

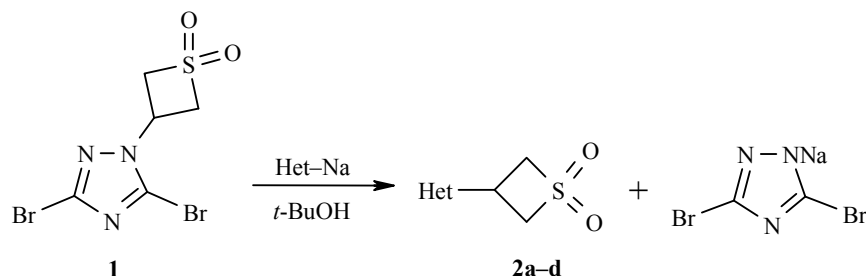
ДИОКСОТИЕТАНИЛИРОВАНИЕ NH-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Ключевые слова: бензимидазол, 1,3-диметилксантин, имидазол, тиетан-1,1-диоксид, 1,2,4-триазол.

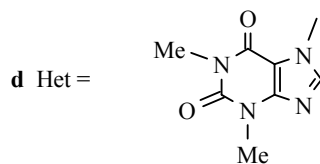
Известные реакции синтеза замещённых тиетан-1,1-диоксидов основаны на окислении тиетанового цикла или циклоприсоединении сульфенов к енаминам или кетенам [1].

Мы предлагаем новую реакцию введения тиетан-1,1-диоксидного цикла в NH-гетероциклы, основанную на использовании 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-1,2,4-триазола (**1**) в качестве диоксотиетанилирующего агента [2].

Установлено, что взаимодействие натриевых солей NH-азолов с 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-1,2,4-триазолом (**1**) приводит к продуктам N-диоксотетанилирования азолов – N-(1,1-диоксотетан-3-ил)азолам **2a–d** с выходами 32–86%.



2 a Het = имидазол-1-ил, **b** Het = 1,3,5-триазол-1-ил, **c** Het = бензимидазол-1-ил,



В спектрах ЯМР ^1H N-(1,1-диоксотетан-3-ил)азолов **2a–d** содержатся характерные сигналы протонов тетран-1,1-диоксидного цикла [1] и сигналы протонов соответствующих гетероциклов.

Наличие в спектре ЯМР ^1H соединения **2b** двух синглетов протонов триазольного цикла при 8.12 и 8.73 м. д. свидетельствует об их магнитной неэквивалентности и образовании продукта диоксотетанилирования по положению N(1) триазольного цикла.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) CDCl_3 , (соединение **2a**) и DMSO-d_6 (соединения **2b–d**). Стандарт – остаточные протоны дейтерированных растворителей.

3,5-Дибром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-1,2,4-триазол (**1**) синтезирован по методике [3].

1-(1,1-Диоксотетан-3-ил)имидазол (2a). К раствору натриевой соли имидазола, полученной *in situ* из 0.22 г (3.3 ммоль) имидазола и 0.08 г (3.5 ммоль) металлического натрия в 20 мл *трет*-бутилового спирта, добавляют 0.99 г (3 ммоль) соединения **1** и кипятят 1 ч. Растворитель упаривают в вакууме, к остатку добавляют хлороформ. Хлороформный экстракт упаривают. Получают 0.30 г (59%) соединения **2a**, т. пл. 132–133 °С (из 2-пропанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.37–4.47 (2H, м, S(CH) $_2$); 4.74–4.86 (2H, м, S(CH) $_2$); 5.04–5.15 (1H, м, NCH); 7.19 (1H, уш. с, Н-4 имидазол); 7.30 (1H, т, $^3J = 1.3$, Н-5 имидазол); 7.68 (1H, с, Н-2 имидазол). Найдено, %: С 41.62; Н 4.87; N 16.33. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 41.85; Н 4.68; N 16.27.

1-(1,1-Диоксотетан-3-ил)-1,2,4-триазол (2b) получают аналогично соединению **2a** с использованием 0.23 г (3.3 ммоль) 1,2,4-триазола. Растворитель отгоняют, к сухому остатку добавляют спирт. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0.45 г (86%) соединения **2b**, т. пл. 190–192 °С (из спирта). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.61–4.74 (2H, м, S(CH)₂); 4.75–4.91 (2H, м, S(CH)₂); 5.42–5.55 (1H, м, NCH); 8.12 (1H, с, Н-3 триазол); 8.73 (1H, с, Н-5 триазол). Найдено, %: С 34.42; Н 4.27; N 24.33. C₅H₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 34.67; Н 4.07; N 24.26.

1-(1,1-Диоксотетан-3-ил)бензимидазол (2c) получают аналогично соединению **2a** с использованием 0.39 г (3.3 ммоль) бензимидазола. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0.53 г (79%) соединения **2c**, т. пл. 209–210 °С (из спирта). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 4.77–4.87 (2H, м, S(CH)₂); 4.90–5.02 (2H, м, S(CH)₂); 5.44–5.55 (1H, м, NCH); 7.24–7.36 (2H, м, 2H бензимидазол); 7.63 (1H, д, ³J = 6.7, Н бензимидазол); 7.71 (1H, д, ³J = 6.9, Н бензимидазол); 8.53 (1H, с, Н-2 бензимидазол). Найдено, %: С 53.72; Н 4.57; N 12.71. C₁₀H₁₀N₂O₂S. Вычислено, %: С 54.04; Н 4.53; N 12.60.

1,3-Диметил-7-(1,1-диоксотетан-3-ил)-3,7-дигидро-1H-пурин-2,6-дион (2d). К раствору *трет*-бутилата натрия (3 ммоль), полученному *in situ* из 0.07 г (3.0 ммоль) металлического натрия и 55 мл *трет*-бутилового спирта, добавляют 0.54 г (3 ммоль) 1,3-диметилксантина, 0.99 г (3 ммоль) соединения **1**, 20 мл ДМФА и кипятят 6.5 ч. Реакционную смесь охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают 5% раствором гидроксида калия, водой, сушат. Получают 0.39 г (50%) соединения **2d**, т. пл. 272–274 °С (из бутилового спирта). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.70–4.87 (4H, м, 2S(CH)₂); 5.48–5.60 (1H, м, NCH); 3.23 (3H, с, 1-CH₃); 3.43 (3H, с, 3-CH₃); 8.40 (1H, с, Н-8). Найдено, %: С 42.21; Н 4.63; N 19.84. C₁₀H₁₂N₄O₄S. Вычислено, %: С 42.25; Н 4.25; N 19.71.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Block, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees (Eds.), Elsevier, Oxford, N. Y., 1997, vol. 7, p. 403.
2. Е. Э. Клен, Ф. А. Халиуллин, Н. Н. Макарова, *ЖОрХ*, **44**, 1729 (2008).
3. Ф. А. Халиуллин, Е. Э. Клен, *ЖОрХ*, **45**, 138 (2009).

Е. Э. Клен*, Н. Н. Макарова, Ф. А. Халиуллин

Бакирский государственный медицинский
университет, ул. Ленина, 3, Уфа 450000,
Республика Башкортостан, Россия
e-mail: khaliullin_ufa@yahoo.com

Поступило 14.02.2011