

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ [ХЛОР(ИОД)МЕТИЛ]-СИЛАНОВ И 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. Н. О. Ярош, Л. В. Жилицкая*, И. А. Дорофеев

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 10.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Реакцией (броммагний)этинилсиланов $[\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CMgBr})_n, n = 1-3]$ с (хлорметил)диметилхлорсиланом получены (хлорметил)этинилсиланы $[\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl})_n, n = 1-3]$, которые реакцией обмена с NaI переведены в соответствующие (иодметил)этинилсиланы. Взаимодействием последних с 2-меркаптобензотиазолом синтезированы новые кремнийацетиленовые производные 2-меркаптобензотиазола.

Ключевые слова: (хлорметил)этинилсиланы, (иодметил)этинилсиланы, перегалогенирование, 2-меркаптобензотиазол, силилалкилирование

DOI: 10.31857/S0514749221100104

ВВЕДЕНИЕ

Среди ароматических азотистых гетероциклов производные 2-меркаптобензотиазола представляют важный класс биологически активных соединений, включая фармакологические [1–5] и агрохимические [6–8] препараты широкого спектра действия. В промышленности они используются в качестве ингибиторов коррозии металлов в различных средах [9–12], добавок к смазочным материалам [13], сорбентов следов металлов, включая благородные металлы [14, 15], ускорителей вулканизации резины [16]. Не только органические производные 2-меркаптобензотиазола, но и его кремнийорганические аналоги являются ценными реагентами и синтетическими строительными блоками, занимают особое место в химии полимеров и материалов [12, 17–19]. Однако возможности использования кремнийорганических соединений и материалов до сих пор полностью не раскрыты и продолжают привлекать внимание. Введение кремнийорганических групп, содержащих биогенные элементы, в молекулу 2-меркаптобензотиазола может придать соединениям новые свойства.

Ранее на основе реакции силилалкилирования нами синтезированы кремнийорганические меркаптопроизводные бензотиазолов и триазолов [20, 21]. Эти реакции осуществлялись в отсутствие катализаторов и растворителей, поэтому имеют практический интерес благодаря легкости, эффективности и безвредности для окружающей среды. Предметом данного исследования является разработка подходов к синтезу новых производных 2-меркаптобензотиазола, содержащих одновременно фармакофорные бензотиазол-2-илсульфанильные группы, 2 или 3 атома биогенного элемента кремния, ацетиленовые фрагменты. С этой целью синтезированы (хлор- и иодметил)этинилсиланы, которые в дальнейшем использованы в качестве базовых структурных блоков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии реактива Гриньяра с этинилсиланами **1a–c** общей формулы $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_n$, где $n = 1-3$ и (хлорметил)диметилхлорсилана получены (хлорметил)этинилсиланы **2a–c** (схема 1). Как показал эксперимент, по мере накопления хлорметил(диметил)силил-

Схема 1

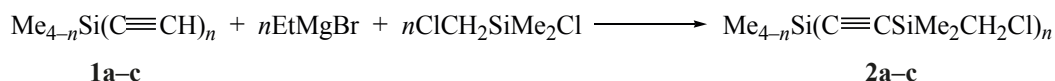
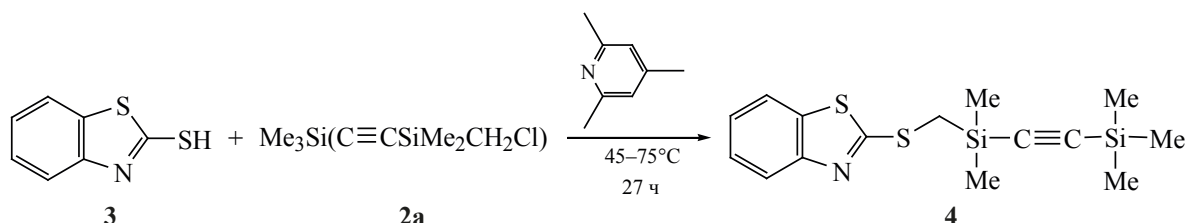

 $n = 1-3$

Схема 2



этинильных групп у атома кремния дальнейшее введение их затрудняется, и выходы силанов **2a–c** уменьшаются, составляя 75, 59 и 41%, соответственно.

