

ОСОБЕННОСТИ ИОДМЕТИЛИРОВАНИЯ S-СИЛИЛОРГАНИЛПРОИЗВОДНЫХ МЕРКАПТОАЗОЛОВ α -ИОДКЕТОНАМИ

© 2024 г. Н. О. Ярош¹, Л. В. Жилицкая^{1,*}, И. А. Дорофеев¹

¹ Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, 1664033 Россия

*e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 5 апреля 2024 г.

После доработки 12 июня 2024 г.

Принято к печати 14 июня 2024 г.

Реакцией иодметилирования 2/3-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бензимидазола или -1,2,4-триазола α -иодкетонами алифатического и ароматического рядов в отсутствие основных сред и растворителей получены неизвестные ранее соли на основе 2/3-меркаптоазолиевых катионов. Реакция 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бензоксазола с α -иодкетонами приводит к бис(бензоксазол-2-ил)дисульфоний-производным.

Ключевые слова: 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бензимидазол, 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бензоксазол, 3-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,2,4-триазол, иодметилирование, дисульфоний-дикаатионы, трииодиды

DOI: 10.31857/S0044460X24030113, **EDN:** FYFZIM

ВВЕДЕНИЕ

Недавно нами была изучена реакция кватернизации S-органисилилмеркаптобензотиазола α -иодкетонами с алифатическим, ароматическим и гетероароматическим заместителями [1]. Благодаря высокой реакционной способности связи C–I в иодкетонах алкилирование и образование продуктов протекает в условиях «зеленой» химии (в отсутствие основных сред, растворителей и катализаторов). Эта реакция легла в основу метода синтеза новых серосодержащих кремнийорганических солей – трииодидов на основе 2-меркаптобензотиазолиевых катионов. Обоснованность получения солевых форм определяется растущим интересом к солям гетероциклических соединений и широким диапазоном их применения: от ионных жидкостей [2], поверхностно-активных антисептиков, сельскохозяйственных химикатов [3–5], катализаторов [4, 5] до реагентов и прекурсоров в органическом,

элементоорганическом и фармацевтическом синтезе [6–9]. К началу наших исследований сведения об исчерпывающем алкилировании других кремнийорганических производных меркаптоазолов, а именно 2-меркаптобензимидазола, 2-меркаптобензоксазола и 3-меркапто-1,2,4-триазола в отсутствие основных сред и растворителей, отсутствуют. Внимание к этим производным предопределено их ценными свойствами. Приведем лишь несколько опубликованных примеров биологической активности этих производных [10–16]. Их кремнийорганические производные являются ценными реагентами [17] и строительными блоками в синтезе силатранов, оказывающих эффективное инсектицидное и нематоцидное действие [18], силесквioxанов, обладающих избирательной сорбционной активностью по отношению к золоту, палладию, платине в высших степенях окисления [19]. Исходя из этого, получение и изучение свойств гетероциклических соединений с различным сочетанием функций, обуславливающих

предпосылки для конструирования соединений с практически полезными свойствами, является важным направлением современного органического и кремнийорганического синтеза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной путь синтеза кремнийорганических производных меркаптоазолов основан на реакции каталитического S-алкилирования меркаптоазолов или их S-натриевых солей с триорганил(хлоралкил)-силанами в системе бензол–ДМФА [20, 21] или (иодметил)силанами в присутствии или в отсутствие основных сред без катализатора [17, 22].

Цель настоящего исследования – изучение реакций исчерпывающего алкилирования кремнийорганических меркаптопроизводных бензазолов и триазолов в одну препаративную стадию и получение иодидных солей на их основе. Для этого синтезированы кремнийорганические меркаптопроизводные бензазолов и триазола **1а–в** взаимодействием коммерчески доступных 2-меркаптобензимидазола, 2-меркаптобензоксазола и 3-меркапто-1,2,4-триазола с 1-(иодметил)диметил(фенил)силаном в присутствии мягкого основания (2,4,6-триметилпиридина) без растворителя в течение 3–5 ч [17] (схема 1). Роль растворителя выполнял кремнийорганический алкилирующий агент.

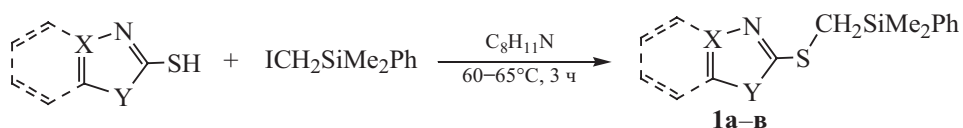
Основываясь на предложенном нами методе получения кремнийорганических трииодидов на основе 2-меркаптобензотиазола [1], соединения **1а–в** были вовлечены в реакцию алкилирования с α -иодкетонами, содержащими алкильный и ароматический заместители.

