

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИХЛОРВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛОВ

© 2021 г. Л. В. Мызников^{а,*}, С. В. Ворона^а, А. С. Ляхов^б,
Л. С. Ивашкевич^б, Ю. Э. Зевацкий^с

^а Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^б Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, 220006 Беларусь

^с Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: myznikov_lv@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 июля 2021 г.

После доработки 1 июля 2021 г.

Принято к печати 14 июля 2021 г.

1-Замещенные 1*H*-тетразол-5-тиолы и 5-замещенные 1*H*-тетразолы легко вступают в реакцию с трихлорэтиленом с образованием соответствующих S- и N-дихлорвинильных производных соответственно. В случае 5-замещенных 1*H*-тетразолов реакция приводит к смеси 1- и 2-дихлорвинилтетразолов. 5-Замещенные-2-дихлорвинилтетразолы отличаются низкой термической стабильностью, однако легко вступают в реакцию полимеризации.

Ключевые слова: 1-замещенные 1*H*-тетразол-5-тиолы, 5-замещенные 1*H*-тетразолы, трихлорэтилен, дихлорвинильные производные

DOI: 10.31857/S00444460X21090067

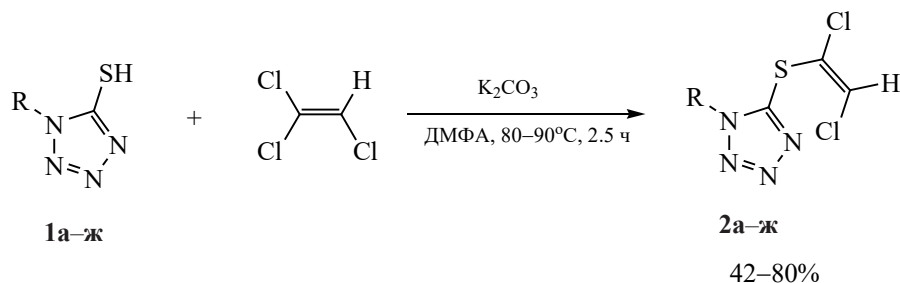
Винильные производные тетразолов и тиотетразолов привлекают внимание как исходные вещества для синтеза высокомолекулярных соединений, биологически активных веществ и функциональных материалов [1–5]. Полимеры на основе винилтетразолов входят в состав перспективных энергоемких материалов, газоразделительных мембран, нетканых фильтрующих материалов для медицины и других композитных материалов [1, 2].

К настоящему времени проблема синтеза незамещенных винилтетразолов достаточно успешно решается. Хотя известные методы получения этих соединений являются многостадийными, они позволяют получать соответствующие винильные производные с хорошими выходами [2, 6]. С замещенными винилтетразолами ситуация более сложная. Практически все известные способы их

получения можно свести к двум основным группам – реакции функционализации предварительно полученных винилтетразолов при помощи металлокатализируемого кросс-сочетания [7] и реакции присоединения тиотетразолов к активированной тройной связи C≡C [8]. Обе эти группы реакций дают возможность получать лишь ограниченный круг продуктов, при этом с ароматическими заместителями в первом случае и, обычно, с электроноакцепторными карбоксильной или кетогруппами – во втором. Что касается хлорвинильных производных тетразолов, то к настоящему времени не предложено ни одного метода их получения.

Одним из простых способов введения хлорвинильной группы могло бы быть нуклеофильное замещение галогена при двойной связи, однако такие реакции затруднены в силу малой реакционной способности замещенных винилхлоридов.

Схема 1.



R = Ph (**a**), (2-CHF₂O)C₆H₄ (**б**), 1-нафтил (**в**), Bn (**г**), PhCH₂CH₂ (**д**), *c*-Hex (**е**), Me (**ж**).

