

УДК 547.76

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-БЕНЗОТЕЛЛУРАЗОЛ-2-ТИОЛА, АЛКИЛИРОВАННЫХ ПО ТИОЛЬНОЙ ГРУППЕ

А.М.М. Али¹, П.А. Рамазанова^{2*}, В.А. Тафеенко³, Л.А. Асланов³,
А.В. Тараканова³, А.В. Анисимов³

(¹Аденский университет, кафедра химии, Республика Йемен; ²Дагестанский государственный университет, Махачкала; ³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; *e-mail:aurume1958@mail.ru)

Методами ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрии и РСА установлено строение производных 1,3-бензотеллуразол-2-тиола по тиольной группе.

Ключевые слова: тиольная группа, производные, 1,3-бензотеллуразол-2-тиол.

Теллуторганические соединения зарекомендовали себя не только как модели для изучения теоретических вопросов органической химии, но и как вещества, важные в практическом отношении [1, 2]. Например, известны соединения теллура, обладающие высокой биологической активностью и имеющие все предпосылки стать новыми медицинскими препаратами [3–5], некоторые из Те-органических соединений обладают люминесцентными свойствами [6], причем одно производное обладает очень хорошими характеристиками даже при комнатной температуре. Они используются также в производстве наноматериалов, оптических приборов, солнечных батарей, фоторезисторов, полупроводниковых материалов, пленок и покрытий [4–6].

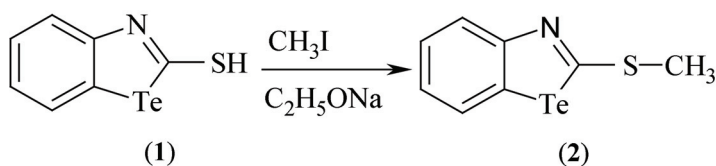
В настоящей работе предпринята попытка исследовать строение производных 1,3-бензотеллуразол-2-тиола по тиольной группе, используя данные рентгеноструктурного анализа. Для синтеза исходного 1,3-бензотеллуразол-2-тиола (**1**) применяли однореакторную двухстадийную реакцию ди(о-аминофенил)дителлурида с боргидридом натрия и сероуглеродом в растворе гексаметапола, которая ранее позволяла получать целевой продукт с выходом 64% [7, 8]. 2-(Метилсульфанил)-1,3-бензотеллуразол (**2**) и 2-(проп-2-ен-1-илсульфанил)-1,3-бензотеллуразол (**3**) получены двумя способами (схема 1, 2):

1) взаимодействие 1,3-бензотеллуразол-2-тиола (**1**) с иодистым метилом в присутствии триэтиламина в смеси ацетонитрила с водой с выходом 92%;

2) взаимодействие 1,3-бензотеллуразол-2-тиола (**1**) с иодистым метилом в этиловом спирте в присутствии этилата натрия с выходом 58%.

Об образовании 2-(метилсульфанил)-1,3-бензотеллуразола (**2**) свидетельствует наличие в масс-спектре этого соединения пика молекулярного иона с $m/z = 279$ при относительной интенсивности 26%, а также пика иона с $m/z = 149$ при относительной интенсивности 100%, что соответствует элиминированию атома теллура, пика иона с $m/z = 134$ при относительной интенсивности 23%, соответствующего элиминированию атома теллура и CH_3 -группы. В ИК-спектре полоса поглощения в области с $2900\text{--}2811\text{ см}^{-1}$ соответствует CH_3 -группе. В спектре ^1H ЯМР имеется сигнал в области 2.67 м.д. в виде синглета, характерный для CH_3 -группы. В спектре ^{13}C ЯМР сигнал в области 17.07 м.д. соответствует CH_3 -группе, а сигнал в области 168.64 м.д. соответствует атому углерода, связанного с атомом серы. В спектре ^{15}N ЯМР соединения (**2**) наблюдается сигнал атома ^{15}N при 173.73 м.д., в спектре ЯМР ^{125}Te соединения (**2**) сигнал ядра ^{125}Te наблюдается при 986.05 м.д. Окончательный вывод о строении соединения (**2**) был сделан на основании данных рентгеноструктурного анализа, эти

Схема 1



данные зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных органических соединений под номером CCDC 1506868.

