

РЕАКЦИИ 4,5-ДИМЕТИЛИМИДАЗОЛ-2-ТИОНА И БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ТИОНА С ДИАЛКИЛХЛОРЕТИНФОСФОНАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА КАЛИЯ

© 2020 г. А. А. Бабушкина^{а,*}, Д. М. Егоров^а, Д. Д. Карцев^б,
Ю. Л. Питерская^а, В. С. Завгородний^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: babushkina.nastya@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2020 г.

После доработки 7 марта 2020 г.

Принято к печати 15 марта 2020 г.

Взаимодействие диалкилхлорэтинфосфонатов с замещенными имидазол-2-тионами и бензимидазол-2-тионом в среде безводного ацетонитрила протекает селективно с образованием алкенфосфонатов. Проведение реакции в аналогичных условиях с использованием эквимолярного количества безводного K_2CO_3 неожиданно приводит к образованию конденсированных циклических фосфонатов, а именно диалкил- $\{5,6\}$ -диметил(бензо)имидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил}фосфонатов с высокими выходами.

Ключевые слова: диалкилхлорэтинфосфонат, имидазо[2,1-*b*]тиазол, фосфорилирование, 1,3-тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол

DOI: 10.31857/S0044460X20070045

Многие гетероциклические соединения обладают высокой биологической активностью, что обуславливает их широкое применение в качестве базовых структур для создания новых лекарственных препаратов. Имидазольное и бензимидазольное ядра являются одними из основных фармакофорных структур, модификации которых в последнее время уделяется большое внимание. Одним из направлений подобной модификации является получение на их основе конденсированных тиазольных производных. Замещенные имидазо[2,1-*b*]тиазолы и [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы проявляют широкий спектр биологической активности: противогельминтной [1], противогрибковой [2], антибактериальной [2], противоопухолевой [3, 4], жаропонижающей [4, 5] и иммуномодулирующей [4]. Кроме того, некоторые соединения этого ряда обладают выраженным действием на высшую нервную деятельность за счет сродства

к различным активным центрам головного мозга [6, 7]. Модификация данных гетероциклических структур фосфонатным фрагментом может расширить спектр их биологической активности [8], а также увеличить их гидрофильность, тем самым увеличивая растворимость в воде.

Существуют несколько методов получения имидазо[2,1-*b*]тиазолов и [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов. Наиболее распространенным является взаимодействие имидазол-2-тионов с α -галогенкетонами (α -галогенальдегидами) с последующей дегидратацией [9, 10]. В последнее время все чаще прибегают к синтезу подобных структур взаимодействием имидазол-2-тионов с ацетиленовыми производными. В качестве катализаторов выступают соединения меди или палладия [11–13].

Ранее в ходе систематических исследований нами были изучены реакции диалкилхлорэтинфосфонатов с имидазол-2-тионами [14–16] и бен-

Схема 1.

