приводит к иону со строением 5,6-дигидроимидазотиазола II, дальнейшим распадом которого обусловлено появление пиков ионов, характерных для II. В масс-спектре присутствуют также достаточно интенсивные пики ионов a, б, в, образование которых можно объяснить исходя из кетоформы I. В спектре нитропроизводного I пики фрагментов в, г, е имеют незначительную интенсивность. Ионы в и д, полученные распадом ядра имидазолина, согласуются с литературными данными [3].

Для доказательства наличия енольной формы в образце I ( $R = F$ ) дейтерирован кипячением в дейтероэтаноле и снят его масс-спектр. В спектре дейтероаналога I ( $R = F$ , IVa, табл.) в области молекулярного иона появляются пики со значениями  $(M+1)^+$ ,  $(M+2)^+$  и  $(M+3)^+$  с интенсивностями 44, 18 и 8%, соответственно. Сдвиг пика иона e в спектре дейтероаналога на одну массовую единицу и пика a с  $m/e$  138 на 3 а. е. м. показывает, что в условиях дейтерирования замещению подвергается и NH группа гетероцикла.

Эти данные свидетельствуют, что наряду с формой IV в основаниях содержится и енольная форма III.

На основе анализа спектральных данных можно заключить, что основания, полученные взаимодействием фенацилбромидов с этилен-тиомочевинной, имеют строение 2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-б]тиазола и содержат кетоенольные формы I и III.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры — на "Varian T-60" в дейтерированном метаноле, пиридине или диметилсульфоксиде. В качестве внутреннего стандарта использован ТМС.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник, при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре на 30—40° ниже т. пл. вещества.

Индивидуальность I, II проверена ТСХ на силуфоле UV-254 в эфире (соединения остаются на старте) и в системе растворителей бутанол — уксусная кислота — вода, 4:1:5. Проявление — ультрафиолетовым светом.

Т. пл. соединений определена на микронагревательном столике «Бозниус». Для гидробромидов I указана в скобках температура, при которой заметно плавление вещества с последующей кристаллизацией.

*Замещенные 2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-*b*]тиазолы (IV)* получены из 0,04 моля соответствующего фенацилбромиды в 80 мл абс. ацетона и 4,5 г (0,04 моля) N,N'-этилентиомочевины, растворенной в 300 мл абс. ацетона аналогично [1]. Приведены R; выход гидробромиды, %; т. пл. гидробромиды, °C; т. пл. основания, °C; R<sub>f</sub>: CH<sub>3</sub>O, 83,5, (172—174), 232—234 (с разлож.), 144—145, 0,47; F, 70,0, (170—172), 196—197, 157—158, 0,47; Cl, 78,4, (156—160), 265—267, 149—150, 0,41; NO<sub>2</sub>, 76,8, (192—195), 281—283 (с разлож.), 160—161, 0,47.

*Замещенные 3-фенил-5,6-дигидроимидазо[2,1-*b*]тиазолы (II)* получены из 0,02 моля гидробромиды I и 50 мл абс. этанола аналогично [1]. Приведены R; выход, %; т. пл. гидробромиды, °C; т. пл. основания, °C (этанол—вода, 1:1), R<sub>f</sub>: CH<sub>3</sub>O, 71,5, 265—267 (с разлож.), 48—50, 0,40; F, 78,5, 194—195, 91—92, 0,43; Cl, 82,4, 269—271, 110—111, 0,38; NO<sub>2</sub>, 80,6, 279—281 (с разлож.), 204—206, 0,43.

## ՅԵՆԱՑԻԹԻՈՒՄԻՄԻԱԶՈՒԻՆՆԵՐ. ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ռ. Հ. ՀԱՐՈՅԱՆ

Սպեկտրալ անալիզի տվյալների հիման վրա ենթադրվում է, որ ֆենացիլբրոմիդների և N,N'-էթիլենթիոմիդանյութի փոխազդեցությամբ ստացված միացությունները ունեն 3-ֆենիլ-3-օքսի-2,3,5,6-տետրահիդրոիմիդազո[2,1-*b*] թիազոլային կառուցվածք և պարունակում են 2-ֆենացիլթիո-2-իմիդազոլին և նրա էնոլային ձևը:

PHENACYLTHIOIMIDAZOLINES.  
STRUCTURE AND MASS SPECTRA

M. A. IRADIAN, V. S. MIRZOYAN and R. A. AROYAN

On the basis of an analysis of spectral data it has been assumed that the compounds obtained by the interaction of phenacylbromides with *N,N'*-ethylenethiourea possess a 3-phenyl-3-oxy-2,3,5,6-tetrahydroimidazo-[2,1-b]thiazole structure and contain 2-phenacylthio-2-imidazoline and its enol form.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Fefer, L. C. King, J. Org. Chem.*, **26**, 828 (1961).
2. *C. J. Sharpe, R. S. Shadbolt, A. Ashford, J. W. Ross, J. Med. Chem.*, **14**, 977 (1971).
3. *M. Ohashi, N. Ohno, H. Kakisawa, A. Tatematsu, H. Yoshizunu, Org. Mass. Spectrosc.*, **1**, 703 (1968).