

УДК 542.943.6: 542.943.6

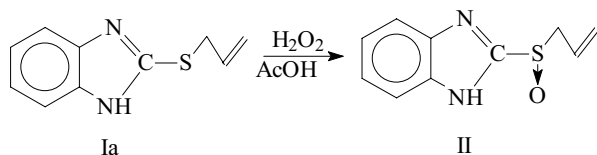
## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЛЛИЛТИОБЕНЗИМИДАЗОЛА, -ОКСАЗОЛА И -ТИАЗОЛА

П. А. Рамазанова, М. В. Вагабов, А. В. Тараканова, Н. Г. Ахмедов, А. В. Анисимов

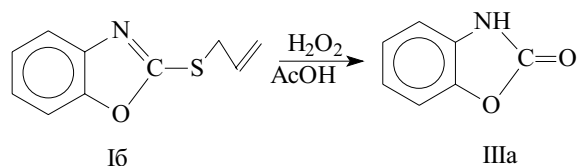
(кафедра химии нефти и органического катализа, кафедра органической химии)

**Изучены превращения S-аллилзамещенных бензимидазола, -оксазола и -тиазола при окислении пероксидом водорода в уксусной кислоте.**

Производные бензимидазола привлекают внимание своей высокой биологической активностью и используются для получения разнообразных лекарственных средств [1, 2]. В настоящей работе изучали окисление трех аллильных сульфидов (Ia–в) с азольными фрагментами пероксидом водорода в уксусной кислоте. Их широко используют для селективного превращения сульфидов в сульфоксиды [3]. Окисление 2-аллилтиобензимидазола (Ia) протекает гладко с образованием только одного продукта – соответствующего аллил-2-бензимидазолсульфоксида (II) с выходом 37%:

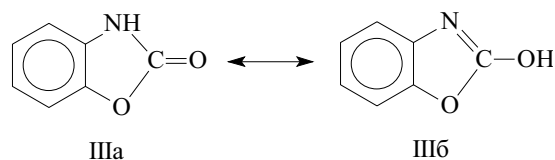


При окислении 2-аллилтиобензоксазола (Iб) в аналогичных условиях образование сульфоксида практически не наблюдалось: в качестве единственного продукта реакции был выделен 1,3-бензоксазол-2(3H)-он (III):



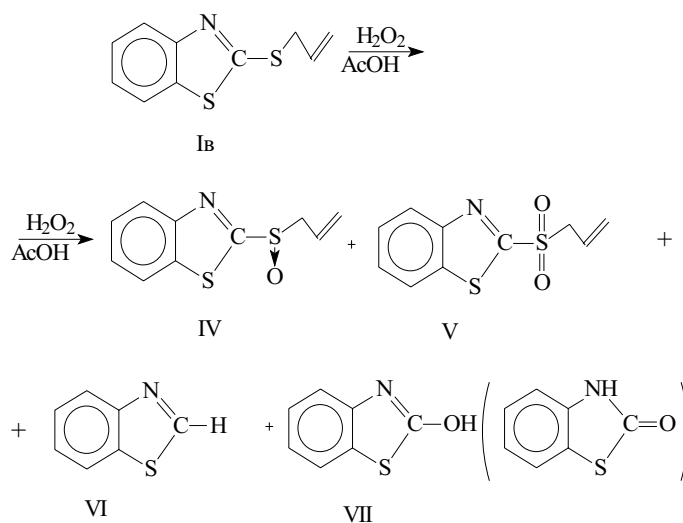
Такой результат реакции связан с относительно малой прочностью связи C–S в сульфиде Iб и последующим ее расщеплением в присутствии электрофильных агентов [4].

Наличие в ИК-спектре соединения III полосы поглощения при (C–O–H) 1400–1000 см<sup>-1</sup> и (C=O) 1720 см<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что данное соединение существует в виде двух таутомерных форм (IIIa и IIIб), причем в щелочной среде преобладает гидрокси-форма IIIб



При подкислении реакционной массы в ИК-спектре наблюдается исчезновение полосы 1400–1000 см<sup>-1</sup>, что указывает на переход соединения IIIб в кетоформу IIIа.

Для аллилтиобензтиазола (Iв) окисление пероксидом водорода в уксусной кислоте не заканчивается на стадии сульфоксида (IV), который был обнаружен хроматомасс-спектрометрически, а идет дальше, и основным продуктом реакции в этом случае является сульфон (V):



Обнаружение в продуктах реакции небольших количеств (1–3%) бензтиазола (VI) и бензтиазолон (VII) указывает на возможность и для сульфида Iв расщепления C–S-связи под действием электрофильного реагента. Помимо сульфона (V) в продуктах реакции методом хроматомасс-спектрометрии было обнаружено еще одно вещество, имеющее одинаковую с сульфеном (V) молекулярную массу (239). Его появление может быть результатом окисления в промежуточно образующемся сульфоксиде (IV) второго атома серы, что приводит к соответствующему дисульфоксиду.

### Экспериментальная часть

Хроматомасс-спектрометрический анализ проведен на приборе «Хьюлетт–Паккорд HP-5972» в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ с капиллярной колонкой «HP Ultra-1» (17,5 м; d = 0,17 мм) в изо-

метрическом режиме при 70° и в режиме программирования температуры от 70 до 300°, скорость нагрева 16 град/мин, газ-носитель гелий. ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C сняты на спектрометрах «VXR-400» и «DPX-300» (Bruker) Varian с использованием 25%-х растворов образцов в дейтерохлороформе.

В качестве внутреннего стандарта применяли ТМС. Точность определения величины химических сдвигов составляла 0,01 м.д., констант спин-спинового взаимодействия (KCCB) – 0,5 Гц (при описании спектров ЯМР использовали шкалу σ). Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на CHN-анализаторе фирмы Carlo-Erba.