При взаимодействии диметил(хлорметил)силэтинилтриметилсилана (**2a**) с 2-меркаптобензотиазолом (**3**) в ацетоне в присутствии 2,4,6-триметилпиридина образуется 2-[(диметил[2-(триметилсилил)этинил]силил}метил]сульфанил]-1,3-бензотиазол (**4**) (схема 2).

Использование в этой реакции обычных неорганических оснований, в частности K_2CO_3 или Na_2CO_3 , оказалось невозможным из-за протекания побочных реакций этинилсиланов под их влиянием [21], поэтому в качестве акцептора галогенводорода было взято мягкое ненуклеофильное органическое основание коллидин. Выход соединения **4** составил лишь 17%. По данным спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si реакционной смеси, при 50°C в течение 20 ч конверсия составляет 25%. Повышение температуры реакции до 70°C в течение еще 7 ч увеличивает конверсию до 50%. Однако в этих условиях в образующихся продуктах происходит частичное расщепление связи $\text{Si}-\text{C}_{sp}$ и образование побочных продуктов. Об этом свидетельствует появление в спектре ЯМР ^{29}Si сигнала атома кремния при 6.4 м.д. (SiOSi), для сигналов атома кремния фрагмента $-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ значения равны -17.5 и

-18.0 м.д. Чтобы избежать этого, были получены (иодметил)производные силанов. Известно, что α -иодпроизводные, в отличие от α -хлоралкилирующих производных, легче вступают в реакции алкилирования с азолами благодаря высокой лабильности связи $\text{C}-\text{I}$ [22]. С этой целью мы использовали метод перегалогенирования хлорпроизводных силанов. По реакции Финкельштейна (хлорметил)этинилметилсиланы **2a–c** кипячением с иодистым натрием в безводном ацетонитриле в течение 6 ч переведены в (иодметил)этинилметилсиланы **5a–c** (схема 3).

Взаимодействие (иодметил)этинилсиланов **5a–c** с 2-меркаптобензотиазолом **3** осуществляли в присутствии коллидина в сухом ацетоне в отсутствие катализаторов при $40-50^\circ\text{C}$ в течении 5–6 ч. Выделены продукты *S*-силилалкилирования 2-[(диметил[2-(триметилсилил)этинил]силилметилсульфанил}-1,3-бензотиазол (**4**) и 2-[(2-[(1,3-бензотиазол-2-ил-сульфанил)метил](диметил)силил]этинил)(диметил)силил]этинил}(диметил)силилметилсульфанил]-1,3-бензотиазол (**6**) с выходами 81 и 72% (схема 4). Физико-химические характеристики соединения **4**, полученного в разных условиях, идентичны. Мягкие условия реакции и высокая реакционная способность алкилирующих иодметилпроизводных агентов позволили избежать расщепления связи $\text{Si}-\text{C}_{sp}$ и образования побочных продуктов расщепления.

