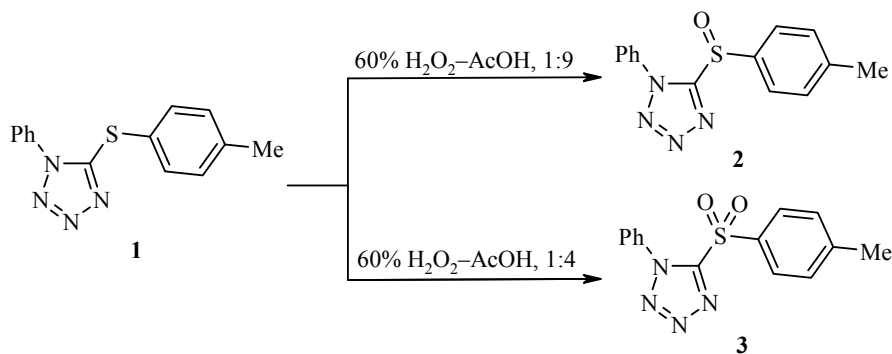


СИНТЕЗ 5-[(4-МЕТИЛФЕНИЛ)СУЛЬФИНИЛ]- И 5-[(4-МЕТИЛФЕНИЛ)СУЛЬФОНИЛ]-1-ФЕНИЛ-1*H*-ТЕТРАЗОЛОВ

Ключевые слова: 5-арилсульфанилтетразолы, пероксид водорода, микроволновая активация, окисление.

Известно, что при взаимодействии 5-алкилсульфанилтетразолов с пероксидом водорода в зависимости от условий проведения реакции могут быть получены 5-алкилсульфинил- или 5-алкилсульфонилтетразолы [1–3]. Однако окисление 5-арилсульфанилтетразолов ранее не изучалось, вероятно, в силу труднодоступности этих соединений. Ранее мы предложили метод получения 1-замещённых 5-арилсульфанилтетразолов [4]. В данной работе мы изучили окисление 5-[(4-метилфенил)сульфанил]-1-фенил-1*H*-тетразола (**1**) пероксидом водорода в уксусной кислоте.

Мы нашли, что при взаимодействии соединения **1** с H_2O_2 могут быть получены 5-[(4-метилфенил)сульфинил]-1-фенил-1*H*-тетразол (**2**) и 5-[(4-метилфенил)сульфонил]-1-фенил-1*H*-тетразол (**3**). Окисление проводили в условиях микроволновой активации и при конвекционном нагреве при температуре 55 °С.



При конвекционном нагреве продолжительность окисления соединения **1** до соединения **2** составляет 3 ч. В ходе реакции ещё до полной конверсии соединения **1** в реакционной смеси начинает накапливаться продукт полного окисления **3**, что приводит к снижению выхода и необходимости использования хроматографических методов очистки соединения **2**. Снижение температуры и/или концентрации H_2O_2 приводит к существенному увеличению продолжительности процесса, но при этом также наблюдается образование сульфона **3**. Указанные проблемы были устранены при использовании микроволновой активации, что позволило сократить время процесса до 1.5 ч и увеличить селективность реакции окисления.

При увеличении концентрации H_2O_2 окисление производного **1** при конвекционном нагреве при 55 °С протекает полностью с образованием соединения **3** за 10 ч. В условиях микроволновой активации продолжительность окисления может быть сокращена до 3.5 ч, при этом выход по сравнению с выходом при конвекционном нагреве увеличивается с 62 до 80%.

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker WM-400 (400 МГц) в ацетоне- d_6 , стандарт – остаточные протоны растворителя (δ 2.05 м. д.). Элементный анализ выполнен на анализаторе LECO CHNS-932. Реакции в условиях микроволновой активации проведены в реакторе Milestone MicroSynth P/N 44072.

5-[(4-Метилфенил)сульфанил]-1-фенил-1*H*-тетразол (**1**) синтезирован по методике [4].

5-[(4-Метилфенил)сульфинил]-1-фенил-1H-тетразол (2). Раствор 1.00 г (3.9 ммоль) 5-[(4-метилфенил)сульфанил]-1-фенил-1H-тетразола (**1**) в 25 мл свежеприготовленной смеси 60% H₂O₂–AcOH, 1:9, перемешивают в микроволновом реакторе при 55 °С (50 Вт) 1.5 ч, упаривают в вакууме при 35 °С до начала кристаллизации, разбавляют 4-кратным количеством воды, выпавший осадок отфильтровывают и сушат при 40 °С. Выход 0.71 г (64%). Т. пл. 121–122 °С (*n*-BuOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 601, 665, 674, 763, 818, 1016, 1086, 1108, 1166, 1174, 1296, 1337, 1499, 1592, 2376, 2923, 3035, 3069. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH₃); 7.36 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.52 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.63–7.67 (5H, м, H Ph). Найдено, %: C 58.89; H 4.12; N 19.55; S 11.32. C₁₄H₁₂N₄OS. Вычислено, %: C 59.14; H 4.25; N 19.70; S 11.28.

При конвекционном нагреве реакцию проводят аналогичным образом. Продолжительность реакции 3 ч. Целевое соединение **2** выделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат–гексан, 1:9). Выход 0.47 г (42%).

5-[(4-Метилфенил)сульфонил]-1-фенил-1H-тетразол (3) получают по методике синтеза соединения **2**, используя 25 мл свежеприготовленной смеси 60% H₂O₂–AcOH, 1:4. Продолжительность реакции 3.5 ч. Выход 0.94 г (80%). Т. пл. 128–130 °С (2-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 620, 689, 722, 763, 811, 922, 968, 1014, 1042, 1063, 1089, 1101, 1167, 1229, 1269, 1289, 1367, 1393, 1418, 1454, 1490, 1500, 1593, 2924, 3025, 3040, 3061. ЯМР ¹H спектр, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.49 (3H, с, CH₃); 7.52 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.68–7.72 (5H, м, H Ph); 7.74–7.75 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar). Найдено, %: C 56.22; H 3.95; N 18.88; S 10.41. C₁₄H₁₂N₄O₂S. Вычислено, %: C 55.99; H 4.03; N 18.65; S 10.68

При конвекционном нагреве реакцию проводят аналогичным образом. Продолжительность реакции 10 ч. Выход 0.73 г (62%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Hrabalek, L. Myznikov, J. Kunes, K. Vavrova, G. Koldobskii, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 7955 (2004).
2. Н. Г. Егорова, Т. В. Артамонова, А. Hrabalek, Г. И. Колдобский, *Журн. орган. химии*, **41**, 1427 (2005).
3. Н. Г. Егорова, Т. В. Артамонова, Г. И. Колдобский, *Журн. орган. химии*, **43**, 474 (2007).
4. У. Н. Дмитриева, С. М. Рамш, Ю. Э. Зевацкий, Т. В. Артамонова, Л. В. Мызников, *ХГС*, 377 (2012).

**У. Н. Дмитриева, Ю. Э. Зевацкий, С. М. Рамш,
Т. В. Артамонова, Л. В. Мызников***

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(Технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург 190013, Россия
e-mail: myznikov_lv@mail.ru

Поступило 15.07.2011