

П. Н. ГАПОНИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ, М. М. ДЕГТЯРИК

## СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 1-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

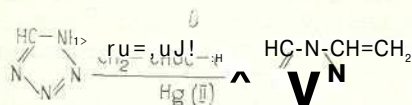
(БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В. И. ЛЕНИНА)

Разработан эффективный способ получения 1-винилтетразола взаимодействием тетразола с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и уксусной кислоты. Найдено, что 1-винилтетразол с хлоридом и роданидом меди (II) легко образует кристаллические комплексы состава 2:1. Показано, что комплексообразование с хлоридом меди может быть использовано для выделения и очистки 1-винилтетразола.

1-Винилтетразол (ВТ) представляет интерес как исходный продукт для синтеза различных замещенных тетразолов, применяемых в медицине, биологии, сельском хозяйстве [1, 2], а также в качестве мономера для получения полимеров с ценными свойствами [3, 4].

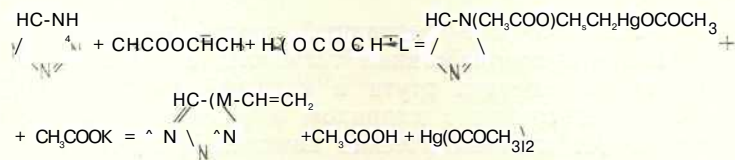
Известные способы получения ВТ основаны на применении легколетучих ядовитых и взрывчатых веществ (вивилизоцианид, азотиетоводородная кислота) [5], либо многостадийны и длительны, требуют широкого набора реагентов и дают невысокий выход продукта (36,8%) [6].

Недостатки известных методов побудили нас к поиску более удобного способа синтеза ВТ. С этой целью мы изучили реакцию винилирования тетразола винилацетатом в присутствии соединений ртути (II), возможность осуществления которой показана нами ранее [7]:



В качестве катализаторов изучены применяемые в реакциях винильного обмена [8] сульфат, хлорид, оксид и ацетат ртути в комбинациях с серной и уксусной кислотами. Найдено, что реакция идет в широком интервале температур (40—100°C). Учитывая возможность получения двух изомеров и факт увеличения с ростом температуры в подобных реакциях доли 1-изомера [9], дальнейшие исследования проводили при 90—100°C. По данным ПМР и ИК спектроскопии установлено, что в присутствии изученных соединений ртути и серной кислоты наряду с процессом винилирования протекает присоединение винилацетата к тетразолу, а также частичная полимеризация винилацетата. Сульфат, хлорид и оксид ртути в комбинации с уксусной кислотой не оказывают каталитического действия на процесс винилирования тетразола. Наиболее чистый продукт получается в присутствии ацетата ртути и уксусной кислоты, причем с увеличением содержания катализатора в реакционной смеси выход ВТ возрастает. Более того, выход продукта и ход процесса зависят и от способа введения ацетата ртути. Найдено, что при постепенном введении в реакционную смесь насыщенного при температуре синтеза (90—100°C) раствора ацетата ртути в уксусной кислоте выход сырого ВТ и его чистота возрастают. Это свидетельствует о том, что реакция может

осложняться рядом побочных процессов и в нужном направлении идет через промежуточное Hg-органическое производное, которое в данном случае, благодаря примерно равной кислотности тетразола и уксусной кислоты, образуется при достаточно высокой концентрации ацетата ртути:



По-видимому, постепенное введение катализатора в виде насыщенного уксуснокислого раствора позволяет в большей степени избежать образования побочных продуктов и достигнуть высокого выхода ВТ (89%). Получаемый ВТ может быть без дополнительной очистки использован для многих препаративных целей.

