

УДК 547.789.9

ПРОИЗВОДНЫЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТЕЛЛУРАЗОЛА ПО МЕРКАПТОГРУППЕ

А.М.М. Али, П.А. Рамазанова*, Х.С. Хибиев¹, А.С.А. Салим², А.В. Тараканова³,
А.В. Анисимов³

(Дагестанский государственный университет; *e-mail: aurume1958@mail.ru)

Синтезированы новые производные 2-меркаптобензтеллуразола по меркапто-группе, содержащие различные функциональные группы.

Ключевые слова: 2-меркаптобензтеллуразол, 1,3-дибромпропан, 1,4-дибромбутан, α -хлоруксусная кислота, этиловый эфир α -хлоруксусной кислоты, тиенилкарбонилхлорид, бензоилхлорид, *p*-нитробензоилхлорид, оксалилхлорид.

Теллурурганические соединения зарекомендовали себя не только как модели для изучения теоретических вопросов органической химии, но и как важные в практическом отношении соединения [1–3]; например, известны соединения теллура, обладающие высокой биологической активностью и имеющие все предпосылки стать новыми медицинскими препаратами [4–6]. Опубликована серия работ [7] по изучению свойств соединения четырехвалентного теллура трихлор(диоксоэтилен-0,0')теллурата аммония (препарат AS-101), обладающего мощной иммуномодулирующей активностью. Установлено, что это соединение нетоксично и весьма эффективно для профилактики и лечения многих заболеваний, в том числе для лечения рака и СПИДа [8–10]. Ранее нами были разработаны препаративные методы синтеза новых производных 2-меркаптобензтеллуразола **1** по тиольной группе, по атому теллура и атому азота [11–14], в настоящей работе осуществлен синтез новых производных 2-меркаптобензтеллуразола по тиольной группе.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены с помощью прибора «Bruker Avance-400» (рабочие частоты соответственно 400 и 100 МГц) с использованием 20%-х растворов образцов в ДМСО-d₆. Химические сдвиги в спектрах ¹H отсчитывали относительно остаточного сигнала протона в ДМСО-d₆ (2.49 м.д.), а спектров ¹³C – от сигнала ¹³C (39.5 м.д.). ИК-спектры в таблетках с КВг получены на ИК-Фурье-спектрометре «VERTEX-70» («Bruker»), диапазон измерения

400–4000 см⁻¹. Элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе «Carlo-Erba».

Для определения теллура, серы, брома и хлора использован универсальный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр «БРА-135 F» с полупроводниковым кремниевым дрейфовым детектором (SSD), диапазон определяемых элементов от ⁹F до ⁹²U.

Для определения теллура в соединениях использовали прибор «Shimadzu AA-7000», снабженный автодозатором ASC-7000, и лампу с полым теллутовым катодом. Исследования проводили в диапазоне длин волн 185–900 нм методом фотометрирования оптического двойного луча с помощью пламенной атомизации (воздух–C₂H₂).

Для проведения хромато-масс-спектрометрического анализа проведен на приборе «Маэстро 7820А» с масс-селективным детектором «Agilent Technologies 5975» в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ, капиллярная колонка HP-5 ms (*l* = 30 м, *d* = 0,25 мм), изотермический режим при 45 °С, в режиме программирования температуры от 45 до 250 °С, скорость нагревания 15 °С/мин, время анализа 30 мин, газ-носитель – гелий. Температуру плавления веществ определяли в блоке с открытым капилляром.

2-(3-Бромпропилтио)-1,3-бензтеллуразол (2). К раствору этилата натрия, полученного из 0,10 г (4 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, небольшими порциями при перемешивании добавляли 1,05 г (4 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученной смеси добавляли раствор 0,44 г (5 ммоль) 1,3-дибромпропана в 10 мл абсо-

¹ Экспертно-криминалистическая служба регионального филиала Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления, Махачкала; ² Аденский университет, Республика Йемен; ³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа.

лютного этилового спирта. Смесь перемешивали при температуре 50–60 °С в течение 1,5 ч и затем 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили на воздухе, перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 0,97 г (71 %), зеленые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 271\text{--}273$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3115–3080 (CH_{Ar}), 2922–1428 ($-\text{CH}_2$), 1521–1456 (Ar), 1650 ($\text{N}=\text{C}$), 754–712, 605–507 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 7.97 д (1H, CH^7 , $J = 7,9$ Гц), 7.63 д (1H, CH^4 , $J = 7,9$ Гц), 7.64 д (1H, CH^5 , $J = 7,9$ Гц), 7.47 д (1H, CH^6 , $J = 7,9$ Гц), 4.48 т (2H, N(Br) CH_2 , $J = 5,9$ Гц), 4.05 т (2H, SCH_2 , $J = 5,9$ Гц), 1.99 м (2H, CH_2). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 187.54 (C^2), 170.32 (C^9), 147.52 (C^5), 132.73 (C^7), 127.76 (C^4), 126.35 (C^6), 122.35 (C^8), 117.39 (C^{12}), 59.73 (C^{13}), 14.07 (C^{11}). Найдено, %: С 31,33; Н 2,64; N 3,66; S 8,37; Те 33,28. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NSBrTe}$. Вычислено, %: С 31,30; Н 2,63; N 3,65; S 8,36; Те 33,25.

2-(4-Бромбутилтио)-1,3-бензтеллуразол (3).

