

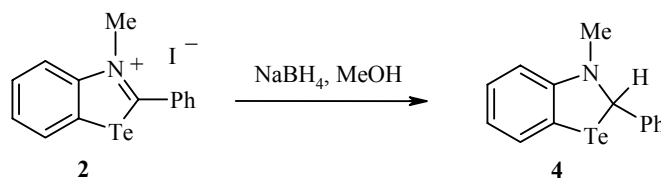
Г. М. Абакаров, М.-З. В. Вагабов, В. А. Пантин,
И. Д. Садеков^а, В. И. Минкин^а

РЕАКЦИИ ИММОНИЕВОЙ И ТЕЛЛУРОНИЕВОЙ СОЛЕЙ
2-ФЕНИЛБЕНЗОТЕЛЛУРАЗОЛА

Иодид N-метил-2-фенилбензотеллуразолия, подобно другим N-метилбензохалькогеназолиевым солям, легко вступает в реакции восстановления, гидролиза и рециклизации с гидразингидратом и *o*-фенилендиамином. Перхлорат 1-метил-2-фенилбензотеллурунийазола действует как метилирующий агент в реакциях с нуклеофилами.

Ключевые слова: иодид N-метил-2-фенилбензотеллуразолия, перхлорат 1-метил-2-фенилбензотеллурунийазола, восстановление, гидролиз, рециклизация.

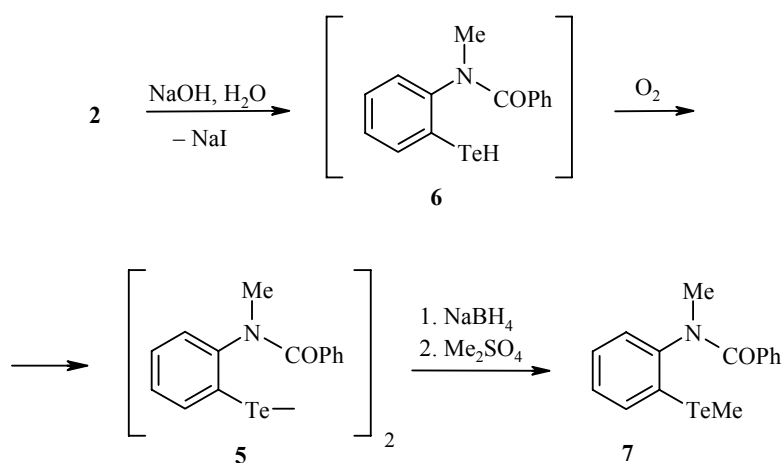
Ранее [1, 2] нами было установлено, что в зависимости от природы метилирующего агента 2-фенилбензотеллуразол (**1**) алкилируется по атому азота или по атому теллура. При его нагревании в избытке иодистого метила в запаянной ампуле с выходом 90% образуется иодид N-метил-2-фенилбензотеллуразолия (**2**). В то же время при обработке раствора в ацетонитриле 2-фенилбензотеллуразола и иодистого метила перхлоратом серебра (эквимольное соотношение реагентов) с почти количественным выходом (95%) образуется перхлорат 1-метил-2-фенилбензотеллурунийазола (**3**). В данном сообщении изложены результаты исследования некоторых реакций солей **2** и **3**.



При обработке суспензии иммониевой соли **2** в метаноле сухим NaBH_4 (А) происходит восстановление связи $\text{C}=\text{N}$ и с выходом более 70% образуется 2-фенил-3-метил-2,3-дигидробензотеллуразол (**4**), строение которого подтверждено результатами элементного анализа и данными спектра ЯМР ^1H . В последнем сигнал N-метильной группы наблюдается при 2.60, а в спектре соли **2** аналогичный сигнал обнаруживается при 3.81 м. д.

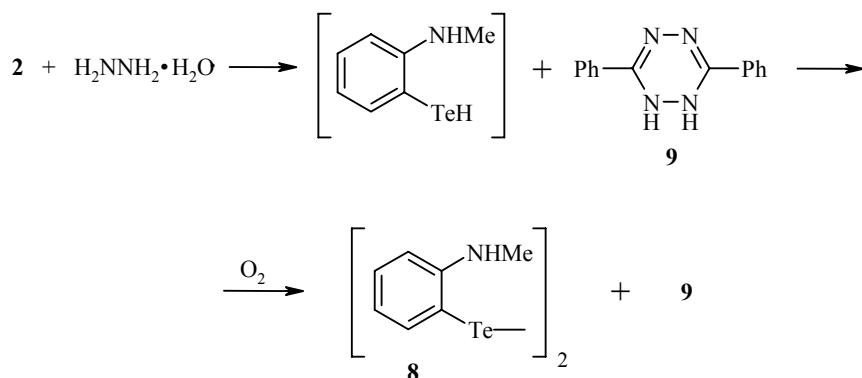
Подобно другим N-метилбензохалькогеназолиевым солям [3, 4] соль **2** в сравнительно мягких условиях (выдерживание ее суспензии в водном растворе NaOH (Б) при 60–80 °С) подвергается гидролизу. Однако в отличие