Схема 3

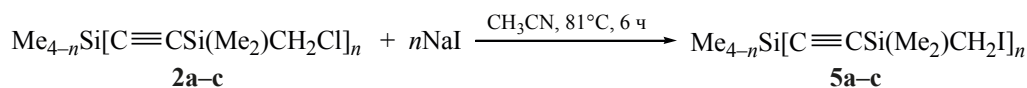
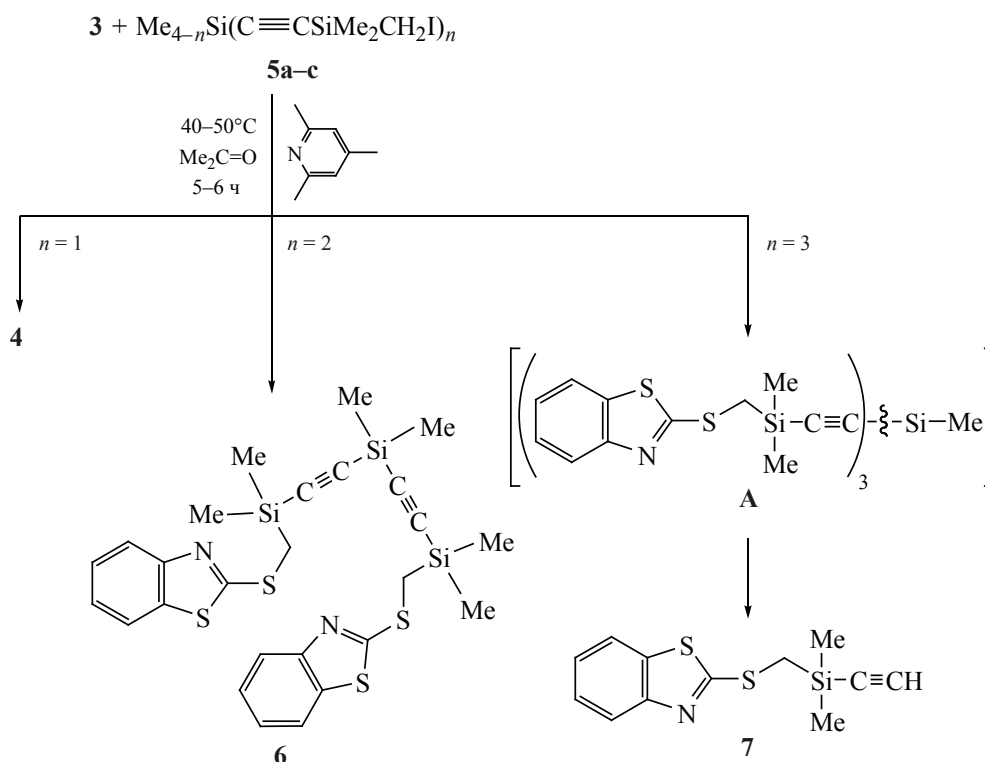

 $n = 1-3$

Схема 4



При взаимодействии трис[(иодметил)диметилсилилэтинил]метилсилана (**5c**) и 2-меркаптобензотиазола (**3**) в этих условиях происходит расщепление связи Si–C_{sp} в интермедиате **A** и образование 2-[[этинил(диметил)силил]метилсульфанил]-1,3-бензотиазола (**7**) (выход 53%), который был получен нами ранее по реакции 2-меркаптобензотиазола с 1-(иодметил)диметилэтинилсиланом [21]. Образование **7**, вероятно, связано с уменьшением устойчивости образующегося продукта по мере накопления бензотиазольных циклов. Не исключены также стерические затруднения.

Состав и строение синтезированных соединений **2a–c**, **4**, **5a–c**, **6** и **7** подтверждены данными элементного анализа, спектрами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁹Si. Физико-химические характеристики соединения **7** совпали с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе [21].

Соединения **4**, **6** и **7** содержат фармакофорные бензотиазольные фрагменты и являются потенциально биологически активными веществами [23, 24]. Согласно прогнозу, выполненному с помощью программы PASS [25], соединения **4** и **6** с большой

долей вероятности могут обладать антисклеротической (*Pa* = 0.976 и 0.982) и антиангинальной активностью (*Pa* = 0.960 и 0.964).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ИК получены на спектрометре Vertex 70 Bruker (Германия). Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si регистрировали на спектрометре Bruker DRX-400 (Германия) [400.13 (¹H), 100.62 (¹³C), 79.50 (²⁹Si) МГц]. Спектры ЯМР сняты при 297 К в CDCl₃. Химические сдвиги приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000 (Великобритания). Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A, температура инжектора 200–250°C, газ-носитель гелий, температура детектора 290°C, квадрупольный масс-анализатор, ионизация ЭУ (70 эВ). Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A (Германия). Контроль за ходом реакций осуществлен по спектрам ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁹Si и методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон, визуализация хроматограмм парами иода). Для прогнозиро-

вания биологической активности использовали программу PASS (Prediction of Activity Spectra for Substance). Использованы коммерческие 2-меркаптобензотиазол и (хлорметил)диметилхлорсилан (Aldrich). Этинилсиланы **1a–c** получали по методике [26]. Растворители сушили и очищали по стандартным методикам.

