

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сипягин А. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1278.
2. Сипягин А. М., Помыткин И. А., Пальцун С. В., Алейников Н. Н. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 58.

А. М. Сипягин, И. В. Ефремов, И. А. Помыткин,
С. А. Каштанов, Н. Н. Алейников

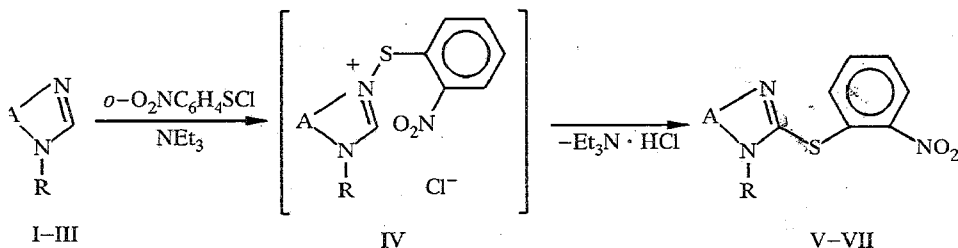
Институт химической физики в
Черноголовке РАН, Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 12.08.94

ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1291.

2-АРИЛСУЛЬФЕНИЛИРОВАНИЕ 1,3-АЗОЛОВ АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

Традиционные методы арилсульфенилирования 1,3-азолов основаны на реакциях их галогензамещенных с тиофенолятами или ароматических соединений с подвижным атомом галогена с натриевыми солями тиопроизводных азолов [1, 2]. Мы нашли, что 1,3-азолы можно легко 2-арилсульфенилировать арилсульфенилхлоридами в основных средах. В качестве примеров приведены результаты взаимодействия *o*-нитрофенилсульфенилхлорида с 1-этилимидазолом (I), 1-этилбензимидазолом (II) и 1-*n*-толил-1,3,4-триазолом (III) в присутствии триэтиламина.



I, V A = —CH=CH—, R = Et; II, VI A = *o*-фенилен, R = Et; III, VII A = —N=CH—,
R = *p*-Me—C₆H₄

Мы считаем, что арилсульфенилирование, аналогично 2-ацилированию и 2-фосфорилированию 1,3-азолов, протекает через промежуточные аддукты типа IV. Строение соединений V—VII подтверждено данными спектров ЯМР ¹H и ¹³C.

Так, к смеси исходного гетероцикла (0,01 моль), триэтиламина (0,01 моль) (в случае соединения III — 0,02 моль) и 50 мл сухого бензола прибавляют раствор *o*-нитрофенилсульфенилхлорида (0,01 моль) (в случае соединения III — (0,02 моль) в 50 мл сухого бензола. Реакционную смесь оставляют на 20 ч при комнатной температуре. Затем выпавший осадок гидрохлорида триэтиламмония отделяют. Фильтрат упаривают досуха, остаток кристаллизуют. Выход 70...80%.

2-(*o*-Нитрофенилтио)-1-этилимидазол (V, C₁₁H₁₁N₃O₂S). Желтые кристаллы с $T_{пл}$ 82 °С (из этанола). Спектр ПМР (CD₃OD): 1,31 (3H, т, ³J_{HH} = 7,0 Гц, NCH₂CH₃); 4,10 (2H, к, ³J_{HH} =

=7,0 Гц, NCH_2CH_3); 6,54 (д. д, $^3J_{\text{NH}} = 8,1$ Гц; $^4J_{\text{NH}} = 1,4$ Гц, *o*-SAr); 7,30 (1H, д, $^3J_{\text{NH}} = 1,2$ Гц; 5-H); 7,39 (1H, т, $^3J_{\text{NH}} = 7,8$ Гц; *p*-SAr); 7,52 (т, $^3J_{\text{NH}} = 7,8$ Гц; *p*-O₂NAr); 7,55 (1H, д, $^3J_{\text{NH}} = 1,2$ Гц; 4-H); 8,29 м. д. (1H, д. д, $^3J_{\text{NH}} = 8,1$ Гц, $^4J_{\text{NH}} = 1,2$ Гц, *o*-O₂NAr). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 16,43 (CH₃), 42,19 (CH₂), 122,72 (*o*-SAr); 125,94 (C(5)); 125,98 (*p*-SAr); 127,95 (*p*-O₂NAr); 131,60 (C(4)); 134,01 (*o*-O₂NAr); 135,49 (*i*-SAr); 137,17 (*i*-O₂NAr); 145,03 (C(2)).

2-(*o*-Нитрофенилтио)-1-этилбензимидазол (VI, C₁₅H₁₃N₃O₂S). Желтые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 114 °С (из гептана). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,34 (3H, т, $^3J_{\text{NH}} = 7,0$ Гц, NCH_2CH_3); 4,33 (2H, к, $^3J_{\text{NH}} = 7,0$ Гц, NCH_2CH_3); 6,85 (1H, д. д, $^3J_{\text{NH}} = 7,5$ Гц; $^4J_{\text{NH}} = 2,0$ Гц, *o*-SAr); 7,29...7,41 (5H, м, аром.); 7,88 (1H, м, *p*-O₂NAr); 8,28 м. д. (1H, д. д, $^3J_{\text{NH}} = 7,5$ Гц; $^4J_{\text{NH}} = 2,0$ Гц; *o*-O₂NAr).

2,5-Ди-(*o*-нитрофенил)-1-*n*-толил-1,3,4-триазол (VII, C₂₁H₁₅N₅O₄S₂) выпадает из реакционной смеси вместе с гидрохлоридом триэтиламмония. Осадок промывают водой, спиртом. Желтые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 243 °С (из ацетонитрила). Спектр ПМР (CF₃COOD): 2,40 (3H, с, CH₃); 7,14 (2H, д, $^3J_{\text{NH}} = 8,5$ Гц, *o*-CH₃Ar); 7,28 (2H, д, $^3J_{\text{NH}} = 8,5$ Гц, *m*-CH₃Ar); 7,62...7,81 (3H, м, Ar); 8,16 м. д. (1H, д, $^3J_{\text{NH}} = 7,1$ Гц, *o*-O₂NAr).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева И. А., Постовский И. Я. // ЖОХ. — 1954. — Т. 24. — С. 1814.
2. Backer H. J., Keverling J. A. // Rec. trav. chim. — 1945. — Vol. 64. — P. 102.

А. А. Толмачев, А. А. Юрченко, В. А. Манько,
А. С. Меркулов, А. М. Пинчук

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 252094

Поступило в редакцию 05.08.94

ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1292.