Взаимодействие 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бензимидазола **1а** с 1-иод-пропан-2-оном **2а** в соотношении 1:2 в отсутствие растворителя и основания при комнатной температуре приводит к

образованию (по данным УФ спектроскопии) смеси моно- и трииодидов 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бис(2-оксопропил)бензимидазолия **3а** и **4а** в одну препаративную стадию (схема 2). Полная конверсия реагентов достигается за 14 ч. В отсутствие растворителя смесь гомогенизируется за счет исходного иодкетона. Трииодид-анион соли **4а** формируется из иодид-аниона соли **3а** и молекулярного иода, генерируемого в реакционной смеси *in situ* при частичном восстановлении исходного иодметилкетона выделившимся в процессе алкилирования иодоводородом. Как было показано ранее, разделение смеси моно- и трииодидов не вызывает затруднений [23, 24] вследствие существенного различия их растворимости в ацетоне. При его добавлении к реакционной смеси моноиодиды легко осаждаются, что позволяет выделить их в чистом виде. Введение же в органическую молекулу атома кремния изменяет растворимость соединений, что не позволяет разделить моно- и трииодиды **3а** и **4а**, поэтому смесь продуктов далее обрабатывали молекулярным иодом. Выход соли **4а** составил 59% (схема 2).

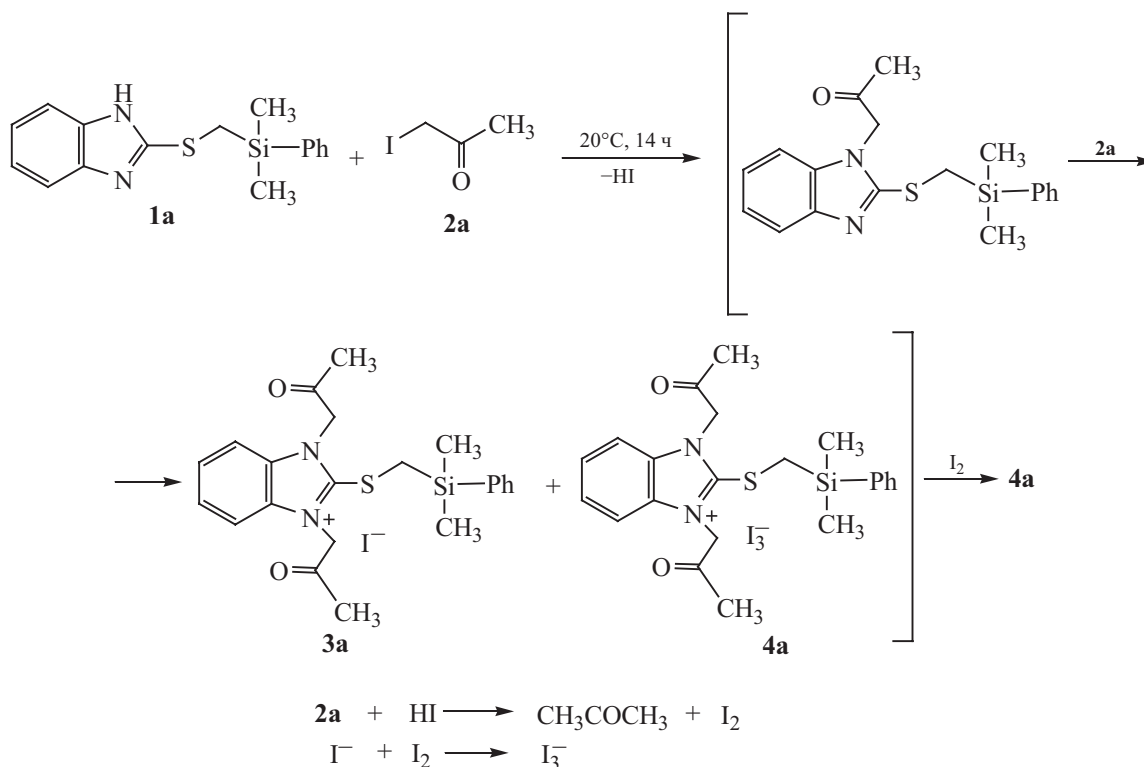
Реакция протекает по пиррольному и пиридиновым атомам азота, о чем свидетельствует появление в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C дополнительных сигналов, отвечающих новым группировкам CH_2 в соединении **4а**. В спектре ^1H – ^{13}C НМВС сигналу атома углерода метиленового фрагмента у атома азота при 56.56 м. д. отвечает дублет с центром при 5.91 м. д., соответствующий протонам метиленового фрагмента ($^1J_{\text{HC}}$ 149.1 Гц). Кроме того, сигнал протонов CH_2 -группы при атоме азота дает кросс-пики с сигналами углерода при 133.15, 152.73 и 199.42 м. д., отвечающие атомам углерода $\text{C}^{8,9}$ и C^2 бензимидазольного цикла и карбонильной группы соответственно. В спектре также присутствует сигнал протона метиленового фрагмента при атоме серы (2.76 м. д.), коррелирующий с сигналами

Схема 1.



X = C, Y = NH (**а**), O (**б**); X = N, Y = NH (**в**).

Схема 2.



углерода при 135.90 и 152.73 м. д., отвечающими атомам углеродам C^i фенильного заместителя при атоме кремния и C^2 бензимидазольного фрагмента.