2-(Проп-2-ен-1-илсульфанил)-1,3-бензотеллуразол (**3**) был получен двумя путями:

1) взаимодействие 1,3-бензотеллуразол-2-тиола (**1**) с 3-бромпроп-1-еном в этиловом спирте в присутствии этилата натрия с выходом 58%;

2) взаимодействием 1,3-бензотеллуразол-2-тиола (**1**) с 3-бромпроп-1-еном в присутствии триэтиламина в смеси ацетонитрила с водой с выходом 53 % (схема 2).

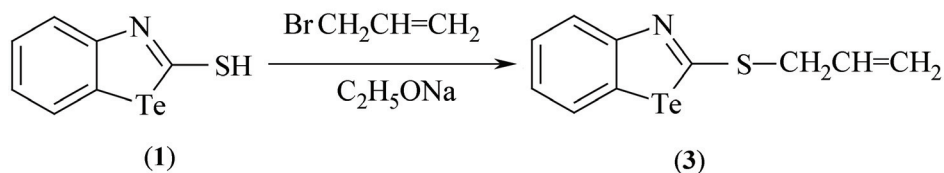
В спектре ^1H ЯМР имеется сигнал в области 6.65 м.д. в виде дублет дублета, характерный для (2H, =CH₂, $J = 17,0$; 11,6 Гц) аллильной группы, сигнал в области 6,43–6,19 м.д., в виде мультиплета характерный для CH=(1H)-группы и сигнал в области 3.40 м.д., в виде дублета, характерный для CH₂-аллильной группы (2H, $J = 7,2$ Гц). В спектре ^{13}C ЯМР атомы углерода аллильной группы имеют сигналы в области 18.50 м.д. SCH₂(C¹¹), 132.14 м.д. CH=(C¹²) и 123 м.д. CH₂=(C¹³). В масс-спектре соединения (**3**) пик молекулярного иона с $m/z = 303$ не был обнаружен, но присутствует пик иона с $m/z = 175$ с относительной интенсивностью (37%), соответствующий элиминированию атома теллура, пик иона $m/z = 135$ с относительной интенсивностью 100% соответствует элиминированию атома теллура, и фрагмента CH₂=CH-CH₂, также присутствует пик иона с $m/z = 102$ с относительной интенсивностью 90%, соответствующий элиминированию атомов теллура, серы и фрагмента CH₂=CH-CH₂. Наличие в ИК-спектре соединения (**3**) полосы поглощения в области 3100–3048 см⁻¹, характерной для группы CH= и в области 1645–1570 см⁻¹, характерной для группы N=C, свидетельствует об образовании соединения (**3**).

Окончательный вывод о строении соединения (**3**) было сделано на основании данных рентгеноструктурного анализа, эти данные зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных органических соединений под № CCDC 1508381.

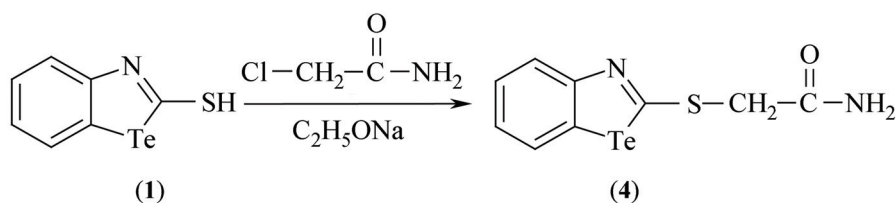
Соединение 2-(1,3-бензотеллуразол-2-илсульфанил)ацетамид (**4**) получали взаимодействием 1,3-бензотеллуразол-2-тиола (**1**) с 2-хлорацетамидом в этиловом спирте в присутствии этилата натрия при комнатной температуре и при перемешивании в течение 2 ч с выходом 77% (схема 3):