от своих тио- и селеноаналогов, дающих при гидролизе соответствующие тио- и селенофенолы, переход которых в дисульфиды или диселениды осуществляется под действием окислителей $[I_2, K_3Fe(CN)_6]$, гидролиз соли **2** сразу приводит к бис(2-N-метил-N-бензоиламинофенил)дителлуриду (**5**). Этот дителлурид образуется, очевидно, путем самопроизвольного окисления кислородом воздуха промежуточно образующегося теллурофенола (**6**). Дителлурид **5** был идентифицирован нами в виде (N-метил-N-бензоил)-2-(метилтеллуридо)анилина **7**, полученного восстановлением дителлурида **5** боргидридом натрия и алкилированием образующегося теллурофенолята натрия диметилсульфатом.

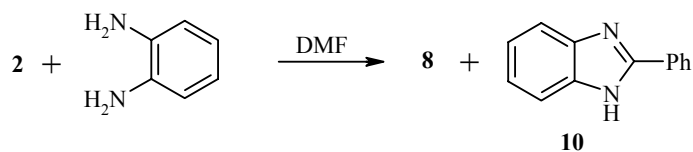


В спектре ЯМР 1H соединения **7**, помимо сигналов ароматических протонов, имеются синглетные сигналы протонов групп NCH_3 и $TeCH_3$ при 3.30 и 2.08 м. д. соответственно.

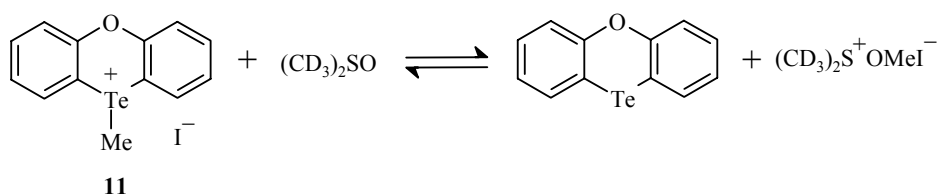
Одним из характерных свойств N-метилбензохалькогеназолиевых солей является способность вступать в реакции рециклизации с бифункциональными соединениями: гидразином [5] и *o*-фенилендиамином [6]. При взаимодействии соли **2** с гидразингидратом (В) с выходом свыше 50% был получен ди(2-N-метиламинофенил)дителлурид (**8**), а также (с выходом ~40%) 3,6-дифенил-1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразин (**9**).



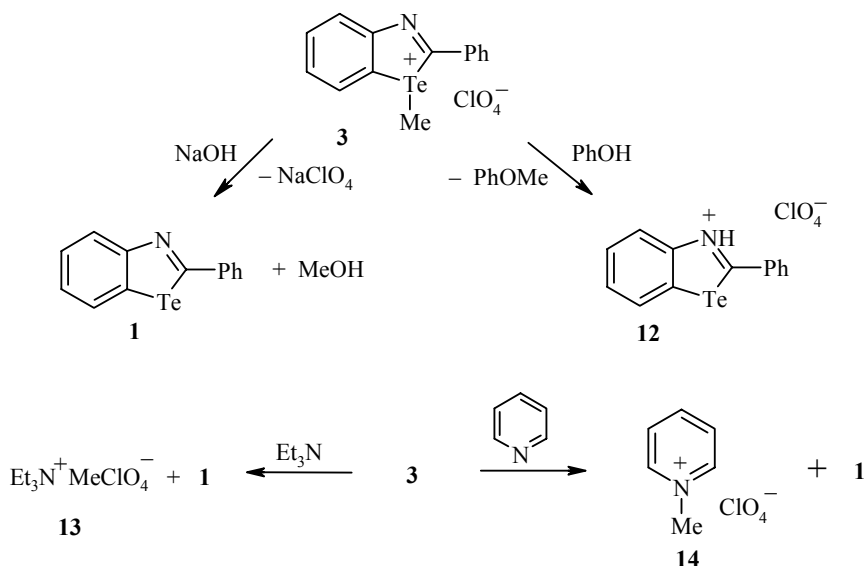
Реакция соли **2** с *o*-фенилендиамином (**Г**) приводит к дителлуриду **8** (выход 43%) и 2-фенилбензимидазолу (**10**) (выход 39%).



