

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 2,2'-БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ДИЭТИЛСУЛЬФИДА

Н.П. Чернова, А.С. Потапов, А.И. Хлебников

*Исследовано окисление 2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфида пероксидом водорода в уксусной кислоте, показано, что в зависимости от температуры образуется сульфоксид, либо сульфон. При нитровании 2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфида азотной кислотой протекает параллельное окисление с образованием сульфоксида.*

*Ключевые слова: пиразол, окисление, сульфоксиды, сульфоны, нитрование*

Органические соединения серы находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, в медицинской практике применение серы основано на ее способности при взаимодействии с органическими веществами организма образовывать сульфиды и пентатионовую кислоту, от присутствия которых зависят кератолитические, противомикробные и противопаразитарные эффекты. В виде органических и неорганических соединений сера постоянно присутствует во всех живых организмах и является важным биогенным элементом [1].

Пиразолсодержащие производные диалкилсульфидов имеют два типа донорных атомов - азота и серы – и могут выступать лигандами в комплексах с металлами. Комплексы 2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфида с ионами никеля(II) и хрома(III) предложены в качестве катализаторов олигомеризации этилена [2, 3].

Целью наших исследований является разработка способов получения новых соединений этого типа.

В данной работе мы получили производные 2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфида, содержащего один атом серы в линкере между гетероциклами.

Свойства лигандов можно изменять, модифицируя их структуру - вводить функциональные группы в пиразольные циклы или проводить реакции по атому серы.

Сульфоксиды представляют интерес в качестве флотореагентов, экстрагентов редких металлов, селективных растворителей и физиологически активных веществ [4]. Получение сульфоксидов возможно окислением сульфидов различными окислителями [5].

Окисление 2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфида до сульфоксида (**2**) проводили одним молекул пероксида водорода в уксусной среде при комнатной температуре, реакция завершилась за 2.5 ч (схема 1).

## Схема 1

При увеличении температуры до температуры кипения уксусной кислоты 118°C и избытке пероксида водорода, сульфид окис-

лялся до сульфона 3 за 5 ч (схема 2). Таким образом, изменяя температуру можно легко получать нужный продукт окисления.

## Схема 2

Нитрование соединения (**1**) проводилось пятикратным избытком азотной кислоты в среде серной при комнатной температуре. Нитрогруппы замещали атомы водорода в положении 4 пиразольных колец. Одновре-

менно произошло окисление атома серы с образованием сульфоксида (схема 3).

В ИК-спектре соединения (**1**) наблюдается широкая и интенсивная полоса в области 800 см<sup>-1</sup>, что соответствует валентным  $\nu(\text{CS})$  колебаниям. А в соединении (**2**) помимо по-

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 2,2'-БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ДИЭТИЛСУЛЬФИДА

лосы валентных  $\nu(\text{CS})$  колебаний в области  $789 \text{ см}^{-1}$ , появилась полоса при  $1021 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным  $\nu(\text{SO})$  колеба-

ям. Это подтверждает, что произошло окисление соединения (1) до сульфоксида (2).

### Схема 3

В ИК-спектре полученного соединения (3) имеются полосы валентных  $\nu(\text{CS})$  ( $772 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu(\text{SO}_2)$  ( $1298, 1128 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний, которые позволяют говорить о том, что сульфид (1) окислился до сульфона (3). И, наконец, в ИК-спектре соединения (4) наблюдаются полосы валентных  $\nu(\text{NO})$  колебаний в нитрогруппах при  $1561$  и  $1356 \text{ см}^{-1}$ , так же зарегистрирована полоса  $1044 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным  $\nu(\text{SO})$  колебаниям. Это говорит о том, что параллельно с нитрованием произошло окисление атома серы с образованием именно сульфоксида.