Во избежание образования смеси иодидов взаимодействие бензимидазола **1a** с 2-иод-1-*n*-толил-этан-1-оном **2b** проводили в присутствии элементарного иода (схема 3). Реакция N-1,3-диалкилирования 2-меркаптопроизводного бензимидазола с иод-метилкетонем **2b** протекает аналогично. Выход трииодида 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бис[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]бензимидазолия **4b** составил 56%.

При замене бензимидазольного фрагмента в соединении **1a** на бензоксазольный алкилирование по атому азота становится минорным процессом. При взаимодействии 2-[диметил(фенил)силилметилтио]1,3-бензоксазола **1b** с иодкетонем **2a** в аналогичных условиях трииодид 2-[диметил(фенил)силилметилтио]3-(2-оксопропил)-1,3-бензоксазолия **5** образуется с незначительным выходом (12%). Основным соединением неожиданно оказался продукт, не

содержащий кремнийорганический фрагмент, а именно полииодид 1,2-бис(бензоксазол-2-ил)-1,2-бис[(4-метилфенил)-2-оксоэтил]дисульфоний-дicationa **6a** (схема 4). Его физико-химические характеристики совпали с таковыми для синтезированного нами ранее по реакции 2-меркаптобензоксазола или ди(2-бензоксазолил)дисульфида с 1-иод-пропан-2-оном [25]. Разделить иодиды **5** и **6a** удалось с помощью колоночной хроматографии.

Бензоксазол **1b** с 2-иод-1-*n*-толил-этан-1-оном **2b** в этих условиях не реагирует. При повышении температуры реакции соединения **1b** с кетоном **2b** до 45°C полная конверсия достигается за 20 ч. Однако в этих условиях продукт N-алкилирования зафиксирован лишь в следовых количествах, основным продуктом являлся неизвестный ранее полииодид 1,2-бис(бензоксазол-2-ил)-1,2-бис[(4-метилфенил)-2-оксоэтил]дисульфоний-дicationa **6b** (схема 5).

Образование дикатиона **6b** подтверждается наличием в спектре ^1H - ^{13}C НМВС соединения **6b** углеродного сигнала метиленового фрагмента у

Схема 3.

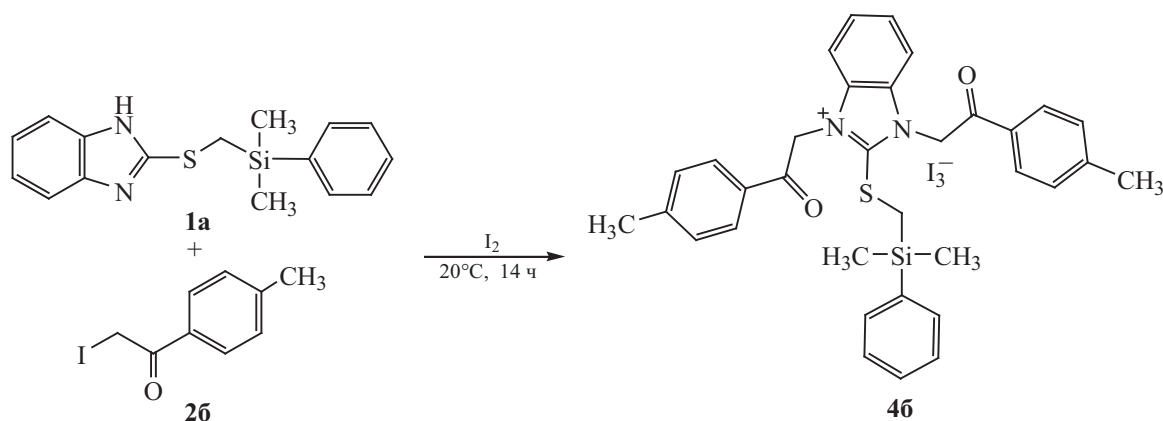


Схема 4.

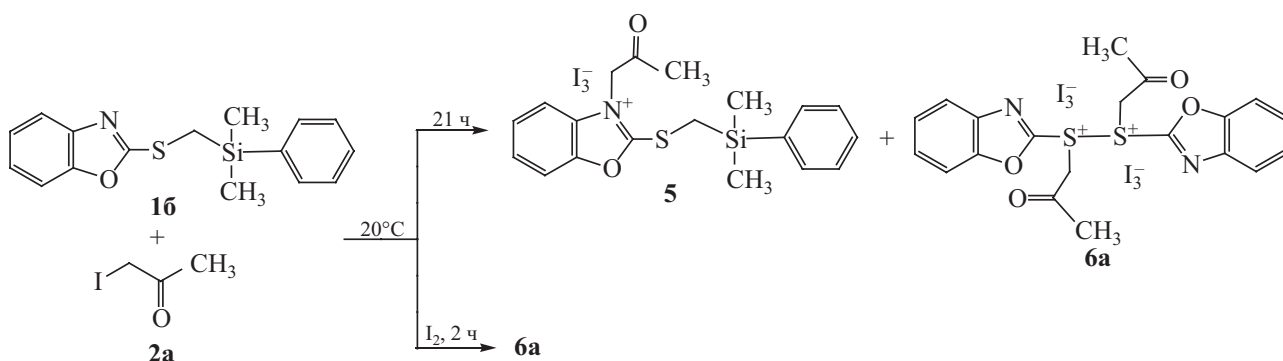
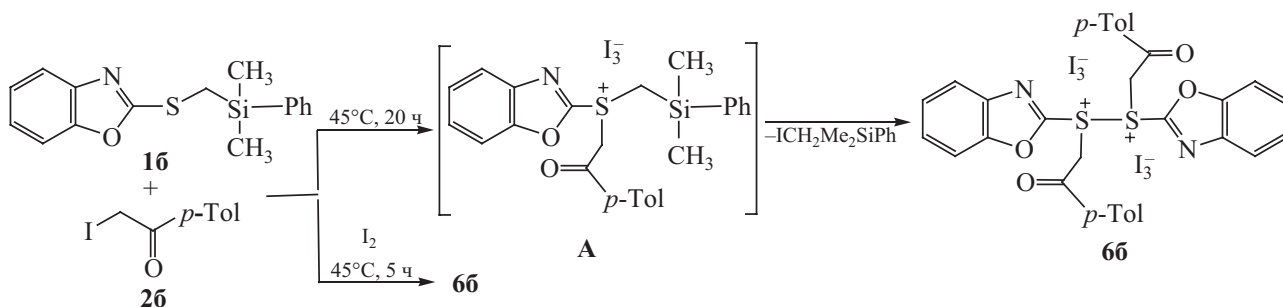


