

Г. Л. Русинов, Р. И. Ишметова, В. Г. Китаева, Д. Г. Береснев

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 5-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ТЕТРАЗОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

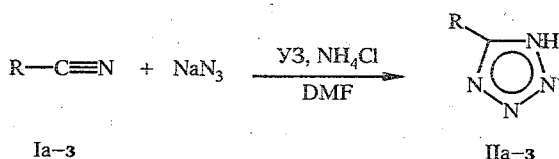
Изучено влияние ультразвука на реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к органическим нитрилам с образованием 1Н-5-арил(гетарил)тетразолов. Показано, что ультразвук сокращает продолжительность реакции, повышает выходы целевых соединений.

В настоящее время в химической литературе растет число публикаций о благотворном влиянии ультразвука на различные реакции, в том числе и реакции циклоприсоединения. Так, например, в работах [1, 2] сообщается о том, что удастся существенно интенсифицировать процесс и добиться высоких выходов при сонохимическом воздействии на реакции этого типа.

Наиболее универсальный метод синтеза 1Н-5-замещенных тетразолов, основанный на взаимодействии органических нитрилов с соединениями азотистоводородной кислоты [3] и протекающий по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения [4, 5], порой требует многочасового нагревания реакционной смеси, особенно при наличии в молекулах нитрилов электронодонорных заместителей [6].

В связи с этим представляло интерес изучить влияние ультразвукового воздействия на реакцию азидов с ароматическими и гетероциклическими нитрилами.

Реакцию проводят по методике работы [3] в ДМФА при температуре 100...105 °С и обработке ультразвуком частотой 22 КГц:



И, II а R = фенил, б R = 4-метоксифенил, в R = 3,4-диметоксифенил, г R = 4-нитрофенил,
д R = 4-хлорфенил, е R = 4-бромфенил, ж R = 4-пиридил, з R = 3-пиридил

Как видно из таблицы, применение ультразвука ускоряет реакцию по сравнению с обычными условиями. Выход соединений IIб, IIд, IIе повышается на 10...25%. Однако соединения IIа, IIв, IIг, IIж, IIз были получены с выходами ниже или равными выходам в обычных условиях. Это связано с быстрым разложением образующегося *in situ* азида аммония [7] и удалением из реакционной массы газообразных продуктов разложения. Поэтому, когда нами был взят не 10%, а 20% избыток азида натрия, выходы тетразолов повысились: IIа — с 50% до 79%, IIж — с 69% до 78%.

Известно, что использование алкиламмонийазидов (ди-, триалкил) [4] в реакциях с нитрилами в ДМФА более благоприятно для образования 5-замещенных тетразолов. И, действительно, соединения IIа и IIз при применении последних были получены нами с более высокими выходами.

Выход 1Н-5-фенилтетразола (IIа) при действии ультразвука и применении диметиламмонийазид, предварительно выделенного как в

Синтез некоторых 1Н-5-замещенных тетразолов в обычных условиях
и под действием ультразвука

Соединение	Ультразвук, 100...105 °С		Нормальные условия [2], 100...130 °С	
	продолжительность реакции, ч	выход, %	продолжительность реакции, ч	выход, %
IIa	0,7	57	7,0	75
	0,7	79*		
	0,3	79* ²	7,0	82 [4]
	0,6	82* ³		
IIб	4,0	76	24,0	68
IIв	4,0	68	24,0	78
IIг	0,3	83	7,0	86
IIд	0,5	77	9,0	57
IIе	0,75	93	7,0	69
IIж	0,5	69	7,0	72
	0,5	78*		
IIз	0,6	61	7,0	75
	0,6	65*		
	0,5	66* ⁴	2,0	47

* Взят избыток азида натрия (нитрил— NaN_3 — NH_4Cl , 1 : 1,2 : 1); в остальных опытах применяли соотношение 1 : 1,1 : 1.

² Использовали предварительно полученный диметиламмонийазид.

³ Диметиламмонийазид получали *in situ*.

⁴ Вместо NH_4Cl использовали гидрохлорид триэтиламина и сухой ДМФА.

работе [4], практически не изменился, причем продолжительность реакции снизилась с 7 ч до 20 мин.

Выход соединения IIa при использовании диметиламмонийазида, образующегося *in situ*, и ультразвуковом воздействии составил 82%. Длительность процесса составила при этом 10 мин, в то время как в работе [4] только на получение диметиламмонийазида затрачивается 4 ч, на образование 1Н-5-фенилтетразола — 7 ч.

При получении тетразола IIз вместо хлористого аммония использовали гидрохлорид триэтиламина в сухом ДМФА как в обычных условиях, так и при действии ультразвука. Выход в обычных условиях составил 47%, а при ультразвуковом воздействии выход повысился до 66%, а продолжительность реакции сократилась в 4 раза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ультразвук ускоряет как циклоприсоединение азидов (азид аммония, диметиламмонийазид, триэтиламмонийазид) к ароматическим нитрилам, так и образование аминоазида.

Синтезированные соединения IIa—з идентичны полученным другими способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А с частотой 22 КГц. Контроль за течением реакции и чистотой 1Н-5-замещенных тетразолов проводили с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бутилацетат—ацетон—уксусная кислота—вода; 8 : 2 : 2 : 1.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, N соответствуют расчетным.

1Н-5-Замещенные тетразолы. Растворяют 0,1 моль исходного нитрила, 0,11 моль азида натрия, 0,1 моль хлористого аммония в 50 мл ДМФА при комнатной температуре. Затем облучают ультразвуком с помощью погруженного в реакционную смесь излучателя ультразвукового диспергатора УЗДН-А. При этом происходит разогрев реакционной массы. Мощность излучателя устанавливают так, чтобы температура реакционной смеси была 100...105 °С. Облучение проводят

до исчезновения по ТСХ исходного нитрила. Реакционную смесь охлаждают, затем отгоняют ДМФА в вакууме. Остаток растворяют в воде, подкисляют до pH 2 соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Кристаллизуют из воды или из 20% пропанола-2. Выход 52...94%.

Аналогично синтезируют соединения Па и Пз, используя вместо хлористого аммония гидрохлорид триэтил- или диметиламина, или полученный по методике работы [4] диметиламмонийазид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haiza M., Lee J., Snuder J. K. // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 5008.
2. Einhorn C., Einhorn J., Luche L. // Synthesis. — 1989. — N 11. — P. 793.
3. Finnegan W. J., Henry R. H., Lofgyst A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — Vol. 80. — P. 3908.
4. Островский В. А., Поплавский В. С., Колдобский Г. И., Ерусалимский Г. Б. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1214.
5. Титова И. Е., Поплавский В. С., Колдобский Г. И., Островский В. А., Николаев В. Д., Ерусалимский Г. Б. // ХГС. — 1986. — № 8. — С. 1086.
6. Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С. // ХГС. — 1981. — № 10. — С. 1308.
7. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. — Киев: Вища школа, 1981. — С. 23.

Институт органического синтеза УрО РАН,
Екатеринбург 620219

Поступило в редакцию 01.11.94