(Хлорметил)этинилсиланы 2a–c (общая методика). К реактиву Гриньяра [Mg 2.4 г (0.1 моль) и EtBr 10.9 г (0.1 моль) в 75 мл свежеперегнанного абсолютного ТГФ] при перемешивании по каплям добавляли раствор этинилсиланов **1a–c** [**1a** 9.8 г (0.1 моль), **1b** 5.4 г (0.05 моль), **1c** 3.89 г (0.033 моль)] в 10 мл абсолютного Et₂O при 30–35°C. По окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и прикапывали раствор (хлорметил)диметилхлорсилана в 10 мл абсолютного Et₂O при 30°C. После нагревания до 45°C в течение 30 мин смесь разлагали водой и 5%-ным раствором HCl. Водный слой отделяли в делительной воронке, экстрагировали эфиром трижды по 30 мл. Эфирные вытяжки объединяли с основным органическим слоем и сушили над прокаленным CaCl₂. Осушитель отфильтровывали, дважды промывали абсолютным эфиром по 30 мл, затем растворители отгоняли при пониженном давлении (водоструйный насос). Остаток перегоняли в вакууме.

(Хлорметил)диметилсилилэтинилтриметилсилан (2a). Получен из 9.8 г этинилсилана **1a**. Выход 15.32 г (75%), бесцветная жидкость, т.кип. 90–91°C (35 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4570. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2113 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.26 с (9H, Me₃Si), 0.37 с (6H, Me₂Si), 2.88 с (2H, CH₂Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -2.99 (SiMe₂), 0.16 (SiMe₃), 29.59 (CH₂Cl), 110.01 (C≡), 116.57 (C≡). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м.д.: -18.3. Найдено, %: C 46.91; H 8.36; Si 27.42; Cl 17.31. C₈H₁₇Si₂Cl. Вычислено: C 46.89; H 8.35; Si 27.48; Cl 17.27.

Бис[(хлорметил)диметилсилилэтинил]диметилсилан (2b). Получен из 5.4 г этинилсилана **1b**. Выход 9.44 г (59%), бесцветная жидкость, т.кип. 132°C (2 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4845. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2112 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.27 с (12H, Me₂Si), 0.30 с (6H, Me₂Si), 2.83 с (4H, CH₂Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -3.38 (SiMe₂), 0.14 (SiMe₂), 29.77 (CH₂Cl), 111.34 (C≡), 111.94

(C≡). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м.д.: -18.9, -41.7. Найдено, %: C 44.83; H 6.89; Si 26.21; Cl 22.05. C₁₂H₂₂Si₃Cl₂. Вычислено: C 44.77; H 6.85; Si 26.16; Cl 22.10.

Трис[(хлорметил)диметилсилилэтинил]метилсилан (2c). Получен из 3.89 г этинилсилана **1c**. Выход 5.92 г (41%), т.кип. 182°C (1 мм рт.ст.), т.пл. 37–38°C. ИК спектр ИК, ν , см⁻¹: 2113 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.33 с (18H, Me₂Si), 0.48 с (3H, MeSi), 2.89 с (6H, CH₂Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -3.55 (SiMe₂), 0.87 (SiMe), 29.58 (CH₂Cl), 108.06 (C≡), 112.79 (C≡). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м.д.: -17.9, -69.0. Найдено, %: C 43.87; H 6.21; Si 25.64; Cl 24.28. C₁₆H₂₇Si₄Cl₃. Вычислено: C 43.93; H 6.19; Si 25.61; Cl 24.22.

(Иодметил)этинилсиланы 5a–c (общая методика). Суспензию 1.65 г (0.011 моль) иодида натрия и (хлорметил)этинилсиланов **2a–c** [**2a** 2 г (0.01 моль), **2b** 1.5 г (0.005 моль), **2c** 1.36 г (0.003 моль)] в 50 мл ацетонитрила перемешивали 6 ч при 81°C. Выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли отгонкой, остаток перегоняли в вакууме.

(Иодметил)диметилсилилэтинилтриметилсилан (5a). Получен из 2 г соединения **2a**. Выход 2.33 г (79%), т.кип. 105–107°C (13 мм рт.ст.), бесцветная жидкость, n_D^{20} 1.4968. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2112 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.19 с (9H, Me₃Si), 0.13 с (6H, Me₂Si), 2.10 с (2H, CH₂Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -14.26 (CH₂I), -1.64 (SiMe₂), -0.23 (SiMe₃), 110.02 (C≡), 116.54 (C≡). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м.д.: -18.7. Найдено, %: C 32.43; H 5.78; Si 18.96; I 42.83. C₈H₁₇Si₂I. Вычислено: C 32.39; H 5.85; Si 18.92; I 42.77.