ВТ, содержащий в своем составе четыре гетероатома, а также  $\pi$ -электронную систему кольца и винильной группы, является интересным объектом для химии комплексных соединений и как лиганд не изучен. Нами показано, что ВТ легко образует комплексные соединения (КС) с хлоридом и роданидом меди (II). Взаимодействие с этими соединениями протекает быстро без нагревания как в растворителях (спирты, ацетон, бензол, эфир, их смеси), так и без растворителя, давая с высоким выходом легкоотделяемые кристаллические комплексы:  $\text{CuX}_2(\text{ВТ})_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$ . Эти КС растворимы в полярных растворителях и не растворяются в парафиновых, ароматических и хлорированных углеводородах. Данные спектроскопии ЭПР (форма спектров и значения спин-гамильтониана приведены в экспериментальной части) растворов КС в ТГФ при 300 и 77 К с учетом результатов элементного анализа позволяют сделать вывод о том, что полученные соединения имеют тетраэдрическую структуру с хелатным узлом  $\text{Cu}(\text{N}_2)\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{N}_2)(\text{NCS})_2$ , в которых ВТ является монодентатным лигандом и координируется одним из атомов азота тетразольного цикла. Подтверждением этому служат ИК спектры свободного и координированного ВТ. Значительные изменения частот в области валентно-деформационных колебаний тетразольного кольца ( $890-1100 \text{ см}^{-1}$ ), а также высокочастотное смещение полос поглощения  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{NN})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{N}=\text{N})$  (область  $1200-1500 \text{ см}^{-1}$ ) при комплексообразовании свидетельствуют о N-координации тетразольного цикла. Учитывая при этом низкочастотное смещение  $\nu(\text{CH})$  кольца, а также распределение электронной плотности в цикле [2], можно предположить, что ВТ координируется четвертым атомом азота кольца, имеющим наибольший отрицательный заряд. Неизменность полосы поглощения винильного заместителя в спектрах ВТ и его КС свидетельствует о том, что двойная связь в комплексообразовании не участвует.

Легкость образования кристаллических комплексов ВТ с солями меди в различных растворителях, а также возможность количественного разрушения КС с выделением лиганда позволили предположить, что процесс комплексообразования может быть использован для очистки ВТ. Мы изучили действие хлорида меди на реакционные смеси, образующиеся в синтезе ВТ, и нашли, что из их эфирно-спиртовых

растворов ВТ осаждается в виде  $\text{SiCl}_2(\text{VT})_2$ . Последний легко разрушается с выделением чистого ВТ действием  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{NH}_3$ . Такой метод предпочтителен вакуумной дистилляции, небезопасной из-за необходимости применения высоких температур, граничащих с температурой разложения ВТ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на приборе Varian HA-100 в  $\text{CDCl}_3$  и ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры (таблетки с KBr для КС, ВТ — в жидкой пленке) снимали на приборе Spесord 75-IR. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Е-12. Значения магнитных констант измеряли по линиям СТС  $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$  и линиям ДФПГ. В качестве инертной матрицы использовали ТГФ.

Синтез 1-винилтетразола. Смесь 20 г тетразола, 100 мл винилацетата и 0,3 г гидрохинона нагревают на кипящей водяной бане и добавляют к ней при перемешивании по каплям горячий (90—100 °С) раствор 5,4 г ацетата ртути в 6—7 мл уксусной кислоты в течение 70—80 минут. После прибавления катализатора смесь кипятят при перемешивании в течение 2-х часов. Избыток винилацетата отгоняют, остаток выливают в 200 мл обезгаженной воды. Продукт экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняют, получают 24,1 г (89 %) ВТ с  $n_D^{20}$  1,4990,  $d_4^{20}$  1,179 г/см<sup>3</sup>. Литературные данные [6]:  $n_D^{20}$  1,5000,  $d_4^{20}$  1,18 г/см<sup>3</sup>.

Очистка 1-винилтетразола. К реакционной смеси, после отгонки винилацетата, добавляют 200 мл смеси диэтилового эфира с метанолом (3:1). Выпавший осадок отфильтровывают, и к фильтрату при перемешивании по каплям добавляют насыщенный метанольный раствор хлорида меди (II) до появления устойчивой светло-зеленой окраски раствора. Комплекс отделяют фильтрованием, промывают хлороформом, сушат, измельчают, добавляют 200 мл воды и при перемешивании пропускают через образовавшуюся суспензию сероводород до полного осаждения меди. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают и ВТ экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Растворитель отгоняют, получают бесцветный продукт с  $n_D^{20}$  1,5001 и т. пл. 15—16 °С. Выход в расчете на исходный тетразол 75%. Данные тонкослойной хроматографии (пластинки Silufol UV 254, элюент — хлороформ) свидетельствуют об индивидуальности продукта. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 909 ср, 944 ос, 1010 ел, 1085 ос ( $\nu$ , б кольца); 1203 ел, 1259 ел, 1281 ср, 1350 с, 1415 ср, 1463 ос ( $\nu(\text{N-N})$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  кольца); 1639 ос ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ); 3125 ос ( $\nu(\text{C-H})$  кольца). Спектр ПМР, б, м. д.: 9,42 (1H,  $\text{C-H}$ -кольца); 7,50 (Ш,  $-\text{CH}=\text{C}$ ,  $J_1=8,8$  Гц,  $J_2=15,0$  Гц); 6,09 (1H,  $=\text{CH}_2$ -транс,  $\Delta=8,8$  Гц,  $J_2=2,2$  Гц); 5,46 (Ш,  $=\text{CH}_2$ -цис,  $J_1=15,0$  Гц,  $J_2=2,2$  Гц).