К раствору этилата натрия, полученного из 0,10 г (4 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, маленькими порциями при перемешивании добавляли 1,05 г (4 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученной смеси добавляли 0,68 г (5 ммоль) 1,4-дибромбутана, растворенного в 10 мл абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 50–60 °С и 2 ч при комнатной температуре. Раствор отфильтровывали, выпавший осадок промывали этиловым спиртом, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 1,09 г (76%), желтые кристаллы $T_{\text{пл.}} = 256\text{--}258$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3110–3035, 1457 (CH_{Ar}), 2933, 1427 ($-\text{CH}_2$), 1605 ($\text{N}=\text{C}$), 756–735, 605–507 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 8.55 м (1H, CH^7), 7.96 д (1H, CH^5 , $J = 8,4$ Гц), 7.63 м (1H, CH^4), 7.46 м (1H, CH^6), 4.47 д (2H, CH^{11} , $J = 5,9$ Гц), 4.03 м (2H, CH^{14}), 1.99 д (2H, CH^{12} , $J = 3,5$, 1.7 Гц), 1.02 м (2H, CH^{13}). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 170.32 (C^2), 147.43 (C^9), 132.87 (C^5), 127.70 (C^7), 126.23 (C^4), 122.40 (C^6), 117.30 (C^8), 59.73 (C^{14}), 20.84 (C^{13}), 20.30 (C^{11}), 14.07 (C^{12}). Найдено, %: С 33,23; Н 3,05; N 3,54; S 8,09; Те 32,12. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NSBrTe}$. Вычислено, %: С 33,21; Н 3,04; N 3,52; S 8,06; Те 32,08.

(1,3-Бензтеллуразол-2-илтио)уксусная кислота(4). К раствору этилата натрия, полученного из 0,18 г Na (7,6 ммоль) и 25 мл абсолютного этанола, небольшими порциями при перемешивании добавляли 2 г (4 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученной смеси добавляли раствор 0,72 г (7,6 ммоль) α -хлоруксусной кислоты в 15 мл абсолютного этанола. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре

50–60 °С и 2 ч при комнатной температуре. Контроль за реакцией осуществляли методом ТСХ, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Выход 1,13 г (87%), коричневые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 242\text{--}243$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3452, 3107, 3066 (OH), 2961, 2897 ($-\text{CH}_2$), 1754, 1697 ($\text{C}=\text{O}$), 1653, 1635 ($\text{N}=\text{C}$), 1497, 1452, 1424 ($\text{N}=\text{C}$ в цикле), 1117, 1080, 742 ($\text{C}-\text{N}$), 671, 654, 610, 537, 463 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 11.48 с (1H, CH^{12}), 7.93 д (1H, CH^7 , $J = 5,7$ Гц), 7.25 м (CH^4 , 1H), 7.18–7.10 д (1H, CH^6), 7.01–6.73 м (1H, CH^5), 3.04 м (2H, CH^{11}). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 170.80 (C^{12}), 168.91 (C^2), 155.96 (C^9), 143.80 (C^5), 137.21 (C^7), 128.48 (C^4), 124.62 (C^6), 120.06 (C^8), 36.92 (C^{11}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 290 (100), 264 (96), 2134 (86), 305 (32). Найдено, %: С 33,73; Н 2,27; N 4,43; S 10,03; Те 39,81. $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_2\text{Te}$. Вычислено, %: С 33,69; Н 2,20; N 4,37; S 9,99; Те 39,77.

Этил(1,3-бензтеллуразол-2-илтио)ацетат (5).

К раствору этилата натрия, полученного из 0,18 г Na (7,6 ммоль) и 25 мл абсолютного этанола, небольшими порциями при перемешивании добавляли 2 г (4 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученной смеси добавляли раствор 0,93 г (0,96 мл, 7,6 ммоль) этилового эфира α -хлоруксусной кислоты в 15 мл абсолютного этанола. После 15 мин перемешивания начинал выпадать осадок, смесь перемешивали еще в течение 1 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Выход 1,76 г (66%), оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 229\text{--}231$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3452, 3107, 3066 ($\text{C}-\text{H}$), 2961, 2897 ($-\text{CH}_2$), 1754, 1735, 1697 ($\text{C}=\text{O}$), 1653, 1635 ($\text{N}=\text{C}$), 1497, 1542, 1424 ($\text{N}=\text{C}$ в цикле), 1117 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1080, 742 ($\text{C}-\text{N}$), 671, 654, 610, 537, 463 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: (1H, CH^5), 4.15 м (2H, $-\text{SCH}_2$), 4.14 д (2H, OCH_2 , $J = 7,1$ Гц), 1.21 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 168.51 (C^{12}), 164.54 (C^2), 159.35 (C^9), 133.78 (C^5), 132.06 (C^7), 126.54 (C^4), 123.68 (C^6), 123.63 (C^8), 61.09 (C^{14}), 35.04 (C^{11}), 14.08 (C^{15}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 290 (100), 102 (79), 135 (48), 303 (31), 264 (14). Найдено, %: С 37,83; Н 3,22; N 4,06; S 9,22; Те 36,61. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NSO}_2\text{Te}$. Вычислено, %: С 37,87; Н 3,18; N 4,02; S 9,19; Те 36,57.

S-(1,3-Бензтеллуразол-2-ил)тиофен-2-карботиоат (6).