Бис[(иодметил)диметилсилилэтинил]диметилсилан (5b). Получен из 1.5 г соединения **2b**. Выход 1.70 г (68%), т.кип. 178°C (2 мм рт.ст.), бесцветная жидкость, n_D^{20} 1.5458. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2113 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.31 с (12H, Me₂Si), 0.33 с (6H, Me₂Si), 2.09 с (4H, CH₂Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -14.67(CH₂I), -1.76 (SiMe₂), 0.08 (SiMe₂), 111.45 (C≡), 111.79 (C≡). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м.д.: -16.9, -41.5. Найдено, %: C 28.58; H 4.40; Si 16.71; I 50.32. C₁₂H₂₂Si₃I₂. Вычислено: C 28.61; H 4.35; Si 16.71; I 50.17.

Трис[(иодметил)диметилсилилэтинил]метилсилан (5c). Получен из 1.36 г соединения **2c**.

Выход 1.49 г (64%), т.кип. 257°C (1 мм рт.ст.), маслянистая бесцветная жидкость, n_D^{20} 1.5797. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2112 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.34 с (18H, Me₂Si), 0.49 с (3H, MeSi), 2.12 с (6H, CH₂Si). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -14.97 (CH₂I), -1.81 (SiMe₂), 0.91 (SiMe), 107.70 (C≡), 113.24 (C≡). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -16.2, -69.0. Найдено, %: С 26.97; Н 3.81; Si 15.76; I 53.44. C₁₆H₂₇Si₄I₃. Вычислено: С 27.01; Н 3.85; Si 15.72; I 53.37.

Взаимодействие 2-меркаптобензотиазола (3) с (хлорметил)этинилсиланом 2а- или (иодметил)этинилсиланами 5а-с в присутствии 2,4,6-триметилпиридина (общая методика). Смесь 0.2 г (1.2 ммоль) 2-меркаптобензотиазола 3, 0.24 г (1.2 ммоль) (хлорметил)этинилсилана 2а или (иодметил)этинилсиланов 5а-с [5а 0.35 г (1.2 ммоль), 5б 0.3 г (0.6 ммоль), 5с 0.29 г (0.4 ммоль)] 0.15 г (1.2 ммоль) 2,4,6-триметилпиридина в сухом ацетоне (2 мл) перемешивали при температуре бани 60–65°C в течение 5–6 ч до полной конверсии исходных реагентов. Затвердевшую реакционную массу растворяли в 5 мл Me₂CO, выпавшую соль Me₃C₅H₂N·HI отфильтровывали, промывали Et₂O. Растворители фильтра отгоняли при пониженном давлении. Твердый остаток соединений 4, 6 и 7 перекристаллизовывали из гексана, сушили в вакууме.

2-{{Диметил[2-(триметилсилил)этинил]силлилметилсульфанил}-1,3-бензотиазол (4). Получен из 0.35 г соединения 5а. Выход 0.32 г (81%), светлый порошок, т.пл. 45–47°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2113 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.19 с (9H, Me₃Si), 0.34 с (6H, Me₂Si), 2.73 с (2H, CH₂Si), 7.29 д.д (1H, H⁶, $^3J_{\text{HH}}$ 8.1, 7.9 Гц), 7.41 д.д (1H, H⁵, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, 7.9 Гц), 7.76 д (1H, H⁷, $^3J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц), 7.87 д (1H, H⁴, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -3.38 (SiMe₂), -1.84 (SiMe₃), 16.66 (CH₂Si), 108.07 (SiMe₂C≡), 115.44 (SiMe₃C≡), 119.32 (C⁴), 119.70 (C⁷), 122.37 (C⁶), 124.39 (C⁵), 133.74 (C⁸), 151.83 (C⁹), 168.29 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -18.1, -19.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (11) [M]⁺, 321 (27) [M - CH₂]⁺, 320 (97) [M - CH₃]⁺, 262 (37) [M - SiMe₃]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺, 43 (17) [SiMe₃]⁺. Найдено, %: С 53.98; Н 5.71; N 4.18; S 19.19; Si 16.82. C₁₅H₁₉NS₂Si₂. Вычислено, %: С 54.00; Н 5.74; N 4.20; S 19.22; Si 16.84.