Схема 5.



атома серы при 48.79 м. д., коррелирующего с дублетом при 5.49 м. д., соответствующим протонам CH_2 -группы ($^1J_{HC}$ 140.0 Гц). Кроме того, сигнал протонов метиленовой группы при атоме серы (5.49 м. д.) дает кросс-пики с сигналами углерода

при 132.50, 158.48 и 191.76 м. д., отвечающими атомам углерода C^1 -толильного заместителя, C^2 бензимидазольного фрагмента и карбонильной группы соответственно. При этом отсутствует корреляция протонов метиленового фрагмента с атомом углерода

C⁹ бензоксазольного цикла. Кроме того, в данных элементного анализа соединений **6a** и **6b** отсутствует кремний. Все эти сведения подтверждают направление алкилирования по атому серы и образование S–S-дicationных систем.

Образование продуктов S-алкилирования **6a** и **6b**, вероятно, связано с более высокой электроотрицательностью атома кислорода в бензоксазольном фрагменте. Атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность, снижая нуклеофильность атома азота, и реакция бензоксазольного производного **1b** с иодкетонами частично протекает по атому серы с образованием неустойчивой сульфониевой соли (аддукт А), которая далее при элиминировании иодметилсилана превращается в полииодид **6b** с выходом 23% (схема 4). Низкий выход продукта реакции связан с расходом исходного иодметилкетона на образование трииодид-аниона вследствие протекания *in situ* параллельных реакций олигомеризации, превращений с кетоном, особенно при длительном нагревании на свету, и образования молекулярного иода (схема 6) [26]. Появление молекулярного иода в реакционной смеси приводит к образованию три-

иодид-анионов. Последние, как показали квантово-химические расчеты, стабилизируют дисульфоний-дикатионы [27]. Вероятно, наличие в реакционной смеси достаточного количества молекулярного иода, образующегося при восстановлении α-иодкетона иодоводородом, возникает также вследствие повышенной СН-кислотности метиленового фрагмента исходного соединения **1b**.

Для увеличения выхода продукта реакция алкилирования проведена в присутствии элементного иода (схема 5). Выход соли **6b** составил 49%.

Реакция 3-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,2,4-триазола **1b** с α-иодкетонами **2a**, **б** протекает аналогично взаимодействию бензимидазола **1a**. Кетоалкилирование проходит исчерпывающе по двум атомам азота с образованием смеси моно- и трииодида 3-[диметил(фенил)силилметилтио]-2,4-бис(2-оксопропил)-1,2,4-триазолия **7a**, **8a** и 3-[диметил(фенил)силилметилтио]-2,4-бис[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]-1,2,4-триазолия **7б**, **8б**, которые обрабатывали молекулярным иодом в ацетоне, получая соответствующие трииодиды триазолия **8a**, **б** с выходом 51 и 48% (схема 7).

Схема 6.