К раствору этилата натрия, полученного из 0,12 г (4 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, маленькими порциями при перемешивании добавляли 1,31 г (5 ммоль) 2-мер-

каптобензтеллуразола. К полученному раствору добавляли 0,73 г (0,53 мл, 5 ммоль) тиофен-2-карбонил хлорида, растворенного в 10 мл абсолютного этилового спирта, при этом моментально выпадал осадок. Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, сушили и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход 1,45 г (3,88 ммоль, 77 %), желтые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 218\text{--}220$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3584, 3525 (C–H), 3045, 735 (C–S–C в цикле), 2901 (CH_{Ar}), 1613 (C=O), 1577 (N=C), 1455, 1425 (N=C в цикле), 713 (C–N), 600, 463 (C–S). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 8.31 дд (1H, CH^7 , $J = 4.9$ Гц), 8.25 дд (1H, CH^{13} , $J = 3.9$ Hz, 1H), 8.21 дд (1H, CH^{14} , $J = 7.8$ Гц), 8.03 д (1H, CH^4 , $J = 8.0$ Гц), 7.52–7.43 д (1H, CH^5 , $J = 4.9$ Гц), 7.40 д (1H, CH^6 , $J = 4.0$ Гц), 7.29 м (1H, CH^{15}). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 180.82 (C¹¹), 158.78 (C²), 156.75 (C⁹), 139.13 (C¹³), 137.53 (C¹²), 134.05 (C⁵), 132.15 (C⁷), 131.66 (C¹⁵), 129.51 (C¹⁴), 126.74 (C⁴), 125.34 (C⁶), 124.58 (C⁸). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 263 (50), 90 (28), 135 (21), 102 (17). Найдено, %: С 38,70; Н 1,95; N 3,80; S 17,22, Те 34,27. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NS}_2\text{OТе}$. Вычислено, %: С 38,65; Н 1,89; N 3,76; S 17,20; Те 34,22.

S-(1,3-Бензтеллуразол-2-ил)бензолкарботиоат (7). К раствору этилата натрия, полученного из 0,2 г (5 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, маленькими порциями при перемешивании добавляли 1,31 г (5 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученному раствору добавляли 0,70 г (0,58 мл, 5 ммоль) бензоилхлорида, растворенного в 10 мл абсолютного этилового спирта. Смесь кипятили в течение 2 ч, затем 3 ч перемешивали при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, сушили и перекристаллизовывали из смеси гексана, бензола и этанола (8:5:5). Выход 0,54 г (29 %), оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 238\text{--}240$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3520 (C–H), 3045 (CH_{Ar}), 1643–1596 (C=O), 1577, 1649 (N=C), 1456–1415 (N=C в цикле), 770, 761 (C–N), 694, 683 (C–S). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 8.12 д (1H, CH^7 , $J = 7,6$ Гц), 8.04 д (1H, CH^4 , $J = 7,9$ Гц), 7.96 д (1H, CH^5 , $J = 8,2$ Гц), 7.79 дд (1H, CH^6 , $J = 7,7$ Гц), 7.55 д (1H, $\text{CH}^{14,16}$, $J = 7,8$ Гц), 7.46 д (H, $\text{CH}^{13,17}$, $J = 7,9$ Гц), 7.24 м (1H, CH^{15}). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 189.43 (C¹¹), 154.71 (C²), 147.32 (C⁹), 136.49 (C⁷), 134.60 (C⁵), 132.88 (C^{14,16}), 131.78 (C⁶), 129.17 (C⁴), 124.65 (C⁸), 122.83 (C¹⁵), 120.57 (C^{13,17}), 120.77 (C¹³). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 263 (100), 77 (50), 90 (28), 135 (21), 290 (17). Найдено, %: С 45,78; Н 2,41; N

3,78; S 8,77; Те 34,82. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NSOТе}$. Вычислено, %: С 45,83; Н 2,47; N 3,82; S 8,74, Те 34,78.

S-(1,3-Бензтеллуразол-2-ил)-4-нитробензолкарботиоат (8). К раствору этилата натрия, полученного из 0,2 г (5 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, маленькими порциями при перемешивании добавляли 1,31 г (5 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученному раствору добавляли 0,92 г (5 ммоль) *p*-нитробензоилхлорида, растворенного в 10 мл абсолютного этилового спирта. Смесь кипятили в течении 1,5 ч. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную массу приливали 100 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 1,14 г (56%), темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 219\text{--}221$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3626–3423 (C–H), 3045, 2955, 2890 (CH_{Ar}), 1653–1617 (C=O), 1567 (N=C), 1444, 1431 (N=C в цикле), 1328, 1308, 1278 (NO_2), 792 (C–N), 756 (C–S). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: δ 8.23–8.15 м (2H, $\text{CH}^{13,17}$), 8.10 д (1H, CH^7 , $J = 1,2$ Гц), 7.85 д (1H, CH^4 , $J = 1,3$ Гц), 7.70 д (1H, CH^5 , $J = 0,6$ Гц), 7.66–7.59 м (2H, $\text{CH}^{14,16}$), 7.27 дд (1H, CH^6 , $J = 1,3$ Гц; $J = 0,6$ Гц). Спектр ЯМР¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 171.61 (C¹¹), 168.07 (C²), 161.45 (C⁹), 140.61 (C⁷), 133.70 (C⁵), 133.38 (C^{14,16}), 132.10 (C⁶), 126.81 (C⁴), 124.13 (C⁸), 123.60 (C¹⁵), 121.07 (C^{13,17}), 120.26 (C¹²). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 290 (100), 263 (91), 134 (86), 76 (63), 102 (50). Найдено, %: С 40,79; Н 1,93; N 6,77; S 7,82, Те 31,05. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_3\text{Те}$. Вычислено, %: С 40,82; Н 1,96; N 6,80; S 7,78, Те 30,98.