Однако при увеличении количества атомов хлора реакционная способность значительно возрастает, и трихлорэтилен уже может вступать в реакцию с сильными нуклеофилами с образованием продуктов замещения галогена [9]. Так как 1-замещенные тетразол-5-тиолы и 5-замещенные тетразолы являются достаточно сильными нуклеофилами, можно ожидать, что их реакция с трихлорэтиленом будет приводить к дихлорвинилтио- и дихлорвинилтетразолам. Учитывая перспективы использования этих соединений, изучение указанной реакции является актуальной задачей.

Изучение синтеза дихлорвинильных производных было начато нами с 1-замещенных 1*H*-тетразол-5-тиолов. Указанные соединения вступают в реакцию с трихлорэтиленом при температуре

80–90°C в присутствии K₂CO₃ в ДМФА с образованием дихлорвинильных производных с хорошими выходами (схема 1). Стоит отметить, что ранее нами было показано, что 1-замещенные 1*H*-тетразол-5-тиолы легко вступают в реакцию медь-катализируемого кросс-сочетания с арилгалогенидами [10], однако в случае трихлорэтилена добавление соединений меди не оказывало никакого влияния на течение реакции.

Синтезированные 1-замещенные дихлорвинилтиотетразолы – стабильные соединения. Для соединения **2в** (R = 1-нафтил) удалось вырастить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Результаты проведенного анализа (табл. 1, рис. 1) подтвердили ожидаемое строение синтезированного соединения. Оно кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C2/c*, с одной молекулой в асимметрической ячейке и восемью молекулами в элементарной ячейке. Атомы хлора винильного фрагмента находятся в *транс*-положении. Тетразольный цикл значительно развернут относительно нафтильного заместителя, с диэдральным углом между среднеквадратичными плоскостями этих фрагментов 86.58(3)°. Хотя в кристаллической структуре соединения **2в** нет водородных связей: она стабилизирована сетью π–π-стекинг-взаимодействий с участием главным образом π-систем нафтильных фрагментов соседних молекул.

В настоящем исследовании установлено, что при взаимодействии 5-фенил-1*H*-тетразола с трихлорэтиленом в ДМФА в присутствии K₂CO₃ при температурах ниже 80–90°C образуются 1-дихлорвинил-5-фенилтетразолы с выходом 25–

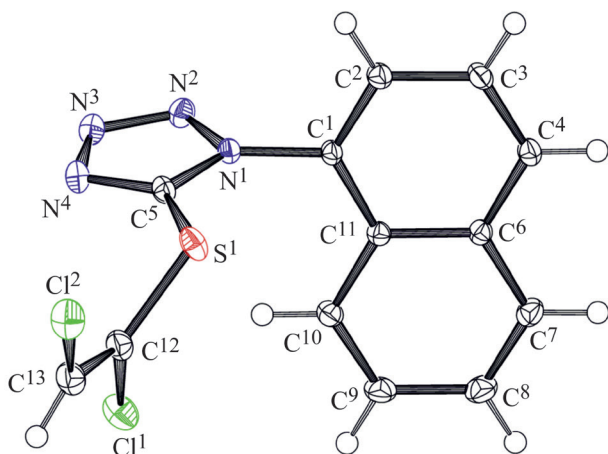


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **2в** в кристалле (CCDC 2090214).

35%, а также значительное количество продуктов осмоления. Такой результат реакции, как было установлено, связан с тем, что 2-дихлорвинилтетразолы обладают низкой термической стабильностью и разлагаются при нагревании. Действительно, при проведении реакции в среде ДМСО в присутствии КОН температура может быть снижена до 40°C, и в этих условиях за 1–2 ч образуется смесь 1- и 2-дихлорвинилтетразолов с общим выходом 43–74%. В этих условиях нами был получен ряд 1- и 2-дихлорвинилтетразолов с различными заместителями в положении 5 тетразольного цикла (схема 2). Соотношение 1- и 2- изомеров меняются в пределах от 1.3:1 до 1:2 соответственно.