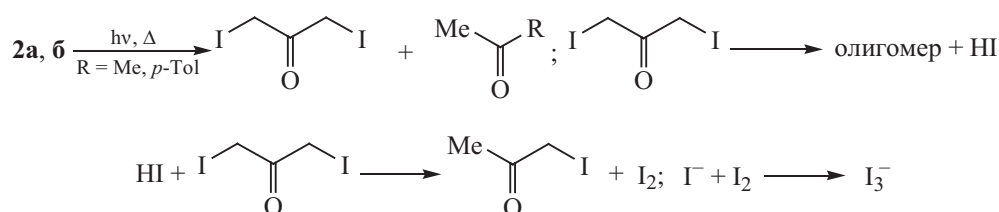
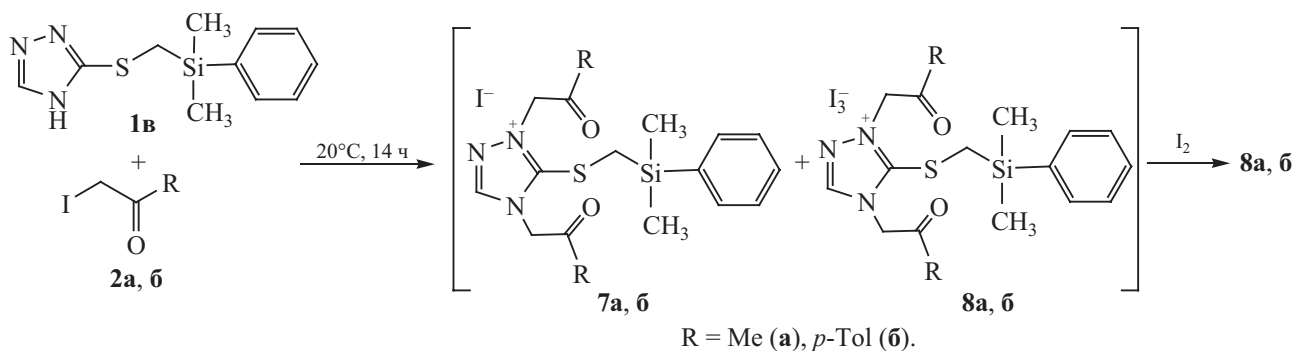


Схема 7.



Соединения **4а, б, 5** представляют собой темно-красные порошки, растворимые в хлороформе. Полииодиды **6а, б** и **8а, б** – темно-красные масла, растворимые в ацетоне и хлороформе соответственно. Соединения **8а, б** можно отнести к кремнийорганическим ионным жидкостям на основе триазолиевых катионов, которые могут найти применение в качестве ПАВ, растворителей органических, биоорганических и неорганических веществ [28, 29]. Состав и строение соединений **4а, б, 5, 6а, б** и **8а, б** подтверждены данными элементного анализа, ЯМР и УФ спектроскопии. В УФ спектрах синтезированных соединений наблюдаются характерные для аниона I_3^- полосы поглощения в области 191–192 и 360–362 нм [30].

ВЫВОДЫ

Таким образом, иодметилированием S-силилорганилпроизводных меркаптоазолов с органическими α -иодкетонами в мягких условиях в отсутствие растворителей и оснований получены полииодиды органических и кремнийорганических меркаптопроизводных бензозолов и триазолов. Показано, что направление алкилирования зависит от природы гетероцикла. В случае кремнийсодержащего 2-меркаптобензоксазола алкилирование протекает преимущественно с формированием кислородсодержащих гетероциклических S–S-дикатионных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , ^{13}C , ^{29}Si регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (Германия) с рабочими частотами 400.13 (1H), 100.61 (^{13}C), 79.5 (^{29}Si) МГц соответственно. В качестве растворителей использовали $CDCl_3$ или Me_2CO-d_6 . Химические сдвиги приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. Отнесение сигналов 1H и ^{13}C в спектрах выполнено методами 2D гетероядерной корреляции НМВС- gr ^{13}C – 1H . УФ-спектры записаны на спектрометре UV-Vis Lambda 35 в MeCN. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000 (Великобритания). Содержание иода определено меркурометрическим методом объемного анализа. Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A (Германия). Ход реакций контролировали по данным ЯМР 1H , ^{13}C и

методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент – ацетон, хлороформ, визуализация хроматограмм парами иода).

1-(Иодметил)диметил(фенил)силан **2а** получен ранее [32].

Взаимодействие 2/3-меркаптопроизводных бензимидазола, -бензоксазола, -1,2,4-триазола с 1-(иодметил)диметил(фенил)силаном (общая методика). Смесь 0.012 моля 2/3-меркаптопроизводного бензимидазола, бензоксазола или -1,2,4-триазола, 0.012 моля 1-(иодметил)диметил(фенил)силана и 0.012 моля 2,4,6-триметилпиридина перемешивали при температуре 60–65°C 3 ч до полной конверсии 2-меркаптоазолов. Затвердевшую реакционную массу растворяли в 10 мл ацетона. Соль отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром. Растворители из фильтрата удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в ацетоне и очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя ацетон в качестве элюента. После испарения растворителя твердый остаток соединений **1а–в** сушили в вакууме. Физико-химические характеристики соединений **1а–в** совпадали с литературными данными [17].

Взаимодействие меркаптопроизводных 1а–в с иодметилкетонами 2а, б (общая методика). Смесь 2.00 ммоль кремнийорганических производных меркаптоазолов **1а, в** и 4.00 ммоль **1б** и 4.00 ммоль иодкетона **2а, б** перемешивали при комнатной температуре (для соединений **1а, в**) и при 45°C (для соединения **1б**) в течение 14–21 ч. Смесь продуктов (**3а, б** и **4а, б**), (**7а, б** и **8а, б**) перемешивали с 2 ммоль элементного иода. По окончании реакции остаток осаждали 35 мл гексана, промывали охлажденным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Смесь продуктов **5** и **6а** разделяли колоночной хроматографией (элюент – хлороформ, ацетон). После испарения растворителя твердый остаток соединений **5** и **6а** сушили в вакууме.