S-(1,3-Бензтеллуразол-2-ил)(2-тиоксо-1,3-бензтеллуразол-3-ил)этанттиоат (9). К раствору этилата натрия, полученного из 0,16 г (7 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, маленькими порциями при перемешивании добавляли 2 г (7 ммоль) 2-меркаптобензотеллуразола. К полученному раствору добавляли 0,22 г (0,15 мл; 3,5 ммоль) оксалилхлорида, растворенного в 5 мл абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 50–60 °С и 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 1,45 г (66%), желтые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 254\text{--}256$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3627–3425 (C–H), 2950 (CH_{Ar}), 1653 (N–C(O)), 1617 (C=O), 1561 (N=C), 1445, 1430 (N=C в цикле), 1388 (C=S), 755, 670 (C–S). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 8.00 дд (1H, CH^7 , $J = 7,8$; $J = 1,7$ Гц), 7.83 д (1H, CH^{14} , $J = 8,4$ Гц), 7.38 д

(1H, CH⁴, *J* = 7,3 Гц), 7.11 м (1H, CH¹⁷), 6.73 д (1H, CH⁵, *J* = 9,1 Гц), 6.60 м (1H, CH¹⁶), 6.38 м (1H, CH⁶), 6.23 д (1H, CH¹⁵, *J* = 9,1 Гц). Спектр ЯМР¹³C, δ_C, м.д.: 171.61 (C¹¹), 168.45 (C¹²), 161.45 (C⁹), 160.81 (C²), 140.62 (C¹⁹), 140.62 (C²¹), 133.70 (C¹⁷), 132.38 (C⁵), 132.10 (C⁷), 132.10 (C¹⁵), 126.81 (C¹⁶), 124.13 (C¹⁴), 123.60 (C⁴), 121.07 (C⁶), 120.26 (C¹⁸), 97.05 (C⁸). Спектр ЯМР¹³C, δ_C, м.д.: 171.61 (C¹¹), 168.45 (C¹²), 161.45 (C⁹), 160.81 (C²), 140.62 (C¹⁹), 140.62 (C²¹), 133.70 (C¹⁷), 132.38 (C⁵), 132.10 (C⁷), 132.10 (C¹⁵), 126.81 (C¹⁶), 124.13 (C¹⁴), 123.60 (C⁴), 121.07 (C⁶), 120.26 (C¹⁸), 97.05 (C⁸). Найдено, %: С 33,23; Н 1,37; N 4,79; S 11,14, Те 44,13. С₁₆Н₈Н₂С₂О₂Те₂. Вычислено, %: С 33,16; Н 1,39; N 4,83; S 11,06, Те 44,03.

S-(1,3-Бензтеллуразол-2-ил)хлор(оксо)этантиоат (10). После отгона спирта от фильтра из синтеза **9** выпавшие кристаллы сушили на воздухе. Выход 0,44 г (20%), желто-красные кристаллы, *T*_{пл.} = 220–222 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3436 (С–Н), 2950, 2860 (СН_{Ал}), 1751–1700 (С=О), 1664, 1617 (N=C), 1585, 1430 (N=C в цикле), 760 (СН₂Сl), 669 (С–S). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 8.71 дд (1H, СН⁷, *J* = 8,2, 1.4 Гц), 7.60 м (1H, СН⁴), 7.52 дд (1H, СН⁵, *J* = 11,5; *J* = 4,2 Гц), 7.24 м (1H, СН⁶). Спектр ЯМР¹³C, δ_C, м.д.: 171.61 (C¹¹), 161.45 (C¹²), 140.61 (C⁹), 133.38 (C²), 132.10 (C⁵), 126.81 (C⁷), 124.13 (C⁴), 123.60 (C⁶), 120.26 (C⁸). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 76 (100), 135 (83), 91 (59), 263 (14), 354 (5). Найдено, %: С 30,63; Н 1,17; N 4,02; S 9,12; Те 36,16. С₉Н₄NSO₂СlТе. Вычислено, %: С 30,60; Н 1,14; N 3,97; S 9,08; Те 36,12.

Бис(1,3-бензтеллуразол-2-ил)дисульфид (11). К раствору этилата натрия, полученного из 0,08 г (3,5 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, маленькими порциями при перемешивании добавляли 1 г (3,5 ммоль) 2-меркаптобензтеллуразола. К полученному раствору добавляли 1,6 г (5 ммоль) металлического йода, растворенного в 10 мл абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивали в течение 1,5 ч при температу-

ре 50–60 °С и 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 1,13 г (61%), коричневые кристаллы, *T*_{пл.} = 239–241 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3443 (С–Н), 3049–2974 (СН_{Ал}), 1571 (N=C), 1463, 1432, 1375 (N=C в цикле), 1293, 1241, 1216, 1161 (S–S), 754, 617 (С–S). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 8.60–8.56 дд (1H, СН^{7,17}, *J* = 7,4 Гц), 8.13–8.07 дд (1H, СН^{4,14}, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7.75–7.69 м (1H, СН^{5,15}), 7.51 м (1H, СН^{6,16}). Спектр ЯМР¹³C, δ_C, м.д.: 198.00 (C^{9,19}), 147.98 (C^{2,12}), 132.83 (C^{7,17}), 128.62 (C^{5,15}), 125.96 (C^{4,14}), 122.05 (C^{6,16}), 118.93 (C^{8,18}). Спектр ЯМР¹³C, δ_C, м.д.: 198.00 (C^{9,19}), 147.98 (C^{2,12}), 132.83 (C^{7,17}), 128.62 (C^{5,15}), 125.96 (C^{4,14}), 122.05 (C^{6,16}), 118.93 (C^{8,18}). Найдено, %: С 32,16; Н 1,57; N 5,39; S 12,29; Те 48,80. С₁₄Н₈Н₂С₂Те₂. Вычислено, %: С 32,12; Н 1,54; N 5,35; S 12,25; Те 48,74.