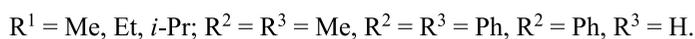
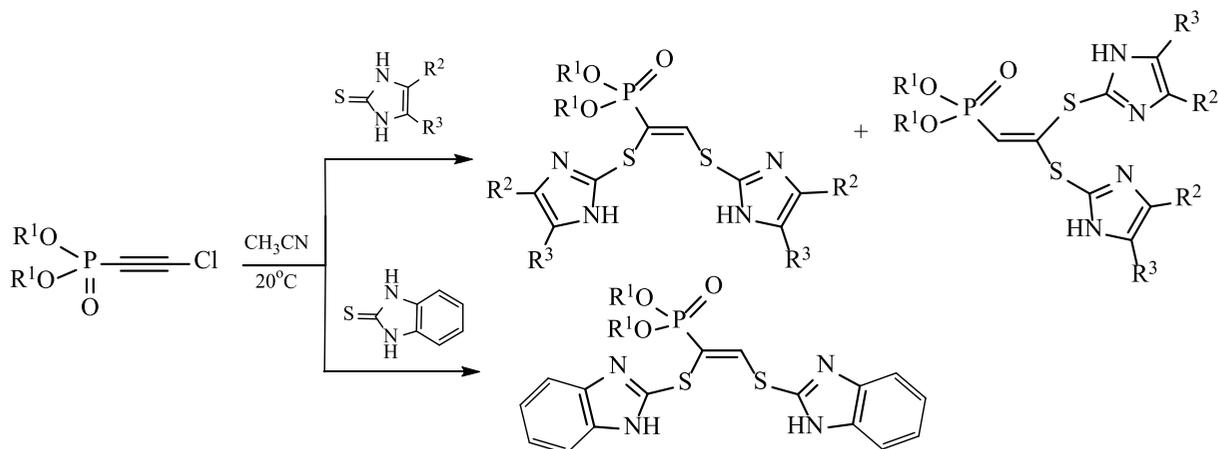
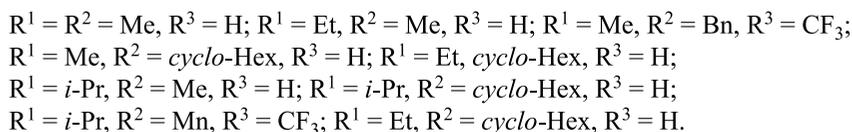
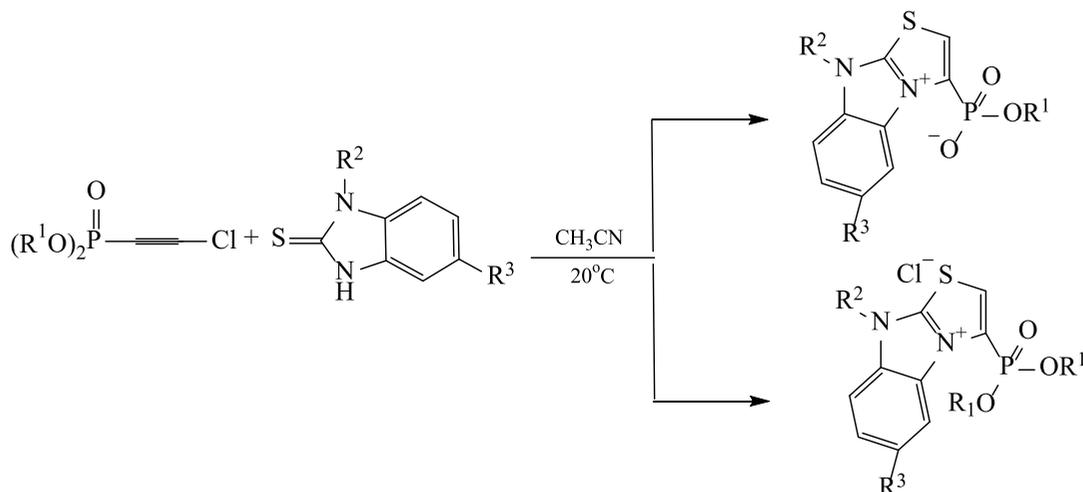