Известно, что дифенилалкилсульфониевые соли [7] и гидроксид три-метилселенения [8] являются эффективными алкилирующими агентами. В ряду теллуруорганических соединений подобное свойство было обнаружено для иодида Те-метилфеноксателлурия (**11**) [9]. В растворе этого соединения в ДМСО- d_6 устанавливается следующее равновесие



Исходя из изложенного выше можно было ожидать проявления метилирующей способности у теллурониевой соли **3** при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. В реакциях с гидроксидом натрия и фенолом соединение **1** и перхлорат 2-фенилбензотеллуразолия (**12**) были выделены с выходами 70 и 85% соответственно. При взаимодействии соли **3** с триэтиламином и пиридином перхлораты метилтриэтиламмония (**13**) и N-метилпиридиния (**14**) были получены с выходами 75 и 60%. Выходы соединения **1** составляли 73 и 65% соответственно.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц), внутренний стандарт остаточные атомы Н растворителя.

Соли **2**, **3** синтезированы по известным методикам [2].

Реакции нидида N-метил-2-фенилбензотеллуразолия (2). А. С NaBH_4 . **2-Фенил-3-метил-2,3-дигидробензотеллуразол (4)**. К суспензии 2.25 г (5 ммоль) соединения **2** в 100 мл метанола в атмосфере аргона при перемешивании добавляют небольшими порциями 1 г (26 ммоль) сухого боргидрида натрия. Перемешивание продолжают 1 ч, затем осадок продукта **4** отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из 2-пропанола. Оранжевые пластинки с т. пл. 141–143 °С. Выход 1.22 г (76%). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 6.15–7.28 (10H, м, Н-2 и 9H аром); 2.60 (3H, с, N- CH_3). Найдено, %: С 51.90; Н 3.89. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NTe}$. Вычислено, %: С 52.08; Н 4.07.

Б. С NaOH . **(N-Метил-N-бензоил)-2-метилтеллуранилин (7)**. Суспензию 0.90 г (2 ммоль) соединения **2** в 100 мл 1 н. водного раствора NaOH перемешивают 1 ч при 80–90 °С. После охлаждения реакционной массы оранжевый осадок дителлурида **5** отфильтровывают, высушивают и без дальнейшей очистки суспендируют в 20 мл метанола. К полученной суспензии при перемешивании в атмосфере аргона добавляют небольшими порциями сухой боргидрид натрия до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора. К бесцветному раствору быстро приливают 0.5 г (4 ммоль) диметилсульфата, перемешивают реакционную смесь 40 мин при слабом нагревании, далее охлаждают, выливают в 100 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 15 мл). Экстракт высушивают Na_2SO_4 и растворитель упаривают. Получают 0.46 г (65%) бесцветных кристаллов про-дукта **7** с т. пл. 145–147 °С (из 2-пропанола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.75–7.57 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 3.30 (3H, с, N- CH_3); 2.08 (3H, с, Te- CH_3). Найдено, %: С 50.91; Н 4.07. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NOTe}$. Вычислено, %: С 51.04; Н 4.29.

В. С $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Ди(2-N-метиламинофенил)дителлурид (8)**. Суспензию 2.25 г (5 ммоль) соединения **2** в 10 мл гидразингидрата перемешивают при кипячении 10 мин. Образовавшуюся красную пастообразную массу отделяют декантацией горячей жидкой фазы реакционной смеси, высушивают и после перекристаллизации из 2-пропанола получают 0.6 г (51%) бордово-красных кристаллов дителлурида **8** с т. пл. 100–102 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.30–7.80 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 4.25 (1H, с, NH); 2.65 (3H, с, N- CH_3). Найдено, %: С 36.52; Н 3.61. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Te}_2$. Вычислено, %: С 35.96; Н 3.46. Образовавшийся после охлаждения декантированной жидкой фазы оранжево-желтый осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0.28 г (48%) оранжево-желтых кристаллов соединения **9** с т. пл. 190–191 °С, (т. пл. 191–192 °С [5]).

Г. С $1,2\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4$. **Соединение 8**. Перемешивают 2.25 г (5 ммоль) соединения **2** и 0.55 г (5 ммоль) *o*-фенилендиамин в 50 мл ДМФА при слабом кипении в течение 3 ч. Далее бордово-красную реакционную смесь охлаждают и отфильтровывают непрореагировавшую соль **2**. От фильтрата отгоняют при пониженном давлении 40 мл растворителя, остаток выливают в воду и экстрагируют бензолом (2 × 20 мл). Экстракт высушивают Na_2SO_4 , растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент хлороформ). Получают 0.51 г (43%) мелких блестящих бордово-красных кристаллов соединения **8** с т. пл. 100–102 °С (из 2-пропанола). Не растворившийся при экстракции бензолом желтоватый осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из бензола. Получают 0.38 г (39%) мелких бесцветных кристаллов 2-фенилбензимидазола **10** с т. пл. 292–293 °С (т. пл. 294 °С [6]).