Результаты и их обсуждение

Соединения **2–10** получали по видоизмененной методике, описанной в работах [15–17] взаимодействием гетероцикла **1** в водной или водно-спиртовой щелочной средах. В щелочной среде происходит генерирование Na- или K-соли тиола, которые с галогенпроизводными образуют, как правило, продукты S-замещения – сульфиды.

При нагревании 2-меркаптобензимидазолов с небольшим избытком дигалогеналкана в присутствии гидрокарбоната калия с хорошими выходами были получены трициклические системы [18], а нагревание двойного избытка 2-меркаптобензимидазола с дигалогеналканами и KOH приводит к образованию 1,3-ди(имидазолил-2-тио)пропанов (схема 1).

Согласно литературным данным [19], при взаимодействии 2-меркаптобензтиазола с 1,2-дибромэтаном при соотношении реагентов 1:1 в 2-пропаноле и в присутствии изопропилата натрия образуется соединение с трициклической структурой (схема 2).

При взаимодействии 2-меркаптобензтеллуразола с 1,3-дибромпропаном и 1,4-дибромбутаном

С х е м а 1

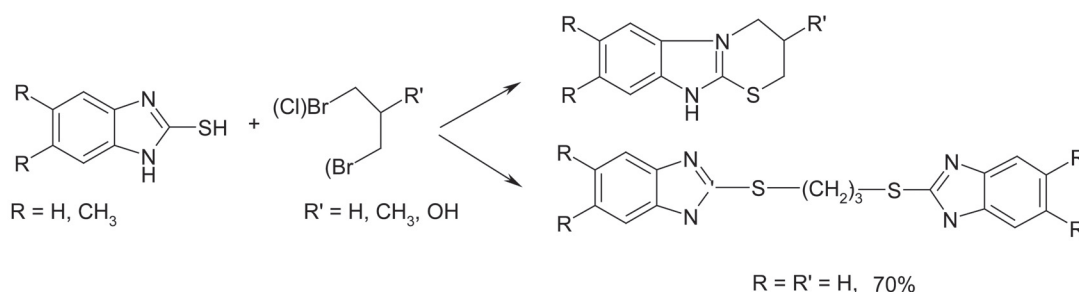


Схема 2

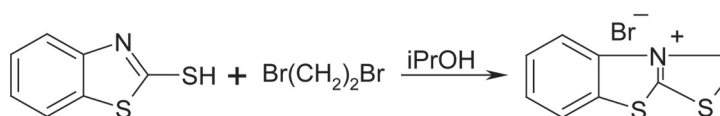


Схема 3

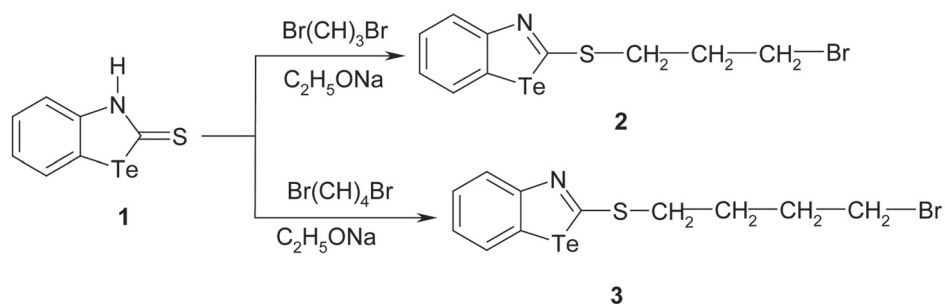
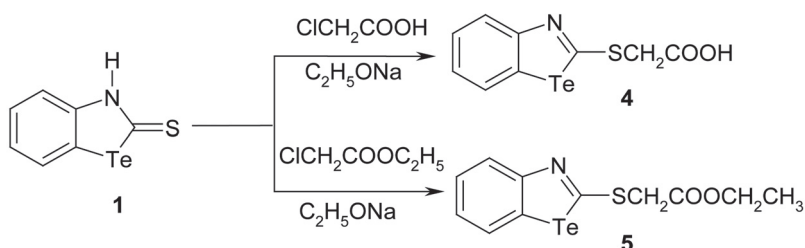


Схема 4



в присутствии этилата натрия в соотношении 1:1 были выделены соединения **2** и **3** с выходами 71 и 76%, образование которых происходит без циклизации по атому азота, в отличие от других бензохалькогеназолов, для которых в результате этих реакций образуются циклические продукты [18,19] (схема 3).

В ИК-спектрах соединений **2** и **3** присутствуют полосы поглощения в области $754\text{--}712\text{ см}^{-1}$, $605\text{--}507\text{ см}^{-1}$ (для групп C–S), а также полосы в области $2922\text{--}1428\text{ см}^{-1}$, характерные для CH_2 -групп; в спектре ЯМР ^1H соединений **2** и **3** присутствуют сигналы при 4.05 и 4.03 м.д. в виде триплетов с КССВ ($J = 5,9\text{ Гц}$), соответствующие фрагменту SCH_2 . Все это подтверждает предлагаемые структуры соединений **2** и **3**.

В литературе имеются сведения о получении метилового и этилового эфиров 2-меркаптобензотиазола с выходами 54–80% взаимодействием его с эфирами бром- или хлоруксусной кислот в безводном ацетоне в присутствии K_2CO_3 или KOH [20–23]. Синтез соединений **4** и **5** был проведен по видоизмененной методике взаимодействием 2-меркаптобензотеллуразола с α -хлоруксусной кислотой и этиловым эфиром α -хлоруксусной

кислоты в присутствии этилата натрия. В отличие от синтеза аналогичных производных для 2-меркаптобензотиазола, -имидазола и -оксазола, где необходимо нагревание, для 2-меркаптобензотеллуразола реакции протекают легко (перемешивание около 2 ч при комнатной температуре) с хорошими выходами – 87 и 66% соответственно (схема 4).