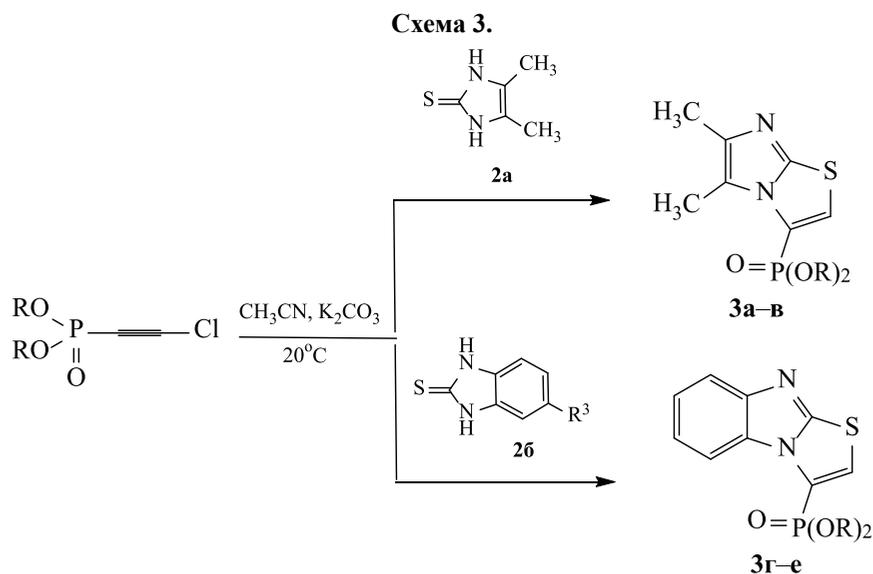
Схема 2.



имидазол-2-тионом [17]. Было установлено, что реакции проходят преимущественно с образованием продуктов двойного присоединения – линейных алкенфосфонатов (схема 1).

Реакции 1-замещенных бензимидазол-2-тионов с диалкилхлорэтинфосфонатами протекают с другой хемонаправленностью в аналогичных условиях [17], приводя к образованию циклических диалкоксифосфорил-(9*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]-тиазол-3-ил-4-ия) хлоридов (схема 2).

В настоящей работе изучено взаимодействие диалкилхлорэтинфосфонатов **1а–в** с 4,5-диметилимидазол-2-тионом **2а** и бензимидазол-2-тионом **2б** в абсолютном ацетонитриле в присутствии эквимолярного количества K_2CO_3 при комнатной температуре. Установлено, что реакции протекают хемо- и региоселективно с образованием диалкил-(5,6-диметил-5,6-дигидроимидазо[2,1-*b*]-тиазол-3-ил)фосфонатов **3а–в** и диалкилбензо[4,5]-имидазо[2,1-*b*]-тиазол-3-илфосфонатов **3г–е** соответственно (схема 3).



Химический сдвиг ядра фосфора полученных соединений находится в интервале от -0.26 до 6.25 м. д. (см. таблицу). В спектрах ЯМР ^1H соединений **3а–е** присутствует дублетный сигнал протона второго положения ароматической системы с химическим сдвигом в интервале от 7.49 до 7.71 м. д. и характерной для циклических соединений константой спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора $^3J_{\text{HP}} = 7.3\text{--}7.4$ Гц. Наиболее информативны для доказательства строения полученных соединений спектры ЯМР ^{13}C . Так, атомы углерода тиазольного кольца резонируют дублетными сигналами в области $120.63\text{--}123.61$ м. д. с большой КССВ с ядром фосфора $^1J_{\text{CP}} = 214.2\text{--}220.8$ Гц и при $124.75\text{--}126.33$ м. д. с меньшей

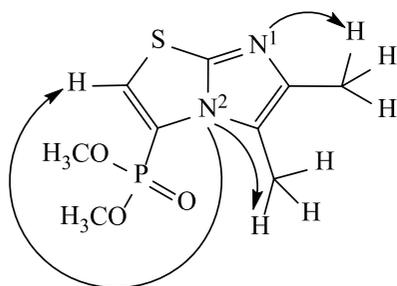
КССВ, $^2J_{\text{CP}} = 19.0\text{--}19.7$ Гц. В самом слабом поле ($147.32\text{--}156.95$ м. д.) регистрируется дублетный сигнал малой интенсивности с КССВ $^3J_{\text{CP}} = 11.3\text{--}11.9$ Гц, относящийся к атому углерода фрагмента $\text{SC}=\text{N}$. Стоит отметить, что константа $^3J_{\text{CP}}$ не наблюдалась в спектрах линейных алкенфосфонатов [18].