Выделенные в чистом виде 2-дихлорвинилтетразолы, в отличие от соответствующих 1-изомеров и дихлорвинилтиотетразолов, обладают низкой стабильностью и разлагаются при хранении при комнатной температуре, однако могут храниться длительное время при –18°C. Добавление радикальных инициализаторов вызывает быструю полимеризацию 5-замещенных 2-дихлорвинилтетразолов, что делает эти соединения перспективными мономерами для получения функциональных материалов.

Таким образом, трихлорэтилен является удобным и доступным субстратом для получения дихлорвинилтиотетразолов и 1- и 2-дихлорвинилтетразолов. 2-Дихлорвинилтетразолы могут рассматриваться как исходные соединения для синтеза высокомолекулярных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

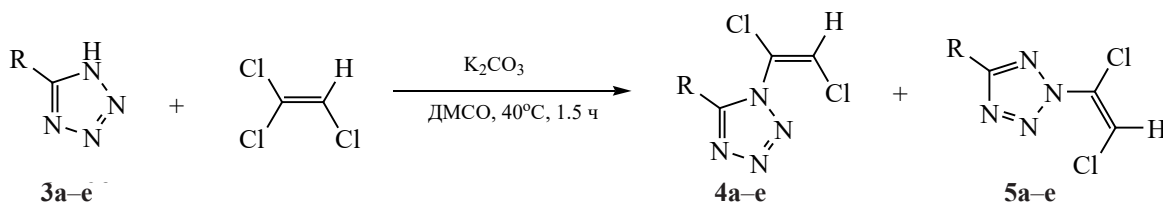
Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay (400

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры соединения **2в**

Параметр	2в
Формула	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$
T , К	100
λ , Å	0.71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$
a , Å	19.1797(3)
b , Å	7.75882(2)
c , Å	18.4182(2)
β , град	97.3825(9)
V , Å ³	2718.12(6)
Z	8
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.580
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ^{–1}	0.624
Размеры кристалла, мм	0.42×0.41×0.16
Собрано рефлексов:	
всего	30050
независимых	4162 (R_{int} 0.0175)
Уточняемых параметров	181
GOOF	1.052
Факторы рассогласования:	
$I > 2\sigma(I)$	R_1 0.0275, R_2 0.0719
все данные	R^1 0.0291, R_2 0.0730

и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя. ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Элементный анализ выполняли на анализаторе LECO CHNS-932. Чистоту и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Merck Silicagel UV-254. Температуры плавления определяли на столике Кофлера. Все

Схема 2.



43–74%

$R = \text{Ph}$ (**a**), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (**б**), $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (**в**), $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (**г**), $4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**д**), Bn (**е**).

исходные вещества и растворители имели квалификацию ХЧ или ЧДА.

Рентгеноструктурный анализ соединения **2в** выполнен на рентгеновском дифрактометре SMART Apex II (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием MoK_α -излучения (графитовый монохроматор). Структура решена прямыми методами с использованием программы SIR2014 [11] и уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе SHELXL-2014 [12]. Положения атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли в рамках модели *наездника* с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Молекулярная графика выполнена с помощью программы PLATON [13]. Полученные кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 2090214).

(Е)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-фенил-1Н-тетразол (2а). К раствору 3.8 г (21.3 ммоль) 1-фенил-1Н-тетразол-5-тиола и 8.81 г (63.9 ммоль) K_2CO_3 в 6 мл ДМФА добавляли 8.40 г (63.9 ммоль) трихлорэтилена и начинали нагрев. Реакционную смесь перемешивали в течение 2.5 ч при температуре 80–90°C, затем выливали в 50 мл холодной воды и экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл). Органический экстракт промывали водой (3 × 30 мл) и насыщенным раствором NaCl , затем сушили безводным Na_2SO_4 . Растворитель удаляли в вакууме. Выход 4.37 г (75%), золотистые кристаллы, т. пл. 87–89°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3109 ср (CH), 3031 ср (C=C), 1594 ср (C=N), 1560 с (Ph), 1074 ср (C–N), 736 ср (C–Cl), 697 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.69 с (1H, CH), 7.56–7.60 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 122.8 (SC=), 124.6 (=CCl), 126.8 (Ph), 129.9 (Ph), 130.9 (Ph), 133.3 (Ph), 148.5 (C–N). Найдено, %: C 39.45; H 2.33; N 20.44. $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 39.58; H 2.21; N 20.51.