Для соединений **4** и **5**, выделенных в индивидуальном виде, в ИК-спектрах имеется полоса поглощения в области 1697 см^{-1} , характерная для C=O-группы. В спектре ЯМР C^{13} C-атом, связанный с кислородом, проявляется в виде сигнала в области 170.80 м.д., т.е. смещается в более сильное поле. Фрагменту SCH_2 в спектре ЯМР C^{13} соответствует сигнал в области 21.22 м.д. В масс-спектре соединения **4** пик молекулярного иона с $m/z = 322$ не был обнаружен, но присутствует пик иона с $m/z = 264$ и относительной интенсивностью 96%, соответствующий элиминированию CH_2COOH группы; также присутствует пик иона с $m/z = 135$ с относительной интенсивностью 86%, соответствующий элиминированию атома теллура и группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

Схема 5

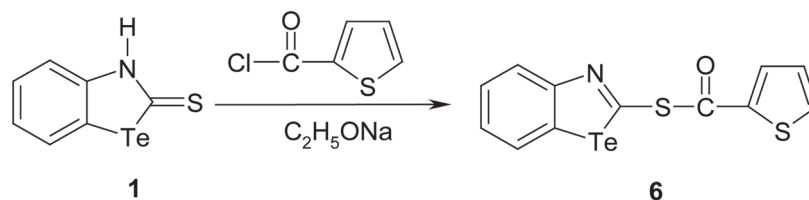
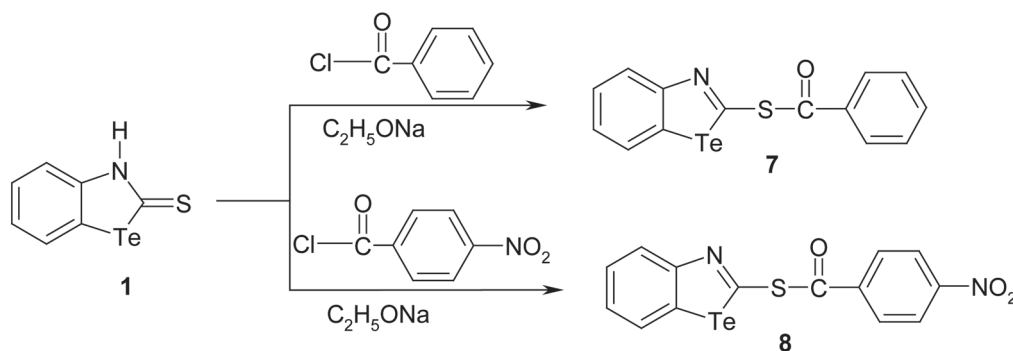


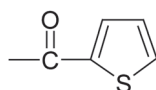
Схема 6



В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сульфида 5 имеются сигналы в области 4.15 м.д. и 35.04 м.д., характерные для SCH_2 группы. Наличие метильной группы в соединении 5 подтверждает присутствие в спектре ЯМР 1H синглета при 1.21 м.д. В масс-спектре соединения 5 имеется пик иона с $m/z = 135$ с относительной интенсивностью 48%, соответствующий элиминированию атома теллура и группы $CH_2COOC_2H_5$.

Реакция тиола 1 с высокореакционноспособным тиофен-2-карбонилхлоридом протекает очень энергично, в течение 10 мин выпадает осадок, выход соединения 6 составляет 77% (схема 5).

В ИК-спектре соединения 6 имеются полосы поглощения в области 3045 и 735 см^{-1} , характерные для группы $C-S-C$ в цикле, и в области 1613 см^{-1} – для группы $C=O$. В спектре ЯМР 1H присутствуют сигналы одного α -протона и двух β -протонов тиофенового кольца при 8.25, 8.21 и 7.29 м.д. Наличие в спектре ЯМР ^{13}C сигналов в области 139.13 м.д., 137.53 м.д., 131.66 м.д. и 129.51 м.д., характерных для атомов углерода в гетероцикле, подтверждает строение соединения 6. В масс-спектре пик молекулярного иона с $m/z = 373$ не был обнаружен, но присутствует пик молекулярного иона с $m/z = 263$ с относительной интенсивностью 100%, соответствующий элиминированию группы



Реакция тиола 1 с бензоилхлоридом протекает при более жестких условиях (кипячение 2 ч, перемешивание 5 ч) с невысоким выходом соединения 7 (29%). Авторами работы [24] были синтезированы аналогичные производные 2-бензоилмеркаптобензотиазола, имидазола и оксазола с использованием ультразвукового облучения их смесей с бензоилхлоридом в течение 5 мин в мягких условиях при комнатной температуре с хорошими выходами 85–95%.

Авторами работы [25] был получен 2-*p*-нитробензоилмеркаптобензимидазол при кипячении в течение 4 ч реакционной смеси 2-меркаптобензимидазола и *p*-нитробензоилхлорида в этиловом спирте в присутствии карбоната натрия с выходом 69%. Соединение 8 было получено нами при взаимодействии тиола 1 с *p*-нитробензоилхлоридом в этилате натрия нагреванием реакционной массы в течение 1,5 ч, выход 56% (схема 6).