Триодид 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бис(2-оксопропил)бензимидазолия (4а). Выход 0.93 г (59%), темно-красный порошок, т. пл. 144–145°C. Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.50 с (6H, CH_3), 2.46 с (6H, $COCH_3$), 2.76 с (2H, SCH_2), 5.91 с (4H, CH_2N), 7.42–7.50 м (3H, Ph), 7.62–7.69 м (2H, Ph), 7.70–7.76 м (2H, Ph), 7.93–8.00 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_C , м. д.: –3.53 (CH_3), 22.03 (CH_2S), 27.71 ($COCH_3$), 56.56 (NCH_2),

114.28 ($C^{4,7}$), 128.58 (C^m), 129.07 ($C^{5,6}$), 130.99 (C^p), 133.15 ($C^{8,9}$), 134.69 (C^o), 135.90 (C^i), 152.73 (C^2), 199.42 (CO). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6): δ_{Si} –2.0 м. д. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} , нм: 292, 362. Найдено, %: C 33.14; H 3.40; I 47.74; N 3.27; S 4.15; Si 3.46. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: C 33.35; H 3.44; I 48.05; N 3.54; S 4.04; Si 3.54.

Триодид 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-1,3-бис[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]бензимидазолия (4б). Выход 1.06 г (56%), темно-красный порошок, т. пл. 123–125°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.42 с (6H, SiCH_3), 2.46 с (6H, CH_3), 2.84 с (2H, SCH_2), 5.96 с (4H, CH_2N), 7.28–7.78 м (13H, Ar), 8.05 д (4H, CH-Tol, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: –2.37 (SiCH_3), 19.33 (CH_2S), 22.69 (CH_3), 51.82 (NCH_2), 114.20 ($C^{4,7}$), 128.89 (C^m), 128.97 ($C^{5,6}$), 129.83 (C_{Tol}), 130.56 (C^p), 133.78 (C_{Tol}), 134.46 ($C^{8,9}$), 134.60 (C^o), 135.58 (C^i), 139.28 (C_{Tol}), 144.40 (C_{Tol}), 154.97 (C^2), 192.21 (CO). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –2.4 м. д.. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} , нм: 291, 362. Найдено, %: C 43.01; H 3.44; I 41.14; N 3.07; S 3.51; Si 2.66. $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: C 43.24; H 3.74; I 40.31; N 2.97; S 3.39; Si 2.97.

Триодид 2-[диметил(фенил)силилметилтио]-3-(2-оксопропил)-1,3-бензоксазолия (5). Выход 0.18 г (12%), темно-красный порошок, т. пл. 118–119°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.65 с (6H, SiCH_3), 2.61 с (3H, CH_3), 3.12 с (2H, SCH_2), 5.48 с (2H, CH_2), 7.11 д. д (1H, H^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, 8.1 Гц), 7.43–7.54 м (2H, $\text{H}^{4,6}$), 7.72 д (1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: –3.58 (SiCH_3), 17.86 (SCH_2), 27.60 (CH_3), 51.50 (NCH_2), 108.81 (C^4), 110.47 (C^7), 123.26 (C^6), 124.42 (C^5), 128.51 (C^o), 129.55 (C^p), 133.93 (C^m), 134.18 (C^i), 136.17 (C^9), 142.71 (C^8), 179.82 (C^2), 195.31 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –2.1 м. д. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} , нм: 292, 361. Найдено, %: C 30.49; H 2.81; I 50.76; N 1.87; S 4.10; Si 3.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{I}_3\text{NO}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: C 30.95; H 3.01; I 51.64; N 1.90; S 4.35; Si 3.81.

Полиодид 1,2-бис(бензоксазол-2-ил)-1,2-бис[(4-метилфенил)-2-оксоэтил]дисульфоний-дикаатиона (6б). Выход 0.65 г (49%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.44 с (3H, CH_3), 5.49 с (2H, CH_2), 7.13–7.21 м (3H, H-Ph), 7.28–7.38 м (1H, H-Ph), 7.30 д (2H, H^o , $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.42 д (2H, H^m , $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: 21.60 (CH_3), 48.79 (NCH_2), 109.97

(C^4), 110.34 (C^7), 123.13, 124.64 ($C^{5,6}$), 129.11 (C^o), 130.29 (C^9), 130.32 (C^m), 132.50 (C^i), 143.57 (C^8), 145.86 (C^p), 158.48 (C^2), 191.76 (C=O). УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} , нм: 292, 362. Найдено, %: C 28.49; H 1.81; I 56.76; N 2.17; S 4.78. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{I}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 28.94; H 1.97; I 57.33; N 2.11; S 4.83.