Соединения **2б–ж** получали аналогично.

(Е)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-[2-(дифторметокси)фенил]-1Н-тетразол (2б). Выход 49%, желтое масло. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3159 ср (CH), 3029 ср (C=C), 1598 ср (C=N), 1510 с (Ph), 1246 ср (CF_2), 1135 с (C–O), 1060 ср (C–N), 760 ср (C–Cl), 695 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.48 с (1H, CHF_2), 6.67 с (1H, CH), 7.40–7.51 м

(3H, Ph), 7.62–7.66 м (1H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 115.20 т (CHF_2 , J_{HH} 264.5 Гц), 120.44 (OCPh), 122.98 (=CCl), 124.57 (SC=), 126.33 (Ph), 126.67 (Ph), 128.44 (Ph), 133.10 (Ph), 145.39 (Ph), 150.26 (C_{Tetr}). Найдено, %: C 35.60; H 1.59; N 16.41. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 35.42; H 1.78; N 16.52.

(Е)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-(нафт-1-ил)-1Н-тетразол (2в). Выход 79%, бесцветные кристаллы, т. пл. 106–108°C (EtOH– H_2O). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3104 ср (CH), 3060 ср (C=C), 1598 ср (C=N), 1511 с (Ar), 1465 с (Ar), 1058 ср (C–N), 727 ср (C–Cl), 698 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.58 с (1H, CH), 7.27 д (1H, H_{Ar} , J_{HH} 4.0 Гц), 7.55–7.64 м (4H, H_{Ar}), 7.99 д (1H, H_{Ar} , J_{HH} 4.0 Гц), 8.11 д (1H, H_{Ar} , J_{HH} 4.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 121.77 (Ar), 122.6 (Ar), 125.01 (=CCl), 125.05 (SC=), 125.2 (Ar), 127.3 (Ar), 127.7 (Ar), 128.6 (Ar), 128.7 (Ar), 129.0 (Ar), 132.17 (Ar), 134.3 (Ar), 150.8 (C–N). Найдено, %: C 48.46; H 2.59; N 17.22. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48.31; H 2.50; N 17.34.

(Е)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-бензил-1Н-тетразол (2г). Выход (80%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 56–58°C (гексан– CCl_4). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3105 ср (CH), 3039 ср (C=C), 2923 ср (CH_2), 1595 ср (C=N), 1453 с (Ph), 1078 ср (C–N), 748 ср (C–Cl), 691 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.57 с (2H, CH_2), 6.66 с (1H, CH), 7.27–7.29 м (2H, Ph), 7.33–7.37 м (3H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 52.0 (CH_2), 123.4 (=CCl), 124.8 (SC=), 128.2 (Ph), 129.35 (Ph), 129.39 (Ph), 132.59 (Ph), 147.70 (C–N). Найдено, %: 41.67; H 2.95; N 19.40. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 41.83; H 2.81; N 19.51.

(Е)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-фенетил-1Н-тетразол (2д). Выход 55%, светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3109 ср (CH), 3039 ср (C=C), 2923 ср (CH_2), 1559 ср (C=N), 1492 с (Ph), 1078 ср (C–N), 748 ср (C–Cl), 670 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.23 т (2H, CH_2 , J_{HH} 8.0 Гц), 4.60 т (2H, CH_2 , J_{HH} 8.0 Гц), 6.66 с (1H, CH), 7.04 д (2H, Ph, J_{HH} 8.0 Гц), 7.24–7.29 м (3H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 35.97 (CH_2), 49.61 (CH_2), 124.65 (=CCl), 127.65 (SC=), 128.85 (Ph), 129.16 (Ph), 135.79 (Ph), 147.88 (C–N). Найдено, %: C 44.02; H 3.24; N 18.71. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 43.87; H 3.35; N 18.60.