Образование конденсированной системы также подтверждают данные гетероядерной корреляционной спектроскопии $^1\text{H}\text{--}^{15}\text{N}$ НМВС. На примере соединения **3в** было установлено, что сигналы атомов азота N^1 и N^2 регистрируются в областях 233.94 и 199.42 м. д. соответственно. При этом наблюдается взаимодействие только одно-

Основные параметры спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P соединений **3а–е**

№	δ_{H} , м. д. (J , Гц) PC=CH	δ_{C} , м. д. (J , Гц)			δ_{P} , м. д.
		PC=CH	PC=CH	N=CS	
3а	7.71	121.69	126.04	156.98	5.63
	($^3J_{\text{HP}} = 7.4$)	($^1J_{\text{CP}} = 216.2$)	($^2J_{\text{CP}} = 19.2$)	($^3J_{\text{CP}} = 11.9$)	
3б	7.71	123.24	125.59	156.95	2.24
	($^3J_{\text{HP}} = 7.3$)	($^1J_{\text{CP}} = 214.2$)	($^2J_{\text{CP}} = 19.0$)	($^3J_{\text{CP}} = 11.3$)	
3в	7.68	122.30	124.75	156.80	-0.26
	($^3J_{\text{HP}} = 7.3$)	($^1J_{\text{CP}} = 220.8$)	($^2J_{\text{CP}} = 19.2$)	($^3J_{\text{CP}} = 11.3$)	
3г	7.49	120.63	126.78	147.32	6.25
	($^3J_{\text{HP}} = 7.3$)	($^1J_{\text{CP}} = 218.9$)	($^2J_{\text{CP}} = 19.5$)	($^3J_{\text{CP}} = 11.6$)	
3д	7.59	122.14	126.33	147.60	3.52
	($^3J_{\text{HP}} = 7.4$)	($^1J_{\text{CP}} = 216.6$)	($^2J_{\text{CP}} = 19.6$)	($^3J_{\text{CP}} = 11.3$)	
3е	7.52	123.61	125.62	147.61	0.87
	($^3J_{\text{HP}} = 7.4$)	($^1J_{\text{CP}} = 216.0$)	($^2J_{\text{CP}} = 19.7$)	($^3J_{\text{CP}} = 11.4$)	

Схема 4.



го атома азота N² с протоном тиазольного цикла Н¹ (схема 4). Следует отметить, что подобные взаимодействия не наблюдались в случае ранее исследованных продуктов линейного строения.

Нами предложен вероятный механизм протекания реакций в присутствии карбоната калия в качестве основания (схема 5). Вероятно, на первом этапе происходит взаимодействие диалкилхлорэтинфосфоната с атомом серы имидазол-2-тиона (бензимидазол-2-тиона), приводящее к образованию соответствующего сульфениевого катиона А, стабилизация которого происходит путем отщепления хлористого водорода. К₂СО₃ выступает в роли акцептора выделяющегося хлористого водорода. На следующей стадии протекает внутримолекулярная 5-эндо-диг-циклизация, приводящая к образованию целевых продуктов. В соответствии с правилом Болдуина [19], данный тип циклизаций является выгодным с энергетической точки зрения и проходит с высокой скоростью.

Таким образом, показано, что взаимодействие диалкилхлорэтинфосфонатов с 4,5-диметилимидазол-2-тионом и незамещенным бензими-

дазол-2-тионом в присутствии эквимолярного количества безводного К₂СО₃ приводит к образованию новых диалкил-{5,6-диметил(бензо)имидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил} фосфонатов.