Триодид 3-[диметил(фенил)силилметилтио]-2,4-бис(2-оксопропил)-1,2,4-триазолия (8а). Выход 0.75 г (51%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.44 с (6H, CH_3), 2.45 с (6H, COCH_3), 2.78 с (2H, SCH_2), 5.27 с (2H, CH_2N), 5.52 с (2H, CH_2N), 7.37–7.48 м (5H, Ph), 9.79 с (1H, CH^5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: –3.09 (SiCH_3), 18.02 (CH_2S), 28.46, 28.52 (COCH_3), 56.56, 62.02 (NCH_2), 128.36 (C^m), 130.30 (C^p), 134.16 (C^o), 135.00 (C^i), 145.60 (C^5), 158.06 (C^2), 196.54 (CO). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –3.1 м. д. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} , нм: 292, 362. Найдено, %: C 26.84; H 3.44; I 50.74; N 5.37; S 4.55; Si 3.46. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: C 27.47; H 3.25; I 51.22; N 5.65; S 4.31; Si 3.78.

Триодид 3-[диметил(фенил)силилметилтио]-2,4-бис[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]-1,2,4-триазолия (8б). Выход 0.82 г (48%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.47 с (6H, SiCH_3), 2.46 с (3H, CH_3), 2.47 с (3H, CH_3), 2.80 с (2H, SCH_2), 5.88 с (2H, CH_2N), 6.11 с (2H, CH_2N), 7.35–7.40 м (5H, Ph, CH-Tol), 7.53 д (2H, CH-Tol, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 7.87 д (2H, CH-Tol, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 7.94–7.99 м (4H, Ph, CH-Tol), 9.89 с (1H, CH^5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: –3.12 (SiCH_3), 18.14 (CH_2S), 22.09, 22.06 (CH_3), 54.21, 59.58 (NCH_2), 128.35 (C_{Tol}), 129.02 (C^p_{Ph}), 130.21, 130.27, 133.74 ($C_{\text{Ph,Tol}}$), 146.36, 146.72, 146.93 ($C^i_{\text{Ph,Tol}}$), 144.14 (C^p_{Tol}), 151.79 (C^2), 187.20, 187.22 (CO). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –2.5 м. д. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} , нм: 291, 362. Найдено, %: C 38.74; H 3.44; I 42.74; N 4.47; S 3.55; Si 3.26. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: C 38.90; H 3.60; I 42.52; N 4.69; S 3.58; Si 3.14.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ярош Нина Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8096-4656>

Жилицкая Лариса Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6076-5924>

Дорофеев Иван Афанасьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4646-6554>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Авторы выражают благодарность Зинченко С.В. за снятие двумерных спектров НМВС ^1H – ^{13}C .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Дорофеев И.А. // ЖОХ. 2023. Т. 93. С. 226; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Dorofeev I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. P. 286. doi 10.1134/S1070363223020081
2. Сиваев И.Б. // ХГС. 2017. Т. 53. С. 638; Sivaev I.B. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. P. 638. doi 10.1007/s10593-017-2106-9
3. Zhang T.H., He H.X., Du J.L., He Z.J., Yao S. // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 2011. doi 10.3390/molecules23082011
4. Singh A., Chopra H.K. // Tetrahedron: Asym. 2017. Vol. 28. P. 414. doi 10.1016/j.tetasy.2017.02.008
5. Haifei Z., Dongmei L., Tingting K., Ye W., Xiaoxiang Z., Xinbao Z. // Chin. J. Org. Chem. 2016. Vol. 36. P. 1104. doi 10.6023/cjoc201511019
6. Chourasiya S.S., Kathuria D., Singh S., Sonawane V.C., Chakrabortia A.K., Bharatam P.V. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 80027. doi 10.1039/c5ra12925g
7. Banerjee M., Karri R., Chalana A., Das R., Rai R.K., Rawat K.S., Pathak B., Roy G. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 5696. doi 10.1002/chem.201605238
8. Tian H., Yu Z., Hagfeldt A., Kloo L., Sun L. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 9413. doi 10.1021/ja2030933
9. Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. P. 352. doi 10.1016/j.mencom.2017.07.010
10. Мелоян Е.К., Сафроненко А.В., Ганцгорн Е.В., Хмара Л.Е., Голубева А.О., Джабр М.А. // Биомедицина. 2021. Т. 17. С. 111; Meloyan E.K., Safronenko, A.V., Gantsgorn E.V., Hmara L.E., Golubeva A.O., Jabr M.A. // J. Biomed. 2021. Vol. 17. P. 111. doi 10.33647/2074-5982-17-3-111-118
11. Riyadh S.M., Gomh S.M. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 24994. doi 10.1039/d0ra04208k A
12. Miyajima A., Kuroda Y., Sakemi-Hoshikawa K., Usami M., Mitsunaga K., Irie T., Ohno Y., Sunouchi M. // Toxic. Rep. 2020. Vol. 7. P. 979. doi 10.1016/j.toxrep.2020.08.003
13. Dincel E.D., Ulusoy-Güzeldemirci N., Şatana D., Küçükbasmacı Ö. // J. Heterocycl. Chem. 2021. Vol. 58. P. 195. doi 10.1002/jhet.4159
14. Balogun M.M., Shamim S., Khan K.M., Salar U., Oladosu I.A., Lateef M., Wadood A., Taha M., Moronkola D.O., Rehman A.U., Rahim F., Perveen S. // ChemistrySelect. 2021. Vol. 6. P. 8490. doi 10.1002/slct.202102362
15. Alanazi M.M., Aldawas S., Alsaif N.A. // Pharmaceuticals. 2023. Vol. 16. P. 97. doi 10.3390/ph16010097
16. Ali M., Ali S., Khan M., Rashid U., Ahmad M., Khan A., Al-Harrasi A., Ullah F., Latif A. // Bioorg. Chem. 2018. Vol. 80. P. 472. doi 10.1016/j.bioorg.2018.06.032
17. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. С. 789; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 833. doi 10.1134/S1070428020050164
18. Воронков М.Г., Трофимова О.М., Болгова Ю.И., Чернов Н.Ф. // ХГС. 2001. Т. 37. С. 1487; Voronkov M.G., Trofimova O.M., Bolgova Y.I., Chernov N.F. // Chem. Heterocycl. Compd. 2001. Vol. 37. P. 1358. doi 10.1023/A:1017994916574
19. Воронков М.Г., Чернов Н.Ф., Трофимова О.М., Аксаментова Т.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. С. 1965; Voronkov M.G., Chernov N.F., Trofimova O.M., Aksamentova T.N. // Russ. Chem. Bull. 1993. Vol. 42. P. 1883.
20. Гребнева Е.А., Болгова Ю.Я., Трофимова О.М., Альбанов А.И., Бородин Т.Н. // ХГС. 2019. Т. 55. С. 762; Grebneva E.A., Bolgova, Y.I., Trofimova O.M., Albanov A.I., Borodina T.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. P. 762. doi 10.1007/s10593-019-02532-3
21. Абеле Э., Абеле Р., Арсенян П., Беляков С., Веверис М., Лукевич Э. // ХГС. 2007. Т. 43. С. 274; Abele E., Abele R., Arsenyan P., Belyakov S., Veveris M., Lukevics E. // Chem. Heterocycl. Compd. 2007. Vol. 43. P. 220. doi 10.1007/s10593-007-0034-9
22. Жилицкая Л.В., Ярош Н.О., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. // ЖОХ. 2020. Т. 90. С. 1047; Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 1235. doi 10.1134/S1070363220070105
23. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И., Клыба Л.В. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. С. 1229; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I., Klyba L.V. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. P. 1223. doi 10.1134/S1070428016080261
24. Ярош Н.О., Дорофеев И.А., Жилицкая Л.В. // ЖОрХ. 2023. Т. 59. С. 588; Yarosh N.O., Dorofeev I.A., Zhilitskaya L.V. // Russ. J. Org. Chem. 2023. Vol. 59. P. 769. doi 10.1134/S1070428023050044
25. Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Жилицкая Л.В., Ярош Н.О., Ларина Л.И. // ЖОХ. 2018. Т. 54. С. 1215; Shagun L.G.,