2-{{(2-{{(1,3-Бензотиазол-2-ил-сульфанил)-метил}(диметил)силил}этинил)(диметил)силил}этинил}(диметил)силилметилсульфанил]-1,3-бензотиазол (6). Получен из 0.3 г соединения 5б. Выход 0.26 г (75%), светлый порошок, т.пл. 39–41°C. ИК спектр ИК, ν , см^{-1} : 2112 (SiC≡CSi). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.35 с (6H, Me₂Si), 0.36 с (12H, Me₂Si), 2.76 с (4H, CH₂Si), 7.28 д.д (2H, H⁶, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7, 7.3 Гц), 7.41 д.д (2H, H⁵, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, 7.3 Гц), 7.74 д (2H, H⁷, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7 Гц), 7.86 д (2H, H⁴, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -1.87 (SiMe₂), -0.12 (SiMe₂), 18.12 (CH₂Si), 111.68 (SiMe₂C≡), 112.32 (SiMe₂C≡), 121.02 (C⁴), 121.39 (C⁷), 124.08 (C⁶), 126.07 (C⁵), 135.44 (C⁸), 153.46 (C⁹), 169.68 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -18.4, -41.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 583 (0.8) [M]⁺, 582 (1.6) [M - H]⁺, 568 (5.2) [M - CH₃]⁺, 403 (37.7) [M - C₇H₄NS₂CH₂]⁺, 402 (100.0) [M - C₇H₄NS₂CH₂-H]⁺, 320 (3.1) [M - C₇H₄NS₂CH₂ - C₄H₆Si]⁺, 223 (40.6) [M - 2C₇H₄NS₂CH₂]⁺. Найдено, %: С 53.54; Н 5.16; N 4.77; S 21.99; Si 14.41. C₂₆H₃₀N₂S₄Si₃. Вычислено, %: С 53.56; Н 5.19; N 4.80; S 22.00; Si 14.45.