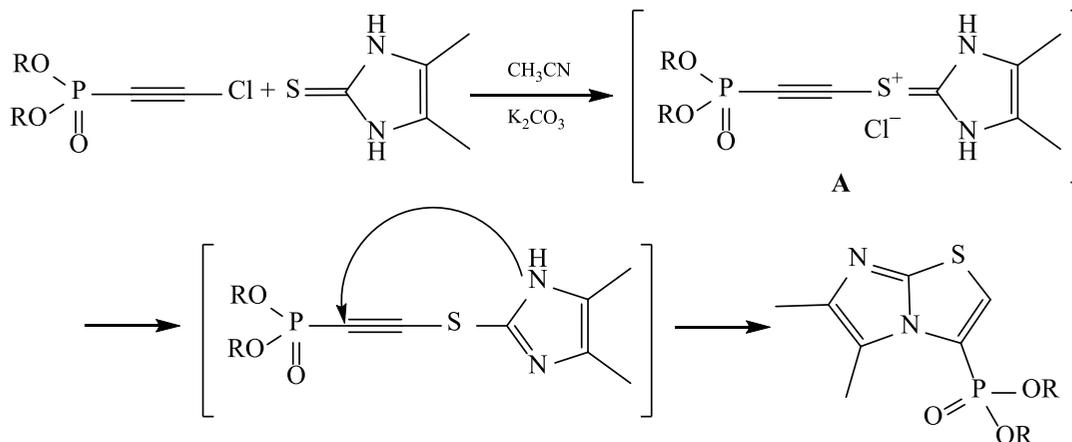
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P сняты на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay на частотах 400.17 (¹H), 100.62 (¹³C) и 161.98 МГц (³¹P).

Общая методика получения соединений 3а-е. Смесь 0.001 моль соответствующего диалкилхлорэтинфосфоната **1а-в**, 0.001 моль 4,5-диметилимидазол-2-тиона **2а** или бензимидазол-2-тиона **2б** и 0.0012 моль карбоната калия в 10 мл абсолютного ацетонитрила перемешивали при комнатной температуре в течение 7–10 ч. Ход реакции контролировали методом ЯМР ³¹P. После завершения реакции осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель, полученный остаток перекристаллизовывали из этилового спирта.

Диметилбензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]тиазол-3-илфосфонат (3а). Выход 81%, бесцветные кристаллы, т. пл. 117–118°С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.92 д (6H, РОСН₃, ³J_{HP}=11.6 Гц), 7.34 м (1H, Н_{бенз}), 7.43 м (1H, Н_{бенз}), 7.71 д (1H, СН=СР, ³J_{HP}=7.4 Гц), 7.84 м (1H, Н_{бенз}), 8.08 м (1H, Н_{бенз}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 53.72 д (РОСН₃, ²J_{CP}=5.2 Гц), 112.29 (С_{бенз}), 119.39 (С_{бенз}), 121.69 д (РС=СН, ¹J_{CP}=216.2 Гц), 121.76 (С_{бенз}), 123.92 (С_{бенз}), 126.04 д (РС=СН, ²J_{CP}=19.2 Гц), 130.00 (С_{бенз}), 148.34 (С_{бенз}), 156.98 д (N=СS, ³J_{CP}=11.9 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 5.63 м. д.

Схема 5.



Диэтилбензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил-фосфонат (3б). Выход 79%, бесцветные кристаллы, т. пл. 112°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.37 т (6H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 4.19–4.26 д. к (2H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 9.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 4.36 д. к (2H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 9.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц), 7.34 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$), 7.44 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$), 7.71 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$ Гц), 7.84 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$), 8.15 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.26 д (POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{CP}} = 6.4$ Гц), 63.80 д (POCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 5.2$ Гц), 112.69 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 119.08 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 121.77 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 123.24 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^1J_{\text{CP}} = 214.2$ Гц), 125.59 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^2J_{\text{CP}} = 19.0$ Гц), 129.90 ($\text{C}_{\text{бенз}}\text{N}$), 147.60 ($\text{C}_{\text{бенз}}\text{N}$), 156.95 д ($\text{N}=\text{CS}$, $^3J_{\text{CP}} = 11.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 2.24$ м. д.

Диизопропилбензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил-фосфонат (3в). Выход 87%, бесцветные кристаллы, т. пл. 110–111°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.21 д [6H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц], 1.47 д [6H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц], 4.87 д. септетов [2H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 7.4$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц], 7.34 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$), 7.42 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$), 7.68 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$ Гц), 7.83 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$), 8.16 м (1H, $\text{H}_{\text{бенз}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 23.67 д [6H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 4.7$ Гц], 24.14 д [6H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 4.7$ Гц], 73.26 д [2H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц], 112.97 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 119.20 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 121.34 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 122.30 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^1J_{\text{CP}} = 220.8$ Гц), 123.77 ($\text{C}_{\text{бенз}}$), 124.75 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^2J_{\text{CP}} = 19.2$ Гц), 130.02 ($\text{C}_{\text{бенз}}\text{N}$), 148.29 ($\text{C}_{\text{бенз}}\text{N}$), 156.80 д ($\text{N}=\text{CS}$, $^3J_{\text{CP}} = 11.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -0.26$ м. д.

Диметил-(5,6-диметил-5,6-дигидроимидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил)фосфонат (3г). Выход 88%, бесцветные кристаллы, т. пл. 153–154°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.12 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.30 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 3.71 д (6H, POCH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 11.5$ Гц), 7.49 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 9.45 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 13.34 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 53.35 д (POCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц), 119.72 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 120.63 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^1J_{\text{CP}} = 218.9$ Гц), 126.78 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^2J_{\text{CP}} = 19.5$ Гц), 140.42 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 147.32 д ($\text{N}=\text{CS}$, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 6.25$ м. д.

Диэтил-(5,6-диметил-5,6-дигидроимидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил)фосфонат (3д). Выход 82%, бесцветные кристаллы, т. пл. 157–158°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.35 т (6H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 2.27 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.47 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 4.20 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 7.4$,

$^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 7.59 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 9.78 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 13.51 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 16.23 д (POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Гц), 63.34 д (POCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц), 119.86 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 122.14 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^1J_{\text{CP}} = 216.6$ Гц), 126.33 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^2J_{\text{CP}} = 19.6$ Гц), 140.56 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 147.60 д ($\text{N}=\text{CS}$, $^3J_{\text{CP}} = 11.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 3.52$ м. д.

Диизопропил-(5,6-диметил-5,6-дигидроимидазо[2,1-*b*]тиазол-3-ил)фосфонат (3е). Выход 92%, бесцветные кристаллы, т. пл. 145–146°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.21 д [6H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$], 1.34 д [6H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц], 2.21 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.44 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 4.73 д. септетов [2H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц], 7.52 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 9.91 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 13.48 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 23.65 д [$\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 5.1$ Гц], 24.02 д [$\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Гц], 72.70 д [$\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}} = 5.5$ Гц], 119.81 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 123.61 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^1J_{\text{CP}} = 216.0$ Гц), 125.62 д ($\text{PC}=\text{CH}$, $^2J_{\text{CP}} = 19.7$ Гц), 140.40 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 147.61 д ($\text{N}=\text{CS}$, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 0.87$ м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00430).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raeymaekers A.H.M., Allewijn F.T.N., Demoen P.J.A., Van Offenwert T.T.T., Janssen P.A.J.* // J. Med. Chem. 1966. Vol. 9. P. 545. doi 10.1021/jm00322a023
2. *Güzeldemirci N.U., Kızıkbasmacı Ö.* // Eur. J. Med. Chem. 2010. Vol. 45. P. 63. doi 10.1016/j.ejmech.2009.09.024
3. *Ali A.R., El-Bendary E.R., Ghaly M.A., Shehata I.A.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. Vol. 75. P. 492. doi 10.1016/j.ejmech.2013.12.010
4. *Abdel-Aziz H.A., Gamal-Eldeen A.M., Hamdy N.A., Fakhr I.M.I.* // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2009. Vol. 342. P. 230. doi 10.1002/ardp.200800189