ВТ в виде длинных игольчатых кристаллов может быть получен вымораживанием при  $-55\text{...}-60$  °С из смеси толуол — гексан (1,5:1).

Комплекс 1-винилтетразола с  $\text{CuCl}_2$ . К 15—20 мл метанольно-эфирного раствора (3:1), содержащего 0,01 моль (0,96 г) ВТ, добавляют при перемешивании 0,005 моль (0,85 г)  $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл этих же растворителей. Перемешивают 15—20 минут, комплекс отделяют фильтрованием, промывают эфирно-метанольной (3:1) смесью и сушат. Получают 1,47 г (90 %) продукта в виде сине-зеленого мелкокристаллического порошка, плавящегося с разложением при 182 °С.

Найдено, %: Си 19,7; Сl 21,8.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CuN}_8$ . Вычислено, %: Си 19,4; Сl 21,7.

ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 839 ос, 947 ос, 1001 ел, 1025 ср, 1077 ос ( $\nu$ , б кольца); 1207 ос, 1257 ел, 1291 ел, 1363 ср, 1400 ел, 1425 ел, 1487 ос

$\nu(\text{CN}, \text{NN}, \text{C}=\text{N}, \text{N}=\text{N})$  кольца; 1640 ос  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 3121 ос  $\nu(\text{CH})$  кольца. Спектр ЭПР:  $\xi_0 = 2,165 \pm 0,003$ ;  $J_0^{\text{Cn}} = 54,0 \pm 5,0$  Гс;  $g_u = 2,268 \pm 0,04$ ;  $g_x = 2,064 \pm 0,005$ ;  $L_{\text{Cn}} = 242,0 \pm 5,0$  Гс;  $A_f = 10,0 \pm 0,2$  Гс.

Комплекс 1-винилтетразола с  $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ . К 0,011 моль (1,06 г) ВТ, растворенного в 30 мл диэтилового эфира, при перемешивании добавляют 0,005 моль (0,9 г) измельченного роданида меди и перемешивают в течение часа. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Получают 1,58 г (85%) порошка светло-зеленого цвета с т. пл. 140°C.

Найдено, %: Си 18,0; NCS 32,8.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{CuN}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: Си 17,1; NCS 31,1.

ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 881 ел, 920 с, 941 с, 977 ел, 1015 ср, 1027 с, 1086 ос ( $\nu$ , б кольца); 1210 с, 1281 ел, 1357 ел, 1416 ел, 1480 ос  $\nu(\text{CN}, \text{NN}, \text{C}=\text{N}, \text{N}=\text{N})$  кольца; 1634 с  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 2076–2107 с  $\nu(\text{GN})$  роданидной группы; 3104 ос  $\nu(\text{CH})$  кольца. Спектр ЭПР:  $g_0 = 2,174 \pm 0,003$ ;  $J_{\text{Си}} = 53,0 \pm 5,0$  Гс;  $g_u = 2,310 \pm 0,04$ ;  $g_{\pm} = 2,067 \pm 0,005$ ;  $A_u^{\text{Co}} = 155,0 \pm 5,0$  Гс;  $A_{\pm}^* = 10,0 \pm 0,2$  Гс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Butler R. N. Adv. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 21, p. 323–435.
2. Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С. Химия гетероцикл. соединений, 1981, № ю, с. 1299–1326.
3. Пат. США 3004959 (1961); Chem. Abstr., 1961, vol. 56, 15510.
4. Бузилова С. Р. и др. Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 9, с. 1279–1282.
5. Zimmerman D. M., Ol of son R. A. Tetrahedron Lett., 1969, p. 5081–5084.
6. Finnegan W. G., Henry R. A. J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1565–1567.
7. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А. В кн.: II Всесоюзная конференция по химии гетероциклических соединений: Тез. докл. 3–5 дек. 1979. Рига: Зинатне, 1979, т. 2, с. 77.
8. Sandler S. R. J. Chem. Eng. Data, 1969, vol. 14, № 4, p. 503–506.
9. Островский В. А., Ширококов И. Ю., Колдобский Г. И. Ж. общей химии, 1981, т. 42, вып. 1, с. 146–151.

Кафедра  
неорганической химии

Поступила в редакцию  
13 февраля 1984 года