В ИК-спектре соединения (**4**) присутствуют полосы поглощения NH₂-группы в области 3174 см⁻¹ и группы C=O в области 1659 см⁻¹. В спектре ^1H ЯМР сигналы в области 7.24 и 7.67 м.д. в виде синглета соответствуют NH₂-группе. В спектре ^{13}C ЯМР сигнал в области 166.50 м.д. соответствует атому углерода при атоме серы C-S (C²), а сигнал в области 169.13 м.д. соответствует атому углерода, связанному с кислородом (C=O). В спектре ^{15}N ЯМР соединения (**4**) наблюдается сигнал ядра ^{15}N при 109.14 м.д., в спектре ^{125}Te ЯМР соединения (**4**) сигнал ядра ^{125}Te наблюдается при 1001.73 м.д. В масс-спектре соединения (**4**) присутствует пик молекулярного иона с $m/z = 322$ с относительной интенсивностью 90%. Пик иона с $m/z = 277$ с относительной интенсивностью 73% соответствует элиминированию группы CONH₂, пик иона $m/z = 149$ с относительной интенсивностью 100% соответствует элиминированию группы CONH₂ и атома теллура, также присутствует пик иона $m/z = 134$ с относительной интенсивностью 85%, соответствующий элиминированию группы CONH₂, атома теллура и фрагмента CH₂. Окончательный вывод о структуре соединения (**4**) был сделан на основании рентгеноструктурного анализа. Данные PCA зарегистрированы в Кембриджской базе

С х е м а 2



С х е м а 3



данных органических соединений под номером № CCDC 1510198.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{125}Te записывали на приборах «Bruker Avance 600» (напряженность постоянного магнитного поля 14,1 Тл, рабочая частота при резонансе на ядрах ^1H и ^{13}C 600 и 150 МГц соответственно) и «Avance 400» (Магнитное поле 9,39 Тл, рабочая частота на ядрах ^1H составляет 400 МГц, ^{13}C – 100 МГц, ^{15}N – 73 МГц и ^{125}Te – 126 МГц) для 20%-х растворов в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги в спектрах ^1H отсчитывали относительно остаточного сигнала протона в ДМСО- d_6 (2.49 м.д.), спектров ^{13}C – от сигнала ^{13}C (39.5 м.д.), химические сдвиги ядер ^{125}Te даны относительно эталонного соединения – Te_2Ph_2 . Внутренний стандарт для ^{15}N – CH_3NO_2 .

ИК-спектры в таблетках с KBr получены на ИК-Фурье спектрометре «VERTEX-70» («Bruker»), диапазон измерения 400–4000 cm^{-1} .

Хромато-масс-спектрометрический анализ проведен на приборе «Мазетро 7820А» с масс-селективным детектором «Agilent Technologies 5975» в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ с капиллярной колонкой HP-5 ms ($l = 30$ м, $d = 0,25$ мм) в изотермическом режиме при 450 °С и в режиме программирования температуры от 45 до 2500 °С, скорость нагревания 150 °С/мин, время анализа 30 мин, газ-носитель – гелий. Температуру плавления веществ определяли в блоке с открытым капилляром. Элементный анализ выполняли на CHN анализаторе «Carlo-Erba».

2-(Метилсульфанил)-1,3-бензотеллуразол (2) (рис. 1)

Способ 1. 1,57 г (6 ммоль) 1,3-бензотеллуразол-2-тиола при температуре 50–60 °С растворяли в смеси состоящего из 1,4 г (1,9 мл 14 ммоль) триэтиламина в 10 мл воды и 10 мл ацетонитрила. К полученному раствору добавляли

0,37 мл (6 ммоль) йодистого метила, растворенного в 5 мл ацетонитрила. В течение 10 мин после перемешивания при комнатной температуре начинает выпадать осадок, перемешивание продолжали еще в течение 1 ч. Реакционную массу выливали в 200 мл воды, осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 1,34 г (5,5 ммоль, 92%), белые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 115\text{--}117$ °С.