(E)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-циклогексил-1H-тетразол (2е). Продукт очищали колоночной хроматографией в системе этилацетат–гексан (2:8). Выход 42%, желтые кристаллы, т. пл. 68–70°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3107 ср (CH), 3021 ср (C=C), 2944 ср (CH_2), 1560 ср (C=N), 1348 с [$(\text{CH}_2)_n$], 1075 ср (C–N), 755 ср (C–Cl), 610 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23–1.48 м (4H, CH_2), 1.43 д (2H, CH_2 , J_{HH} 6.0 Гц), 1.94–2.02 м (4H, CH_2), 4.37–4.43 м (1H, CH), 6.75 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.8 (CH_2), 25.3 (CH_2), 32.7 (CH_2), 59.2 (CH), 124.0 (=CCl), 124.6 (SC=), 146.3 (C–N). Найдено, %: C 38.91; H 4.15; N 20.28; S 11.62. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$ Вычислено, %: C 38.72; H 4.33; N 20.07; S 11.48.

(E)-5-[(1,2-Дихлорвинил)тио]-1-метил-1H-тетразол (2ж). Выход 43%, желтые кристаллы, т. пл. 48–50°C (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3121 ср (CH), 3060 ср (C=C), 2956 ср (CH_3), 1565 ср (C=N), 1089 ср (C–N), 735 ср (C–Cl), 670 с (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.08 с (3H, CH_3), 6.74 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 34.61 (CH_3), 123.36 (=CCl), 124.51 (SC=), 147.75 (C–N). Найдено, %: C 22.59; H 2.13; N 26.68. $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 22.76; H 1.91; N 26.55.

(E)-1-(1,2-Дихлорвинил)-5-фенил-1H-тетразол (4а) и (E)-2-(1,2-дихлорвинил)-5-фенил-2H-тетразол (5а). К раствору 1 г (6.85 ммоль) 5-фенил-1H-тетразола и 1.15 г (20.55 ммоль) КОН в 20 мл ДМСО добавляли 1.35 г (10.27 ммоль) трихлорэтилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при 40°C, затем выливали в 100 мл хлороформа и экстрагировали холодной водой (3 × 30 мл). Органический слой промывали насыщенным раствором NaCl, затем сушили Na_2SO_4 . Растворитель удаляли в вакууме. Продукт очищали колоночной хроматографией в системе этилацетат–гексан (1:9). Выход смеси изомеров 1.22 г (74%) (соотношение **4а:5а** = 1:1.2, по данным ЯМР).

(E)-1-(1,2-Дихлорвинил)-5-фенил-1H-тетразол (4а). Желтоватые кристаллы, т. пл. 63–65°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3093 ср (CH), 3013 ср (C=C), 1607 ср (C=N), 1531 с (Ph), 1079 ср (C–N), 733 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (CDCl_3): 6.82 с (1H, CH), 7.63–7.53 м (3H, Ph), 7.87–7.85 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.:

122.3 (=CCl), 122.5 (N–C=), 123.0 (Ph), 128.3 (Ph), 129.5 (Ph), 132.4 (Ph), 154.3 (C–N). Найдено, %: C 44.75; H 2.58; N 23.18; $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 44.84; H 2.51; N 23.24.