ВЫВОДЫ

Предложен метод синтеза функциональных кремнийацетиленовых гетероциклических соединений на основе 2-меркаптобензотиазола. Показана возможность использования (хлор-, иодметил)этинилсиланов как прекурсоров для их синтеза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borazjani N., Jarrahpour A., Rad J.A., Mohkam M., Behzadi M., Ghasemi Y., Mirzaeinia S., Karbalaie-Heidari H.R., Ghanbari M.M., Batta G., Turos E. *Med. Chem. Res.* **2019**, *28*, 329–339. doi 10.1007/s00044-018-02287-0
2. Yatam S., Gundla R., Jadav S.S., Pedavenkatagari N.R., Chimakurthy J., Rani N., Kedam T. *J. Molec. Struct.* **2018**, *1159*, 193–204. doi 10.1016/j.molstruc.2018.01.060
3. Yatam S., Jadav S.S., Gundla K.P., Paidikondala K., Ankireddy A.R., Babu B.N., Ahsan M.J., Gundla R. *Chem. Select.* **2019**, *4*, 11081–11092. doi 10.1002/slct.201902972
4. He J., Cai L., Chen Y., He Y., Wang M., Tang J., Guan H., Wang J., Peng X. *Radiother. Oncol.* **2018**, *129*, 30–37. doi 10.1016/j.radonc.2018.02.007
5. Osmaniy D., Levent S., Karaduman A.B., Ilgin S., Özkay Y., Kaplancikli Z.A. *Molecules.* **2018**, *23*, 1054–1067. doi 10.3390/molecules23051054
6. Ballari M.S., Cano N.H., Wunderlin D.A., Feresin G.E., Santiago A.N. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29405–29413. doi 10.1039/c9ra04488d
7. Zuo Y., Wu Q., Su S.-W., Niu C.-W., Xi Z., Yang G.-F. *Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 552–562. doi 10.1021/acs.jafc.5b05378
8. Avila-Sorroza A., Tapia-Alvarado J.D., Noguera-Torres B., Chacón-Vargas K.F., Díaz-Cedillo F., Vargas-Díaz M.E., Morales-Morales D. *Molecules.* **2019**, *24*, 3077–3015. doi 10.3390/molecules24173077
9. Gezerman A.O., Gorbacioğlu B.D. *Iran J. Sci. Technol. Trans. Sci.* **2018**, *42*, 465–475. doi 10.1007/s40995-016-0142-4
10. Edraki M., Zaarei D. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2019**, *26*, 86–97. doi 10.1007/s12613-019-1712-1
11. Altaf F., Qureshi R., Yaqub A., Ahmed S. *Chem. Papers.* **2019**, *73*, 1221–1235. doi 10.1007/s11696-018-00673-x
12. More A.P., Mhaske S.T. *Arab. J. Sci. Eng.* **2016**, *41*, 2239–2248. doi 10.1007/s13369-015-1974-5
13. Li Y., Zhang S.W., Ding Q., Feng D.P., Qin B.F., Hu L.T. *Tribol. Int.* **2017**, *114*, 121–131. doi 10.1016/j.triboint.2017.04.022
14. Neyestani M.R., Shemirani F., Mozaffari S., Alvand M. *Microchim. Acta.* **2017**, *184*, 2871–2879. doi 10.1007/s00604-017-2299-8
15. Dahaghin Z., Mousavi H.Z., Sajjadi S.M. *J. Molecular Liq.* **2017**, *231*, 386–395. doi 10.1016/j.molliq.2017.02.023
16. Ahsan O., Mohamad N., Soh T.C. *Int. J. Automot. Mech. Eng.* **2015**, *12*, 2954–2966. doi 10.15282/ijame.12.2015.12.0247
17. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. Ed. M.A. Brook. New York: J. Wiley and Sons. **2000**.
18. Abele R., Abele E., Rubina K., Dzenitis O., Arsenyan P., Shestakova I., Nesterova A., Domracheva I., Popelis J., Grinberga S., Lukevics E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, *38*, 867–872. doi 10.1023/A:1020650224525
19. Гребнева Е.А., Болгова Ю.Я., Трофимова О.М., Альбанов А.И., Бородина Т.Н. *ХТС.* **2019**, *55*, 762–767. [Grebneva E.A., Bolgova, Yu.I., Trofimova O.M., Albanov A.I., Borodina T.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 762–767.] doi 10.1007/s10593-019-02532-3
20. Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 352–354. doi 10.1016/j.mencom.2017.07.010
21. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 789–796. [Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 833–839.] doi 10.1134/S1070428020050164
22. Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Жилицкая Л.В., Ярош Н.О., Ларина Л.И. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1215–1218. [Shagun L.G., Dorofeev I.A., Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Larina L.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1228–1231.] doi 10.1134/S1070428018080183
23. Asiri Y.I., Alsayari A., Muhsinah A.B., Mabkhot Y.N., Hassan M.Z. *J. Pharm. Pharmacol.* **2020**, 1459–1480. doi 10.1111/jphp.13331
24. Liu X., Dong Z.-B. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *4*, 408–419. doi 10.1002/ejoc.201901502
25. <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>
26. Комаров Н.В., Ярош О.Г. *ЖОХ.* **1967**, *37*, 264–267.

The Synthesis of Acetylenic [Chloro(iodo)methyl]silanes and 2-Mercaptobenzothiazoles on their Basis

N. O. Yarosh, L. V. Zhilitskaya*, and I. A. Dorofeev

*Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: lara_zhilitskaya@irioc.irk.ru

Received April 27, 2021; revised May 10, 2021; accepted May 12, 2021

The reaction of (bromomagnesium)ethynylsilanes $[\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CMgBr})_n, n = 1-3]$ with (chloromethyl)dime-thylchlorosilane leads to (chloromethyl)ethynylsilanes $[\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl})_n, n = 1-3]$. By the exchange reaction with NaI, the latter were converted to the corresponding (iodomethyl)ethynylsilanes, which were used as building blocks for the synthesis of new organosilicon derivatives of 2-mercaptobenzothiazole.

Keywords: (chloromethyl)ethynylsilanes, (iodomethyl)ethynylsilanes, rehalogenation, 2-mercaptobenzothiazole, silylalkylation