Также структура данных соединений была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и элементным анализом. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (1) наблюдаются два триплета  $\text{CH}_2$ -групп в области  $2.79$  и  $4.05$  м.д., также синглеты в области  $2.17$  и  $2.21$  м.д., соответствующие двум метильным группам в положении 3 и 5 пиразольного кольца. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (2) наблюдаются два синглета метильных групп при  $2.16$  и  $2.23$  м.д., мультиплет диастериатопных протонов двух  $\text{CH}_2$ -групп в интервале  $2.9$ - $4.3$  м.д., и синглет протонов пиразольного кольца в положении 4 при  $5.74$  м.д. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (3) обнаружены два триплета  $\text{CH}_2$ -групп в области  $3.24$  и  $4.33$  м.д., синглеты в области  $2.15$  и  $2.23$  м.д., соответствующие двум метильным группам в положении 3 и 5 пиразольного кольца. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (4) наблюдается мультиплет двух  $\text{CH}_2$ -групп в интервале  $3.1$ - $4.5$  м.д., два синглета метильных групп при  $2.47$  и  $2.66$  м.д. А в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре данного соединения сигнал  $^{13}\text{C}$  смещен в более слабое поле из-за того, что нитрогруппа является сильной электронно-акцепторной группой.

В результате проведенных исследований получены продукты реакции окисления 2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфида, которые могут быть использованы в качестве лигандов для получения новых металлокомплексных катализаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль реакций и чистоты соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufon, элюент-гексан-ацетон, 1:1, или этилацетат-гексан, 2:1, хроматограммы проявляли в парах иода. Спектры ЯМР регистрировали в  $\text{CDCl}_3$  на приборе Bruker AV-300, ИК-спектры - на спектрофотометре Nicolet 5700 в таблетках  $\text{KBr}$ . Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba.

**2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфид (1).** Получен по методике [6]. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1550; 1459; 1302 (Pz), 800 (C-S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.17 с (6H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.21 с (6H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.79 т (4H,  $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ , J 7 Гц), 4.05 т (4H,  $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ , J 7 Гц), 5.75 с (2H,  $\text{H}^4$  (Pz)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 11.1 (5- $\text{CH}_3$ ), 13.4 (3- $\text{CH}_3$ ), 32.1 ( $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 48.4 ( $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 104.9 ( $\text{C}^4$  (Pz)), 139.1 ( $\text{C}^5$  (Pz)), 147.7 ( $\text{C}^3$  (Pz)).

**2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфоксид (2).** К 0.3 г (1,08 ммоль) соединения (1) прибавляли 1 мл уксусной кислоты. Через 30 мин добавляли 0.038 г (1.08 ммоль) пероксида водорода (0.075 мл 50%-ного раствора). По истечению 2 часов реакционную смесь разбавляли водой (15 мл) и обрабатывали хлороформом ( $5 \times 10$  мл). Экстракт промывали водой ( $2 \times 10$  мл), высушивали хлоридом кальция и удаляли растворитель. Выход 0.27 г (85 %), бесцветные кристаллы, т.пл.  $130$ - $131^\circ\text{C}$  (бензол). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1549; 1461; 1428; 1315 (Pz), 789 (C-S), 1021 (S=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.16 с (6H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.23 с (6H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.1 м (4H,  $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{SO}$ ), 4.33 м (4H,  $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{SO}$ ), 5.74 с (2H,  $\text{H}^4$  (Pz)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 10.7 (5- $\text{CH}_3$ ), 13.3 (3- $\text{CH}_3$ ), 40.9 ( $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{SO}$ ), 51.9 ( $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{SO}$ ), 105.1 ( $\text{C}^4$  (Pz)), 139.5 ( $\text{C}^5$  (Pz)), 148.3 ( $\text{C}^3$  (Pz)). Найдено, %: C 57.50; H 7.60; N 19.15; S 10.69. Вычислено, %: C 57.11; H 7.53; N 19.03; S 10.89.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ .

**2,2'-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфон (3).** 0.87 г (3.14 ммоль) соединения (1) растворяли в 2.5 мл уксусной кислоте и нагревали 1 ч при  $118^\circ\text{C}$ . Затем до-