Способ 2. К раствору из 1,0 г (3,8 ммоль) 1,3-бензотеллуразол-2-тиола и 30 мл этанола, содержащего 0,3 г (7,5 ммоль) NaOH, добавляли 0,26 мл (4,8 ммоль) йодистого метила. Полученную смесь желтого цвета перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре и оставляли на 5 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 0,58 г (2,1 ммоль, 58%), белые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 115\text{--}117$ °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 3067–3043, 1549–1420, 1549, 1455, 1420, 1311 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 2900–2811 (CH_3), 1613–1574 ($\text{N}=\text{C}$), 930, 855, 835, 763, 753, 711 (NCTe), 653, 600 (C-S) (C-S). Спектр ^1H ЯМР δ , м.д.: 2.67 с (3H, CH_3), 7.07–7.10 м (1H, CH^4), 7.34–7.37 м (1H, CH^7), 7.37–7.82 м (1H, CH^5), 7.94 с (1H, CH^6). Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 17.07 (C^{11}), 123.30 (C^5), 123.59 (C^7), 123.60 (C^4), 126.56 (C^6), 133.16 (C^8), 160.29 (C^9), 168.64 (C^2). Спектр ^{15}N ЯМР: δ , м.д.: 173.73. Спектр ^{125}Te ЯМР: δ , м.д.: 986.05. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 149 (100), 279 (26), 134 (23), 76 (23), 102 (22). Найдено, %: C 34,71; H 2,55; N 5,06; S 11,58. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NSTe}$. Вычислено, %: C 34,70; H 2,53; N 5,06; S 11,57; Te 46,13.

2-(Проп-2-ен-1-илсульфанил)-1,3-бензотеллуразол (3) (рис. 2)

Способ 1. К раствору этилата натрия, полученному из 30 мл абсолютного этанола и 0,53 г (2,3 ммоль) Na, небольшими порциями в течение 30 мин добавляли 6 г (2,3 ммоль) 1,3-бензотеллуразол-2-тиола 2. Смесь охлаждали до 0 °С и медленно прибавляли 1,8 мл (2,1 ммоль)

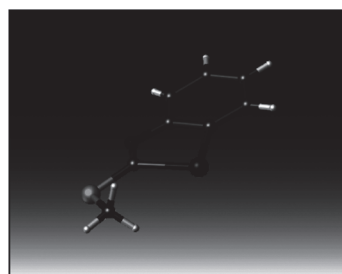
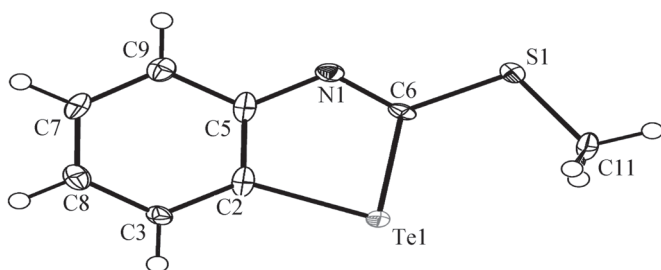