(E)-2-(1,2-Дихлорвинил)-5-фенил-2H-тетразол (5а). Желтое масло. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3080 ср (CH), 3034 ср (C=C), 1620 ср (C=N), 1530 с (Ph), 1078 ср (C–N), 731 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.82 с (1H, CH), 7.50–7.54 м (3H, Ph), 8.21–8.23 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 119.1 (=CCl), 124.7 (Ph), 126.3 (N–C=), 127.4 (Ph), 129.2 (Ph), 131.2 (Ph), 165.5 (C–N). Найдено, %: C 44.96; H 2.45; N 23.32; $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 44.84; H 2.51; N 23.24.

Соединения **4б–е** и **5б–е** получали аналогично.

(E)-5-(4-Хлорфенил)-1-(1,2-дихлорвинил)-1H-тетразол (4б) и (E)-5-(4-хлорфенил)-2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол (5б). Выход смеси изомеров 43% (соотношение **4б:5б** = 1:1.7).

(E)-5-(4-Хлорфенил)-1-(1,2-дихлорвинил)-1H-тетразол (4б). Белые кристаллы, т. пл. 141–143°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3082 ср (CH), 3012 ср (C=C), 1600 ср (C=N), 1520 с (Ph), 1089 ср (C–N), 740 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.88 с (1H, CH), 7.55–7.59 м (2H, Ph), 7.83–7.86 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 120.9 (=CCl), 122.5 (N–C=), 122.8 (Ph), 129.5 (Ph), 129.9 (Ph), 138.9 (Ph), 153.3 (C–N). Найдено, %: C 39.15; H 1.73; N 20.46; $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_4$. Вычислено, %: C 39.23; H 1.83; N 20.34.

(E)-5-(4-Хлорфенил)-2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол (5б). Белые кристаллы, т. пл. 81–83°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3096 ср (CH), 3025 ср (C=C), 1628 ср (C=N), 1545 с (Ph), 1068 ср (C–N), 742 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.85 с (1H, CH), 7.50–7.54 м (3H, Ph), 8.16–8.19 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 119.1 (=CCl), 124.5 (Ph), 124.7 (N–C=), 128.6 (Ph), 129.4 (Ph), 137.3 (Ph), 164.6 (C–N). Найдено, %: C 39.06; H 2.11; N 20.32; $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_4$. Вычислено, %: C 39.23; H 1.83; N 20.34.

(E)-5-(4-Фторфенил)-1-(1,2-дихлорвинил)-1H-тетразол (4в) и (E)-5-(4-фторфенил)-2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол (5в). Выход смеси изомеров 87% (соотношение **4в:5в** = 1:2).

(E)-5-(4-Фторфенил)-1-(1,2-дихлорвинил)-1H-тетразол (4в). Бесцветные кристаллы, т. пл. 84–86°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3097 ср (CH), 2992 ср (C=C), 1608 с (C=N), 1540 ср (Ph), 1091 с (C–N), 1022 ср (C–F), 746 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.87 с (1H, CH), 7.27–7.31 м (2H, Ph), 7.90–7.94 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 116.8 (=C–Cl), 117.0 (N–C=), 118.7 (Ph), 122.4 (Ph), 122.9 (Ph), 130.6 (Ph), 153.3 (C–N). Найдено, %: C 41.79; H 1.80; N 21.79. $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FN}_4$. Вычислено, %: C 41.73; H 1.95; Cl 27.37; F 7.33; N 21.63.

(E)-5-(4-Фторфенил)-2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол (5в). Желтоватые кристаллы, т. пл. 52–54°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090 ср (CH), 2997 ср (C=C), 1604 с (C=N), 1541 ср (Ph), 1093 с (C–N), 1023 ср (C–F), 757 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.85 с (1H, CH), 7.22–7.27 м (2H, Ph), 8.23–8.27 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 116.4 (=CCl), 119.0 (N–C=), 122.5 (Ph), 124.6 (Ph), 129.4 (Ph), 129.5 (Ph), 163.3 (C–N). Найдено, %: C 41.61; H 1.89; N 21.45. $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FN}_4$. Вычислено, %: C 41.73; H 1.95; Cl 27.37; F 7.33; N 21.63.