Для анализа методом ТСХ использовали пластины «Silufol UV-254», а для разделения продуктов реакции – с силикагелем 60 (0,063–0,200 м) фирмы Merck.

#### Окисление 2-аллилтиобензимид(-окса-, -тиа)азолов пероксидом водорода

В трехгорлой колбе на 50 мл, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяли 1 г аллилтиобензимид(окса-, тиа)азола в 10 мл ледяной уксусной кислоты и при постоянном перемешивании и охлаждении до 0° медленно по каплям прибавляли 30%-й пероксид водорода из расчета сульфид:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1. Затем прекращали охлаждение и перемешивали при комнатной температуре в течение 16–18 ч.

Контроль реакции осуществляли методом ТСХ. Продукт реакции экстрагировали хлористым метиленом (2×50 мл). Экстракт промывали 10%-м раствором бикарбоната натрия (3×50 мл) и водой до нейтральной среды. Сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя продукт очищали с помощью колоночной хроматографии.

#### Окисление 2-аллилтиобензимидазола (Ia)

**2-Аллилсульфинил-1,3-бензимидазол (II).** Элюент – смесь гексана и эфира в соотношении 1:1. Выход 0,37 г (37%) (II). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (м.д.): 4,18 д.т. (2H, –CH<sub>2</sub>, J = 5,13; 1,62 Гц); 5,16 д.д.д. (1H, =CH<sub>2</sub><sup>a</sup>, J<sub>шс</sub> = 11,36; 2,92; 1,46 Гц); 5,29 д.д.д. (1H, =CH<sub>2</sub><sup>b</sup>, J<sub>транс</sub> = 17,14; 2,92;

1,68 Гц); 6,02 м. (1H, =CH, J = 11,35; 17,4; 5,13 Гц); 7,26–7,55 м. (4H, аром.).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 114,05; 119,22; 123,92; 125,42; 131,30; 149,50; 52,55 (C<sub>2</sub>; 6C аром.; –CH=CH<sub>2</sub>; 52,25(–CH<sub>2</sub>–). Масс-спектр m/z, %: 206 (M<sup>+</sup>, 28), 192 (100), 174 (19), 166 (26), 122 (14), 108 (23), 69 (12), 41 (22). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1110 (S=O).

#### Окисление 2-аллилтиобензоксазола (Iб)

**1,3-Бензоксазол-2(3H)-он (III).** Элюент – смесь гексана и эфира в соотношении 1:2. Выход 0,48 г (48%) (III), T<sub>пл</sub> = 138–140°. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (м.д.): 9,5 д.м.с. (1H, NH); 7,05–7,25 м (4H, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 155,92; 129,29; 143,87; 110,05; 124,15; 122,73; 110,16 (C<sub>2</sub>, аром. атомы углерода).

Масс-спектр m/z, %: 135 (M<sup>+</sup>, 100), 91(23), 79(54), 64(16), 52(44), 38(10). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1720 (C=O). Найдено %: C 63,02; H 3,63; N 9,39. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: C 62,22; H 3,71; N 10,37.

#### Окисление 2-аллилтиобензтиазола (Iв)

Элюент – смесь гексана и эфира в соотношении 1:2.

**2-Аллилсульфинил-1,3-бензтиазол (IV).** Масс-спектр m/z, %: 223 (M<sup>+</sup>, 3), 193(62), 149(16), 117(100), 108(14), 90(10), 76(50), 50(24).

**2-Аллилсульфонил-1,3-бензтиазол (V).** Выход 0,64 г (64%) (V). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (м.д.): 4,23 д.т.д. (2H, –CH<sub>2</sub>–, J = 7,36 Гц); 5,24 д.т.д. (1H<sup>a</sup>, =CH<sub>2</sub>, J = 17,02 Гц); 5,29 д.т.д. (1H<sup>b</sup>, =CH<sub>2</sub>, J = 10,13 Гц); 5,81 м. (1H, –CH=, J = 10,13; 17,02 Гц); 8,18 д. (1H, аром., J = 8,1 Гц); 7,88 д. (1H, аром., J = 8 Гц); 7,55 т. (1H, аром., J = 7,5 Гц); 7,45 т. (1H, аром., J = 7,5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 153,68; 136,38; 125,62; 127,64; 124,99; 121,95; 133,34; 127,26; 122,74; 58,66 (C<sub>2</sub>; 6C Ar; –CH=CH<sub>2</sub>).

Масс-спектр m/z, %: 239(M<sup>+</sup>, 43), 174(73), 160(60), 135(100), 108(25), 90(27), 69(24), 45(13), 39(55). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1150–1320 (SO<sub>2</sub>).

**Бензтиазол (VI).** Масс-спектр m/z, %: 135 (M<sup>+</sup>, 100), 108(34), 82(15), 69(27), 63(12), 45(8).

**1,3-Бензотиазол-2(3H)-он (VII).** Масс-спектр m/z, %: 151 (M<sup>+</sup>, 100), 123(54), 96(77), 69(20), 45(11), 38(6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lagorce J.F, Fatimi J., Lakhdar M., Chabernaud. M.L., Buxeraud J., Raby C. // *Arzneimittelforschung*. 1995. **45**. P. 1207.
- Garaliene V., Labanauskas L., Brukstus A., Dauksas V. // *Arzneimittelforschung*. 1998. **48**. P. 1137.
- Ogura K., Suzuki M., Tsuchihashi G. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1980. **53**. P. 1414.
- Беднягина Н.П., Постовский И.Я. // Научные доклады высшей школы. Химия и химич. технология. 1959. № 2. С. 333.