Рис. 1. 2-(метилсульфанил)-1,3-бензотеллуразол

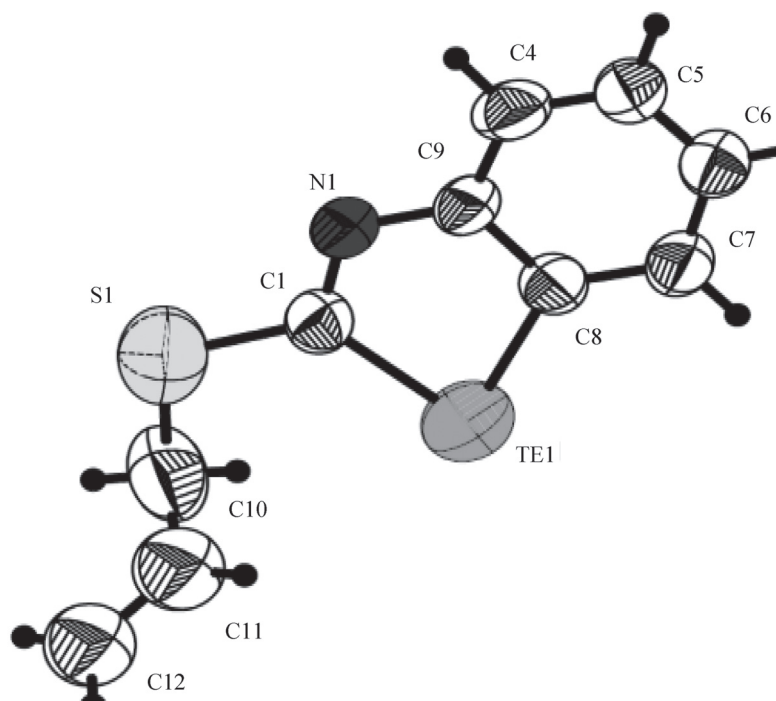


Рис. 2. 2-(Проп-2-ен-1-илсульфанил)-1,3-бензотеллуразол

свежеперегнанного 3-бромпроп-1-ена, перемешивали 1 ч при 0 °С и 5 ч при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой, сушили на воздухе, и перекристалizовывали из смеси диэтиловый эфир : гексан в соотношении 1:9. Выход 3,7 г (58%), белые игольчатые кристаллы, $T_{пл.} = 115\text{--}117\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Способ 2. 1,3-Бензотеллуразол-2-тиол (0,78 г или 3 ммоль) при температуре 50–60 °С растворяли в смеси состоящего из 0,7 г (0,95 мл (7 ммоль)) триэтиламина, 8 мл воды и 8 мл ацетонитрила. К полученной реакционной массе добавляли 0,26 мл (3 ммоль) 3-бромпроп-1-ена растворенного в 5 мл ацетонитрила и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Реакционную массу выливали в 100 мл воды, осадок отфильтровывали, сушили и перекристалizовывали из изопропилового спирта. Выход 0,48 г (1,5 ммоль, 53%), белые игольчатые кристаллы, $T_{пл.} = 115\text{--}117\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 3100–3090 (NH), 3100–3048 (CH=), 2858, 1600, 1530, 1480, 1380 (CH_{Ar}), 2817 (CH_2), 1645–1570 (N=C), 935, 756, 741 (NCTe), 619, 605, 514 (C–S). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д.: 8.00 д (1H, CH7, $J = 8,0$ Гц), 7.88 д (1H, CH⁴, $J = 8,4$ Гц), 7.37 д.д. (1H, CH⁶, $J = 8,0$; 7,2 Гц), 7.11 д.д. (1H, CH⁵, $J = 8,4$; 7,2 Гц), 6.65 д.д. (2H, =CH₂, $J = 17,0$; 11,6 Гц), 6.43–6.19 м (1H, CH=), 3.40 д (2H, CH₂, $J = 7,2$ Гц). Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м.д. 171.61 (C⁹), 161.45 (C²), 140.61 (C⁵), 133.38 (C⁷), 132.14 (C¹²), 126.81 (C⁴), 124.13 (C⁶), 123.55 (C¹³), 120.26 (C⁸), 18.50 (C¹¹). Масс-спектр,

m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 175 (37), 135 (100), 102 (90), 76 (92). Найдено, %: C 39,63; H 2,95; N 4,68; S 10,55. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSTe}$. Вычислено, %: C 39,66; H 2,99; N 4,63; S 10,59.

2-(1,3-Бензотеллуразол-2-илсульфанил) ацетамид (4) (рис. 3)

К раствору этилата натрия, полученного из 0,08 г Na (3,8 ммоль) и 25 мл абсолютного этанола, небольшими порциями при перемешивании добавляли 1 г (3,8 ммоль) 1,3-бензотеллуразол-2-тиола. К полученной смеси добавляли раствор 0,33 г (3,5 ммоль) 2-хлорацетамида в 15 мл абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре, затем фильтровали. Фильтрат разбавляли холодной водой, выпавший осадок сушили и перекристалizовывали из этилового спирта. Выход 0.93 г (3,5 ммоль, 77%), белые кристаллы, $T_{пл.} = 188\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 3174 (NH_2), 3047–3000, 1576, 1452–1426, (1370 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 2950–2900 (CH_2), 1695 (C=O), 1621 (N=C), 965, 853 (NCTe), 699, 652, 605 (C–S). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3.95 с (2H, CH₂), 7.09 м (1H, CH⁵), 7.24 с и 7.67 с (NH_2), 7.35 м (1H, CH⁶), 7.80 м (1H, CH⁴), 7.97 м (1H, CH⁷). Спектр ^{13}C ЯМР, δC , м.д.: 37.31 (C¹¹), 123.53 (C⁵), 123.66 (C⁴), 126.50 (C⁶), 131.92 (C⁷), 133.87 (C⁸), 159.66 (C⁹), 166.50 (C²), 169.13 (C¹²). Спектр ^{15}N ЯМР: δN 109.14 м.д. Спектр ^{125}Te ЯМР: δTe 1001.50 м.д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 149 (100), 322 (90), 134 (85), 102 (84), 76