В ИК-спектре соединения 7 присутствует полоса поглощения в области $1643-1596\text{ см}^{-1}$, характерная для $C=O$ группы, а также полосы поглощения при 694 и 683 см^{-1} , характерные для $C-S$ группы. В спектре ЯМР ^{13}C атом углерода, связанный с кислородом, проявляется в области 189.43 м.д. (C^{11}). В масс-спектре присутствие пика с $m/z = 290$ с относительной интенсивностью 17% соответствует элиминированию фрагмента C_6H_5 , пик иона с $m/z = 263$ и относительной интенсивностью 100% соответствует элиминированию C_6H_5CO , а пик иона с $m/z = 135$ и относительной интенсивностью 21% соответствует элиминиро-

Схема 7

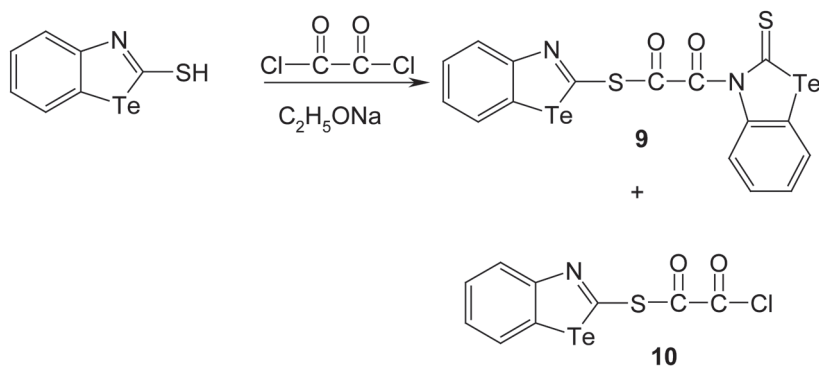
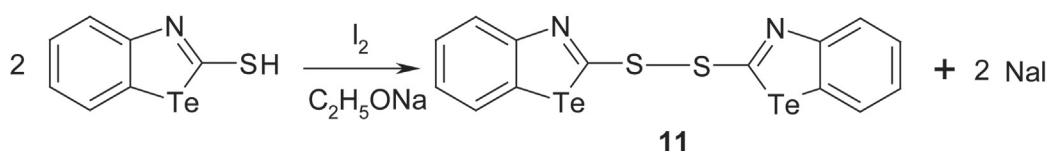


Схема 8



ванию атома теллура и фрагмента C_6H_5CO . Эти спектральные данные подтверждают предложенную структуру для соединения **7**.

В ИК-спектре **8** имеются полосы поглощения в области $1653\text{--}1617\text{ см}^{-1}$, характерные для $C=O$ -группы, и полосы $1328, 1308, 1278\text{ см}^{-1}$, характерные для NO_2 -группы. В спектре ЯМР ^{13}C атом углерода имеет сигнал при 171.61 м.д., что характерно для углерода, связанного с кислородом, а атом углерода в бензольном кольце, связанный с NO_2 -группой, имеет сигнал в области 123.60 м.д., что подтверждает образование соединения **8**. В масс-спектре соединения **8** пик иона с $m/z = 290$ и относительной интенсивностью 100% , а также пик иона с $m/z = 134$ и относительной интенсивностью 86% соответствуют элиминированию фрагмента $C_6H_5NO_2$ и атома теллура.

Как известно, в условиях основного катализа азолин-2-тионы реагируют в виде амбидентного аниона и в зависимости от условий и строения реагентов дают S- или N-производные [26]. Соединения **9** и **10** были получены при взаимодействии 2-меркаптобензотеллуразола с оксалилхлоридом в этилате натрия в соотношении $1:1$ с выходами 66 и 20% соответственно (схема 7).

Подтверждением образования соединения **9** являются данные о наличии в ИК-спектре полосы поглощения в области $1653\text{--}1617\text{ см}^{-1}$, характерной для $N-C=O$ групп, и в области 1388 см^{-1} , характерной для группы $C=S$. В спектре ЯМР ^{13}C имеются 16 сигналов атомов углерода, а в спектре ЯМР 1H – 8 сигналов, соответствующих по интенсивности количеству водородных атомов соединения **9**, что подтверждает образова-

ние соединения несимметричной структуры. В ИК-спектре соединения **10** присутствует полоса поглощения в области $1751\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерная для $C=O$ -группы, и полосы поглощения при $1664, 760\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний связи $C-Cl$. Проба Бельштейна с полученным соединением дает положительную реакцию, что указывает на наличие в соединении **10** атома хлора. В масс-спектре **10** присутствует пик молекулярного иона с $m/z = 354$ и относительной интенсивностью 5% , наличию фрагмента $COCOCl$ соответствуют пики осколочных ионов с $m/z = 91$ (относительная интенсивность 59%) и с $m/z = 28$ для CO -группы (относительная интенсивность 38%), что также подтверждает строение соединения **10**.

Сильнейшими окислителями, нашедшими применение в процессах синтеза дисульфидов, являются галогены, в ряде патентов [27] описаны способы окисления меркаптанов газообразным хлором. В нашем случае для получения дисульфида **11** было использовано нагревание 2-меркаптобензотеллуразола с йодом в присутствии этилата натрия (схема 8).

