

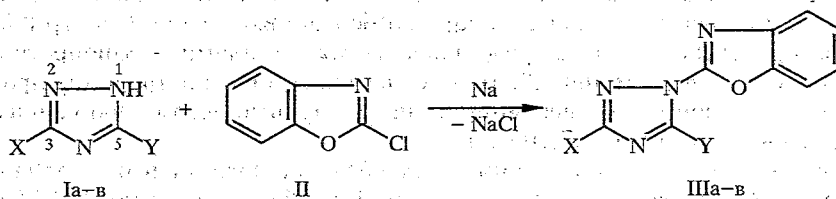
Р. Г. Афлятунова, Н. А. Алиев, У. А. Абдуллаев,  
М. Г. Левкович, Н. Д. Абдуллаев

РЕАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ И АЗОЛИНТИОНОВ  
С 2-ХЛОРБЕНЗОКСАЗОЛОМ

Взаимодействием 1,2,4-триазола, имидазолидин- и тиазолидин-2-тионов с 2-хлорбензоксазолом синтезированы соответствующие 2-(гетерил)бензоксазолы и 2-(гетерилтио)бензоксазолы.

В последние годы интерес к новым классам соединений на основе 1,2,4-триазола, имидазола и тиазола, быстро разрушающихся в объектах окружающей среды, возрастает [1—3]. Изучение алкилирования указанных гетероциклических соединений может позволить получить новые биологически активные вещества, а в случае их меркаптопроизводных появляется возможность получения производных по атому как азота, так и серы или по обоим атомам [4].

Учитывая это, взаимодействием натриевой соли 1,2,4-триазола (I) с 2-хлорбензоксазолом (II) в ацетонитриле мы синтезировали 1-(2'-бензоксазолил)-1,2,4-триазол (IIIа).



I, IIIа X = H; б,в X = NO<sub>2</sub>; а,б Y = H; в Y = Br

В масс-спектре соединения IIIа пик M<sup>+</sup> с m/z 186 обладает максимальной интенсивностью, а фрагментация данной системы протекает через глубокий перегруппировочный процесс с последовательными выбросами фрагментов HCN и CO, а также радикалов CN и NCO [5, 6]. Вследствие этого в масс-спектре появляются ионы с m/z 159, 133, 132, 104, 90, 78, 77, 64 и 63. Следует отметить, что ионы с m/z 78 и 77 имеют пиридиновую структуру и их источником является фрагментарный ион с m/z 104, который в результате распада переходит в пиридиновые фрагменты.

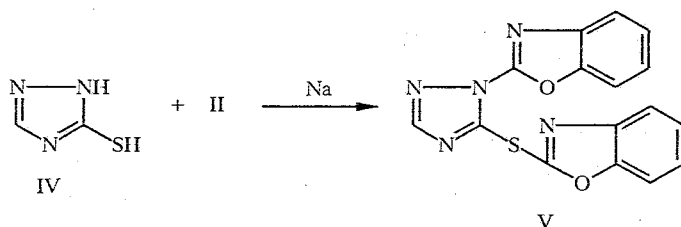
Спектр ПМР IIIа в CDCl<sub>3</sub> представлен двумя синглетами — по 1H при 9,00 и 8,17 м. д. от двух протонов триазольного цикла и сложной группой сигналов в области 7,25...7,80 м. д. от четырех ароматических атомов углерода. Отсутствие в этой группе сигналов симметрии подтверждает орто-замещение бензола неэквивалентными заместителями.

Как следует из значений химических сдвигов сигналов ПМР, протоны триазольного цикла IIIа неэквивалентны. Известно, что π-электронная плотность углеродных атомов C(3) и C(5) 1,2,4-триазола составляет 0,144 и 0,64 соответственно [7]. В связи с большей π-электронной плотностью C(5) синглет при 9,00 м. д. следует отнести к протону Н-5, а сигнал при 8,17 м. д. — к Н-3. Такое отнесение согласуется с данными работы [8].

При проведении реакции II с 3-нитро- и 5-бром-3-нитро-1,2,4-триазолами получены 1-(2'-бензоксазолил)-3-нитро-1,2,4-триазол (IIIб) и 1-(2'-бензоксазолил)-5-бром-3-нитро-1,2,4-триазол (IIIв) с незначительными выхо-

дами, что связано, по-видимому, с низкой основностью атома азота N<sub>(1)</sub> в замещенных 1,2,4-триазолах Ib,в. Строение соединения IIIб доказано данными масс-спектра, в котором присутствуют пики с  $m/z$  231 [M]<sup>+</sup>, 153, 119, 114, 90, 78, 77, 64, 63.

Учитывая относительную подвижность протона меркаптогруппы, мы изучили данную реакцию с участием 5-меркапто-1,2,4-триазола (IV). В результате реакции II с IV в вышеприведенных условиях получен 1-(2'-бензоксазолил)-5-(2'-бензоксазолиптио)-1,2,4-триазол (V) (выход 34%) вместо возможного продукта моноалкилирования. Осуществление этой реакции в избытке II (1 : 2) привело к увеличению выхода продукта V (68%).

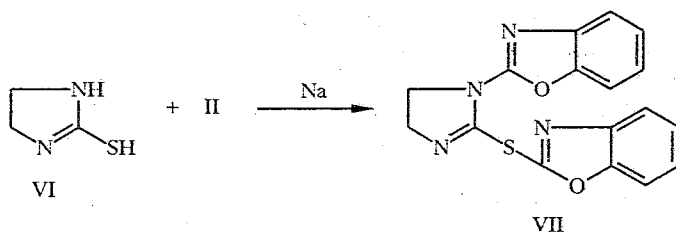


В масс-спектре соединения V имеются пики молекулярного иона с  $m/z$  335 и фрагментов 277, 191, 150, а также пики ионов, наблюдаемые в спектре вещества III — 104, 90, 78, 77, 64 и 63. Надо особо отметить, что в данном случае наблюдается выброс мостикового атома серы в виде изотиоцианатного (<sup>-</sup>NCS) радикала с образованием достаточно устойчивого иона с  $m/z$  277.