Реакции перхлората 1-метил-2-фенилбензотеллуронийазола (3). С NaOH . **2-Фенилбензотеллуразол (1)**. Суспензию 0.42 г (1 ммоль) соли **3** в 50 мл 1 н. спиртового раствора NaOH перемешивают при кипячении 1 ч. Полученный раствор охлаждают, выливают в 100 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 15 мл). Экстракт упаривают, остаток промывают гексаном, получают 0.214 г (70%) соединения **1** в виде крупных желтых кристаллов с т. пл. 102–103 °С (т. пл. 102–103 °С [10]).

С фенолом. **Перхлорат 2-фенилбензотеллуразолия (12)**. К раствору 0.84 г (2 ммоль) соли **3** в 10 мл ацетонитрила добавляют раствор 0.21 г (2 ммоль) фенола в 10 мл ацетонитрила и реакционную массу кипятят при перемешивании 2 ч. Далее растворитель частично отгоняют и к реакционной смеси добавляют 20 мл эфира. Выпавший осадок

отфильтровывают и высушивают. Получают 0.69 г (85%) продукта **12**. Мелкие желтые кристаллы с т. пл. 180–182 °С (взрыв). Найдено, %: С 38.70; Н 2.30. $C_{13}H_{10}ClNO_4Te$. Вычислено, %: С 38.30; Н 2.48.

Продукт **12** идентичен образцу соединения **12**, полученному взаимодействием 2-фенилбензотеллуразола (**1**) с хлорной кислотой в этаноле (отсутствие депрессии т. пл. смешанной пробы).

С Et_3N . Перхлорат метилтриэтиламмония (13**)**. К раствору 0.84 г (2 ммоль) соли **3** в 20 мл ацетонитрила постепенно добавляют 0.3 г (3 ммоль) триэтиламина, реакцию массу перемешивают при кипении 1 ч и далее отгоняют от нее 10 мл растворителя. К оставшемуся охлажденному раствору добавляют 20 мл эфира, выпавший при этом бесцветный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0.321 г (75%) мелких бесцветных кристаллов перхлората **13** с т. пл. 200–202 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.55 (6H, к, CH_3CH_2); 3.20 (3H, с, N- CH_3); 1.50 (9H, т, CH_3CH_2). Найдено, %: С 38.40; Н 7.80. $C_7H_{18}ClNO_4$. Вычислено, %: С 39.0; Н 8.42. От фильтрата отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 0.445 г (73%) крупных желтых кристаллов соединения **1** с т. пл. 101–102 °С.

С пиридином. Перхлорат N-метилпиридиния (14**)**. К раствору 1.26 г (3 ммоль) соли **3** в 15 мл ацетона добавляют 0.47 г (6 ммоль) пиридина, перемешивают при кипении 1 ч. Выпавший при этом бесцветный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0.35 г (60%) перхлората **14** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 260 °С (разл.). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 9.10–8.15 (5H, H_{Het}); 4.75 (3H, с, N- CH_3). Найдено, %: С 37.0; Н 3.90. $C_6H_8ClNO_4$. Вычислено, %: С 37.2; Н 4.17. Фильтрат упаривают досуха, остаток перекристаллизовывают из гексана и получают 0.6 г (65%) крупных желтых кристаллов соединения **1** с т. пл. 101–102 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Д. Садеков, Г. М. Абакаров, А. А. Шнейдер, В. И. Минкин, *XTC*, 136 (1988). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **24**, 116 (1988)].
2. И. Д. Садеков, Г. М. Абакаров, А. А. Шнейдер, В. И. Минкин, *XTC*, 989 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 829 (1989)].
3. J. V. Metzger, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1984, vol. 6, p. 236.
4. J. Develotte, *Ann. Chim. (Fr.)*, **5**, 215 (1950).
5. О. П. Швайка, В. И. Фоменко, *XTC*, 635 (1976). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **12**, 533 (1976)].
6. Н. Singh, R. Sarin, K. Singh, *Indian J. Chem.*, **27B**, 132 (1988).
7. B. Badet, M. Julia, C. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 431 (1984).
8. Y. Kiyoshi, N. Kazue, K. Masayoshi, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1787 (1979).
9. D. P. Rainville, R. A. Zingaro, *Inorg. Chim. Acta*, **86**, L33 (1984).
10. И. Д. Садеков, Г. М. Абакаров, А. А. Шнейдер, С. Г. Курень, А. Г. Стариков, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, *XTC*, 120 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 103 (1989)].

Дагестанский государственный технический
университет, Махачкала 367015, Россия
e-mail: oksana1984@yandex.ru

Поступило 12.12.2005

^aНаучно-исследовательский институт физической
и органической химии РГУ,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: sadek@ipoc.rsu.ru