В ИК-спектре соединения **11** имеются полосы поглощения в области $1293, 1241, 1216, 1161\text{ см}^{-1}$, характерные для $S-S$ -группы. Наличие в спектре ЯМР ^{13}C соединения **11** семи интенсивных сигналов атомов углерода является подтверждением образования симметричной молекулы. В спектре ЯМР 1H соединения **11** имеются сигналы в области $8.60\text{--}7.51$ м.д. в виде дублета дублетов, характерные для атомов водорода ароматической системы. Совокупность этих данных подтверждает предложенную для дисульфида **11** структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petragnani N., Stefani H.A.* Tellurium in Organic Synthesis. L., 2007. P. 425.
2. *Petragnani N., Stefani H.A.* // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61, N 7. P. 1613.
3. *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.
4. *Cunha R.L.O.R., Gouvea I.E., Juliano L.A.* // *Ann. Braz. Ac. Scien.* 2009. Vol. N 81. P. 393.
5. *Tiekink E.R.T.* // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 6390.
6. *Nogueira C.W., Zeni G., Rocha J.B.T.* // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 6255.
7. *Naor Y., Hayun M., Sredni B., Don J.* // *Lymphoma*. 2013. N 54. P. 160.
8. *Sredni B., Xu R.H., Albeck M., Gafter U., Gal R., Shani A., Tichler T., Shapira J., Bruderman I., Catane R.* // *Int. J. Cancer* 1996. N 65. P. 97.
9. *Vázquez-Tato M.P., Mena-Menéndez A., Feás X., Julio Seijas A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2014. N 15. P. 3287.
10. *Chasteen T.G.* // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. P. 1.
11. *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. № 3. С. 570.]
12. *Рамазанова П.А., Али А.М.М., Абакаров Г.М., Плохих Е.В.* // *Пат. РФ 2546674 С2*. 2015.
13. *Ali A. A. M., Ramazanov P.A., Abakarov G. M., Tarakanova A. V., Anisimov A. V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 4. P. 830. [*Али А.А.М., Рамазанова П.А., Абакаров Г.М., Тараканова А.В., Анисимов А.В.* // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 4. С. 643].
14. *Рамазанова П.А., Али А.М.М., Абакаров Г.М., Бекшоков К.С., Хибиев Х.С.* // *Пат. РФ 2 602 499 С1*. 2016.
15. *Deligeorgiev T., Kaloyanova S., Lesev N., Vaquero Juan J.* // *Ultrason. Sonochem.* 2010. Vol. 17. P. 783.
16. *Duarte A., Cunico W., Pereira C.M.P.* // *Ultrason. Sonochem.* 2010. Vol. 17. P. 281.
17. *Narkhede H.P., More U.B., Dalal D.S., Mahulikar P.P.* // *Journal of scientific & industrial research*. 2008. N 67. P. 374.
18. *Багши О.К., Галенко Г.Ф., Кочергин П.М.* // *Допов. Акад. наук Укр. РСР. Сер Б*. 1975. N 9. С. 801.
19. *Судолова М., Ким Д.Г.* // *Вестн. ЮУрГУ*. 2011. N 12.
20. *Deshmukh S.U., Zaheeruddin, Rajeeva B., Shantakumar S.M., Putta R.K.* // *Journal of Biomedical and Pharmaceutical Research*. 2012. Vol. 3. N 1. P. 126.
21. *Chetna A., Diwaker S., Rajat A., Suresh C.A.* // *Indo. J. Chem.* 2010. N 10. Vol. 3. P. 376.
22. *Goud V.M., Sreenivasulu N., Rao A.S., Synthesis S.C.* // *Der Pharma Chemical*. 2011. Vol. 1. N 3. P. 446.
23. *Ashish L.A., Vrushali N.P., Anil S.B., Abhay S.C.* // *Der Pharm Chemical*. 2015. Vol. 4. N 7. P. 225.
24. *Deligeorgiev T.G., Kurutos A.A., Gadjev N.I., Alexiev A.A.* // *Bulgarian Chemical Communications*. 2015. Vol. 47. N 4. P. 1034.
25. *Alias M.F., Mahal D.H.* // *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 2015. Vol. 4. N 7. P. 1469.
26. *Фирсова О.В., Долгушина Т.С., Полукеев В.А., Заводник В.Е., Сташ А.И., Бельский В.К., Галишев В.А.* // *ЖОХ*. 2004. Т. 40. Вып. 7. С. 1059.
27. *Килимник А.Б., Бакунин Е.С.* // *Вестн. ТГТУ*. 2011. Т. 17. N 4. P. 1007.

Поступила в редакцию 05.03.17

2-MERCAPTOBENZTELLURAZOLE DERIVATIVES BY MERCAPTO GROUP

A.M. Ali, P.A. Ramazanov*, Kh.S. Khibiev, A.S.A. Salim, A.V. Tarakanova, A.V. Anisimov

(*Dagestan State University; *e-mail: aurume1958@mail.ru*)

Novel derivatives of 2-mercaptobenztellurazole by mercaptogroup have been obtained.

Key words: 2-mercaptobenztellurazole, 1,-3-dibromopropane, 1,4-dibrombutane, chloroacetic acid, chloroacetic acid ethyl ester, benzoylchloride, thienylcarbonylchloride, *p*-nitrobenzoylchloride, oxalychloride.

Сведения об авторах: *Али Абдулсалам Мохаммед Мутанна* – аспирант Дагестанского государственного университета из Республики Йемен (*muthana67@mail.ru*); *Рамазанова Патимат Абдулжалиловна* – доцент кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета, канд. хим. наук, (*aurume1958@mail.ru*); *Хибиев Хидиряс Саидович* – глав. гос. таможенный инспектор Экспертно-криминалистической службы регионального филиала Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления (*chidirglas@mail.ru*); *Салим Абдулхамид Салих Али* – профессор кафедры химии Аденского университета, Республика Йемен (*dr_ab97@yahoo.com*); *Тараканова Алла Васильевна* – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ, канд. хим. наук (*sulfur43@mail.ru*); *Анисимов Александр Владимирович* – профессор химического факультета МГУ, докт. хим. наук (*sulfur45@mail.ru*).