- Lantos I., Bender P.E., Razgaitis K.A., Sutton B.M., DiMartino M.J., Griswold D.E // *J. Med. Chem.* 1984. Vol. 27. P. 72. doi 10.1021/jm00367a014
- Knöpfel T. // *Br. J. Pharmacol.* 2007. Vol. 151. P. 723. doi 10.1038/sj.bjp.0707289
- Jin J., Wang Y., Shi D., Wang F., Davis R.S., Jin Q., Fu W., Foley J.J., Webb E.F., Dehaas C.J., Berlanga M., Burman M., Sarau H.M., Morrow D.M., Rao P., Kallal L.A., Moore M.L., Rivero R.A., Palovich M., Salmon M., Belmonte K.E., Busch-Petersen J. // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. P. 4866. doi 10.1021/jm800634k
- Dang, Q., Brown, B.S., Liu, Y., Rydzewski, R.M., Robinson, E.D., Poelje, P.D. van, Erion, M.D. // *J. Med. Chem.* 2009. Vol. 52. P. 2880. doi 10.1021/jm900078f
- Beresneva, T., Belyakov, S., Abele, E., Lukevics, E. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011. Vol. 46. P. 1400. doi 10.1007/s10593-011-0678-3
- Roussel, C., Andreoli, F., Roman, M., Hristova, M., Vanthuyne, N. // *Molecules.* 2005. Vol. 10. P. 327. doi 10.3390/10020327
- Veltri L., Mancuso R., Altomare A., Gabriele B. // *ChemCatChem.* 2015. Vol. 7. P. 2206. doi 10.1002/cctc.201500213.
- Jana S., Chakraborty A., Shirinian V.Z., Hajra A. // *Adv. Synth. Catal.* 2018. Vol. 360. P. 2402. doi 10.1002/adsc.201800393
- Xia Y., Kuang J., Yang A., Zhang H., Su C., Lee D. // *Chem. Commun.* 2019. P. 1. doi 10.1039/c8cc09122f.
- Egorov D.M., Piteruskaya Y.L., Dogadina A.V., Svintsitskaya N.I. // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56. P. 1552. doi 10.1016/j.tetlet.2015.02.027
- Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 333; Egorov D.M., Piteruskaya Y.L., Dogadina A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 2. P. 502. doi 10.1134/s1070363215020255
- Егоров Д.М., Бабушкина А.А., Питерская Ю.Л., Догадина А.В. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 975.
- Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Миронов В.Ф., Догадина А.В. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1564; Egorov D.M., Piteruskaya Yu.L., Mironov V.F., Dogadina A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 9. P. 2203. doi 10.1134/S1070363215090273
- Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Карцев Д.Д., Полукеев В.А., Кривчун М.Н., Догадина А.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1478; Egorov D.M., Piteruskaya Yu.L., Kartsev D.D., Polukeev V.A., Krivchun M.N., Dogadina A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 9. P. 1824. doi 10.1134/S1070363218090104
- Baldwin J.E. // *J. Chem. Soc.* 1976. Vol. 18. P. 705. doi 10.1039/c39760000734

Reactions of 4,5-Dimethylimidazole-2-thione and Benzimidazole-2-thione with Dialkyl Chloroethynylphosphonates in the Presence of Potassium Carbonate

A. A. Babushkina^{a,*}, D. M. Egorov^a, D. D. Kartsev^b, Yu. L. Piteruskaya^a, and V. S. Zavgorodnii^a

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: babushkina.nastya@yandex.ru

Received March 7, 2020; revised March 7, 2020; accepted March 15, 2020

The reactions of dialkyl chloroethynylphosphonates with substituted imidazole-2-thiones and benzimidazole-2-thione in anhydrous acetonitrile occurs selectively with the formation of alkenephosphonates. Similar reactions in the presence of an equimolar amount of anhydrous K₂CO₃ unexpectedly leads to the formation of fused cyclic phosphonates, namely dialkyl {5,6-dimethyl(benzo)imidazo[2,1-*b*]thiazol-3-yl}phosphonates in high yields.

Keywords: dialkyl chloroethynylphosphonate, imidazo[2,1-*b*]thiazole, phosphorylation, 1,3-thiazolo[3,2-*a*]-benzimidazole