В УФ спектре соединения V имеется максимум поглощения в области 288 нм, что характерно для 2-(алкилтио)бензоксазолов [7]. Спектр ПМР V в трифторуксусной кислоте представлен двумя сигналами — однопротонным уширенным синглетом при 9,02 м. д., относящимся к единственному протону триазола, и широким восьмипротонным мультиплетом ароматических протонов в области 7,12...7,70 м. д.

Аналогично протекает реакция 2-хлорбензоксазола и с имидазолидин-2-тионом (VI). В результате синтезирован 1-(2'-бензоксазолил)-2-(2'-бензоксазолиптио)имидазол (VII), выход 73%.

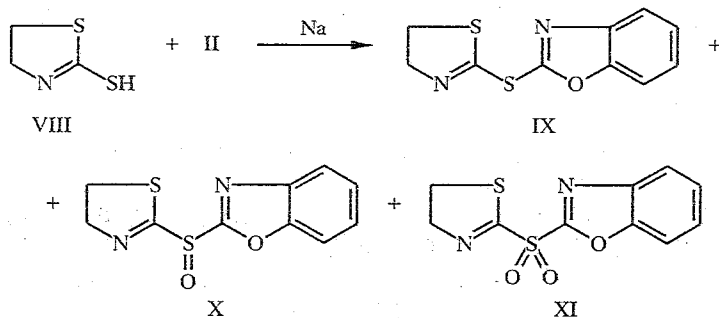
В масс-спектре соединения VII имеется пик молекулярного иона с  $m/z$  336, а также характерные пики ионов, перечисленные в спектрах соединений



III и V. Наличие насыщенной мостиковой имидазольной системы в молекуле VII вносит определенный вклад в фрагментацию, например, появление в спектре иона [M-CH<sub>2</sub>CNS]<sup>+</sup> с  $m/z$  264 и образование ионов с  $m/z$  134, 105, 92.

Была проведена также реакция II с тиазолидин-2-тионом (VIII). В масс-спектре выделенного продукта наблюдаются M<sup>+</sup> 236, а также пики с  $m/z$  252 и 268. По-видимому, в ходе данной реакции помимо сульфида IX (мол. масса 236) образуются соответствующие сульфоксид X (мол. масса 252) и сульфон XI (мол. масса 268).

Выделить из этой реакционной смеси вещества в индивидуальном виде не удалось. На основании изложенного следует, что при алкилировании



1,2,4-триазола 2-хлорбензоксазолом происходит моноалкилирование, а 5-меркапто-1,2,4-триазол и имидазолидин-2-тион подвергаются одновременно N- и S-алкилированию независимо от соотношения реагентов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры получены на приборе MS25RF (Kratos) с прямым вводом образца в источник ионов, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 250 °С, температура системы ввода пробы 150 °С. УФ спектры сняты на спектрометре EPS-3T (Hitachi) в этаноле, спектры ПМР — на приборе Tesla 567a с рабочей частотой 100 МГц в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС.

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей бензол—этанол, 1 : 2, проявитель: 1 г  $\text{KMnO}_4$  + 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 96 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

2-Хлорбензоксазол получен по методике работы [10].

1-(2'-Бензоксазолил)-1,2,4-триазол (III). К 0,46 г (0,02 моль) металлического натрия в 20 мл метанола добавляют 1,38 г (0,02 моль) триазола Ia. Метанол отгоняют, остаток сушат в вакууме. Соль растворяют в 50 мл ацетонитрила и при перемешивании добавляют 3,06 г (0,02 моль) II. Смесь перемешивают 1 ч и кипятят на водяной бане 5 ч. Ацетонитрил отгоняют, а остаток обрабатывают 2% раствором КОН, водой, сушат и кристаллизуют из этанола. Выход IIIа 3 г (76%).  $T_{\text{пл}}$  152...153 °С.

Соединения IIIб, в, V, VII и IX получены аналогично: IIIб —  $T_{\text{пл}}$  280...282 °С, IIIв —  $T_{\text{пл}}$  228...230 °С, V, VII —  $T_{\text{пл}}$  282...284 °С.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н. Н. // Агрехимия. — 1991. — № 5. — С. 138.
2. Мельников Н. Н. // Защита растений. — 1991. — № 7. — С. 24.
3. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклических соединений. — М.: Химия, 1985. — 278 с.
4. Аптарян О. С., Асратян Г. В., Элиазян Г. А., Дабриян Э. Г., Мацоян С. Г. // Арм. хим. журн. — 1986. — Т. 39. — С. 630.
5. Лутфуллин К. Л., Таджибаев М. М., Абдуллаев У. А., Маликов В. М., Юнусов С. Ю. // ХПС. — 1976. — № 5. — С. 625.
6. Терентьев П. Б., Станкявичус А. П. Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований. — Вильнюс: Мокслас, 1987. — 286 с.
7. Маличенко Б. Ф. Молекулярные диаграммы органических соединений. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 115.
8. Певзнер М. С., Кофман Т. П., Кибасова Е. Н., Сущенко Н. Ф., Успенская Т. Л. // ХГС. — 1980. — № 2. — С. 257.
9. Алиев Н. А., Мухамедов Н. С. // ХГС. — 1989. — № 9. — С. 1289.
10. Пат. 1210617 ФРГ // РЖХ. — 1967. — 19Н485.