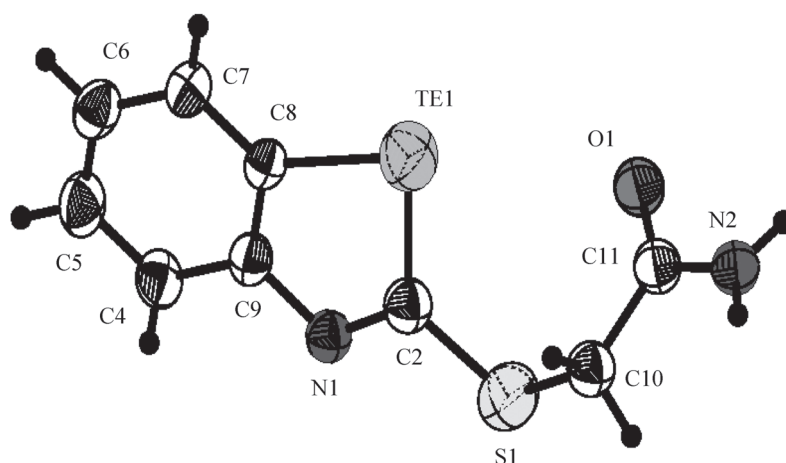


Рис. 3. 2-(1,3-бензотеллуразол-2-илсульфанил)ацетамид

(83), 277 (73), 90 (26). Найдено, %: С 33,50; Н 2,52; N 8,76; S 10,02; Te 39,89. $C_9H_8N_2OSTe$.

Вычислено, %: С 33,80; Н 2,52; N 8,76; S 10,01; Te 39,92.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petragani N., Stefani H. A. // *Tellurium in Organic Synthesis*. L., 2007. P. 425.
2. Petragani N., Stefani H. A. // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61. N 7. P. 1613.
3. Cunha R. L. O. R., Gouvea I. E., Juliano L. A. // *Ann. Braz. Ac. Scien.* 2009. Vol. N 81. P. 393.
4. Tiekink E. R. T. // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 6390
5. Nogueira C. W., Zeni G., Rocha J. B. T. // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 6255.
6. Adrian K., Aurisicchio C., De Leo F., Ventura B., Wouters J., Armaroli N., Barbieri A., and Bonifazi D. // *Chem. Eur. J.* 2015. N 21 P. 15377.
7. Ali A. A. M., Ramazanov P.A., Abakarov G. M., Tarakanova A. V., Anisimov A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 3. P. 722 [Али А.А.М., Рамазанова П.А., Абакаров Г.М., Тараканова А.В., Анисимов А.В. // *ЖОХ*. 2015. Т. 85. N 3. С. 570].
8. Рамазанова П.А., Али А.М.М., Абакаров Г.М., Плехих Е.В. // Пат. РФ 2546674 С2. 2015.

Поступила в редакцию 12.06.2018

Получена после доработки 10.08.2018

Принята к публикации 15.11.2018

SYNTHESIS OF 1,3-BENZOTELLURAZOLE-2-THIOL DERIVATIVES ON THIOL GROUP

A.M.M. Ali¹, P.A. Ramazanov^{2*}, V.A. Tafeenko³, L.A. Aslanov³, A.V. Tarakanova³, A.V. Anisimov³

(¹ Aden University, Department of chemistry, Republic of Yemen; ² Dagestan State University, Makhachkala, Russia; ³ Lomonosov Moscow State University; *e-mail: aurume1958@mail.ru)

The 1,3-benzotellurazol-2-thiol with various alkyl, alkenyl and others functional groups were carried out. Structures of obtained compound were proved by various spectral methods.

Key words: thiol group, 1,3-benzotellurazole-2-thiol, derivatives.

Сведения об авторах: Али Абдулсалам Мохаммед Мутанна – ст. преподаватель кафедры химии Аденского Университета, Республика Йемен, канд. хим. наук (muthana67@mail.ru); Рамазанова Патимат Абдулжалиловна – доцент ФГБОУ «Дагестанский Государственный Университет», кафедра физической и органической химии (aurume1958@mail.ru); Тафеенко Виктор Александрович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (tafeenko-victor@yandex.ru); Асланов Леонид Александрович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (aslanov@struct.chem.msu.ru); Тараканова Алла Васильевна – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук (sulfur43@mail.ru); Анисимов Александр Владимирович – профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sulfur45@mail.ru).