- Dorofeev I.A., Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Larina L.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. P. 1228. doi 10.1134/S1070428018080183
26. Воронков М.Г., Дорофеев И.А., Токарева И.А., Смирнов В.И., Вакульская Т.И., Хуцишвили С.С., Шагун Л.Г. // ЖОХ. 2010. Т. 80. С. 225; *Voronkov M.G., Dorofeev I.A., Tokareva I.A., Smirnov V.I., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Shagun L.G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 250. doi 10.1134/S1070363210020118
27. Шагун В.А., Дорофеев И.А., Шагун Л.Г. // ЖОХ. 2017. Т. 53. С. 423; *Shagun V.A., Yarosh N.O., Shagun L.G.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. P. 423. doi 10.1134/S1070428017030186
28. *Hesemann P., Nguyen T.P., Hankari S.E.* // Materials. 2014. Vol. 7. P. 2978. doi 10.3390/ma7042978
29. *Al-Mohammed N.N., Hussen R.S.D., Alias Y., Abdullah Z.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 2869. doi 10.1039/C4RA14027C
30. *Reiller P., Mercier-Bion F., Gimenez N., Barre N., Miserque F.* // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94. P. 739. doi 10.1524/ract.2006.94.9.739
31. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И. // ЖОХ. 2017. Т. 53. С. 413; *Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. P. 413. doi 10.1134/S1070428017030162

Iodomethylation of *S*-Silylorganyl Mercaptoazole Derivatives with α -Iodoketones

N. O. Yarosh^a, L. V. Zhilitskaya^{a,*}, and I. A. Dorofeev^a

^a A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Received April 5, 2024; revised June 12, 2024; accepted June 14, 2024

The iodomethylation of 2/3-[dimethyl(phenyl)silylmethylthio]-1,3-benzimidazoles or -1,2,4-triazole with α -iodoketones of the aliphatic and aromatic series in the absence of basic media and solvents leads to formation of unknown salts based on 2/3-mercaptoazolium cations. Reaction of 2-[dimethyl(phenyl)silylmethylthio]-1,3-benzoxazole with α -iodoketones afforded bis(benzoxazol-2-yl)disulfonium derivatives.

Keywords: 2-[dimethyl(phenyl)silylmethylthio]-1,3-benzimidazole, 2-[dimethyl(phenyl)silyl-methylthio]-1,3-benzoxazole, 3-[dimethyl(phenyl)silylmethylthio]-1,2,4-triazole, iodomethylation, disulfonium dications, triiodides