бавляли 0.32 г (9.42 ммоль) пероксида водорода (0.64 мл 50%-ного раствора), нагревание продолжали 5 ч, разбавляли водой (25 мл) и обрабатывали хлороформом (8×10 мл). Экстракт промывали водой (2×10 мл), высушивали хлоридом кальция и удаляли растворитель. Выход 0.75 г (77 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 122-123°C (толуол). ИК спектр, см<sup>-1</sup> : 1552; 1466; 1390 (Pz), 772 (C-S), 1298; 1128 (O-S-O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ. м.д. : 2.15 с (6H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.23 с (6H, 5-CH<sub>3</sub>), 3.24 т (4H, PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, J 6 Гц), 4.33 т (4H, PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, J 6 Гц), 5.76 с (2H, H<sup>4</sup> (Pz)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ. м.д. : 10.7 (5-CH<sub>3</sub>), 13.3 (3-CH<sub>3</sub>), 41.3 (PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 53.1 (PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 105.5 (C<sup>4</sup> (Pz)), 139.9 (C<sup>5</sup> (Pz)), 148.7 (C<sup>3</sup> (Pz)). Найдено, %: С 53.98; Н 7.05; N 18.35; S 10.33. Вычислено, %: С 54.17; Н 7.14; N 18.05; S 10.33. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S.

**2,2'-бис(4-нитро-3,5-диметилпиразол-1-ил)диэтилсульфоксид (4).** К 0.647 г (2.33 ммоль) соединения (1) прибавляли 1.47 г (23.3 ммоль) HNO<sub>3</sub> (1.61 мл 68%-ного раствора) и 8 мл 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, добавляли 50 мл воды, и обрабатывали хлороформом (5×10 мл). Экстракт промывали водой до нейтральной среды промывных вод, высушивали хло-

ридом кальция и удаляли растворитель. Выход 0.71 г (84 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 147-148°C (изопропиловый спирт). ИК спектр, см<sup>-1</sup> : 1490; 1419 (Pz), 1561; 1356 (N-O), 1044 (S=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ. м.д. : 2.47 с (6H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.66 с (6H, 5-CH<sub>3</sub>), 3.25 м (4H, PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO), 4.48 м (4H, PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ. м.д. : 11.2 (5-CH<sub>3</sub>), 13.9 (3-CH<sub>3</sub>), 41.9 (PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO), 51.1 (PzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO), 130.9 (C<sup>4</sup> (Pz)), 140.8 (C<sup>5</sup> (Pz)), 146.7 (C<sup>3</sup> (Pz)). Найдено, %: С 44.06; Н 5.23; N 21.46; S 8.26. Вычислено, %: С 43.73; Н 5.24; N 21.86; S 8.34. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Л.И. Химия органических соединений серы. Общие вопросы. М.: Химия, 1988. 320 с.
2. Ajellal N. et al. // Organometallics. 2006. Vol. 25. pp. 1213-1216.
3. Junges F. et al. // Organometallics. 2007. Vol. 26. pp. 4010-4014.
4. Fernandez I. et al. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. pp. 3651-3705.
5. Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. // Успехи химии. 2009. Т. 78 (5) – С. 494-502.
6. Haanstra W.G. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. pp. 481-486.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИПРОПАНА С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

С.Г. Ильясов, М.В. Тильзо

*В работе представлены результаты экспериментальных исследований по взаимодействию гидроксиламина с диалкиламинопроизводными эпоксипропана. Впервые получены N,N-дибутил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин и N,N-диэтил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин.*

*Ключевые слова:* N,N-дибутил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин, N,N-диэтил-N'-гидрокси-2-метилпропан-1,3-диамин, гидроксиламин, эпоксипропан

Химия гидроксиламина и его производные изучается в настоящее время достаточно подробно [1-2]. Главным направлением исследований является синтез новых лекарственных препаратов с использованием различных производных гидроксиламина в качестве промежуточных веществ.

Особый интерес представляют диалкиламиноэпоксипропаны, как исходные продукты для синтеза соединений, обладающих биологической активностью [3]. В литературе нет сведений о получении продуктов взаимо-

действия аминопроизводных эпихлоргидрина с гидроксиламино. Поэтому нами проведены исследования в данном направлении.

Реакции некоторых производных эпоксипропана с гидроксиламино описаны в работе [4].

В качестве исходных эпоксисоединений были выбраны N,N-дизамещенные амина-1,2-эпоксипропаны (**2a**, **b**), которые получали известными способами, описанными в литературе [5-7]. Гидроксиламин получали в виде водного, этанольного или водно-этанольного