(E)-5-(*n*-Толил)-1-(1,2-дихлорвинил)-1H-тетразол (4г) и (E)-5-(*n*-толил)-2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол (5г). Выход смеси изомеров 65% (соотношение 4г:5г = 1.3:1).

(E)-5-(*n*-Толил)-1-(1,2-дихлорвинил)-1H-тетразол (4г). Бесцветные кристаллы, т. пл. 84–86°C (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3077 ср (CH), 3036 ср (C=C), 2859 с (CH₃), 1612 с (C=N), 1535 с (Ph), 1090 ср (C–N), 736 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.42 с (3H, CH₃), 7.48–7.50 м (2H, Ph), 7.76–7.78 м (2H, Ph), 7.82 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.6 (CH₃), 119.2 (=CCl), 121.6 (N–C=), 124.8 (Ph), 128.3 (Ph), 130.8 (Ph), 143.6 (Ph), 154.2 (C–N). Найдено, %: C 47.15; H 3.04; N 21.85. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 47.08; H 3.16; N 21.96.

(E)-5-(*n*-Толил)-2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол (5г). Желтоватые кристаллы, т. пл. 88–91°C (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3088 ср (CH), 3056 ср (C=C), 2855 с (CH₃), 1611 с (C=N), 1565 ср (Ph), 1071 ср (C–N), 742 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.40 с (3H, CH₃), 7.41–7.44 м (2H, Ph), 7.85 с (1H, CH), 8.02–8.04 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.6 (CH₃), 122.0 (=CCl), 123.1

(N–C=), 123.3 (Ph), 127.3 (Ph), 130.5 (Ph), 142.1 (Ph), 165.4 (C–N). Найдено, %: C 46.94; H 3.25; N 22.02. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 47.08; H 3.16; N 21.96.

(E)-4-(1-(1,2-Дихлорвинил)-1H-тетразол-5-ил)-N,N-диметиланилин (4д) и (E)-4-(2-(1,2-дихлорвинил)-2H-тетразол-5-ил)-N,N-диметиланилин (5д). Выход смеси изомеров 67% (соотношение 4д:5д = 1:1.7).

(E)-4-(1-(1,2-Дихлорвинил)-1H-тетразол-5-ил)-N,N-диметиланилин (4д). Желтоватые кристаллы, т. пл. 76–78°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3092 ср (CH), 3035 ср (C=C), 2823 с (CH₃), 1611 с (C=N), 1544 с (Ph), 1295 (R₂N), 1074 ср (C–N), 744 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.10 с (6H, CH₃), 6.79–6.81 м (2H, Ph), 6.84 с (1H, CH), 7.81–7.84 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.1 (CH₃), 108.8 (Ph), 111.9 (=CCl), 121.8 (N–C=), 123.8 (Ph), 129.4 (Ph), 152.5 (Ph), 154.2 (C–N). Найдено, %: C 46.55; H 3.85; N 24.73. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_5$. Вычислено, %: C 46.50; H 3.90; N 24.65.

(E)-4-(2-(1,2-Дихлорвинил)-2H-тетразол-5-ил)-N,N-диметиланилин (5д). Желтые кристаллы, т. пл. 60–62°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr): 3088 ср (CH), 3062 ср (C=C), 2820 с (CH₃), 1607 с (C=N), 1521 с (Ph), 1275 (R₂N), 1063 ср (C–N), 750 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.09 с (6H, CH₃), 6.80 с (1H, CH), 6.87–6.89 м (2H, Ph), 8.10–8.12 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.1 (CH₃), 100.1 (Ph), 113.1 (=CCl), 118.4 (N–C=), 128.5 (Ph), 133.6 (Ph), 142.9 (Ph), 165.8 (C–N). Найдено, %: C 45.68; H 3.99; N 21.51. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_5$. Вычислено, %: C 46.50; H 3.90; N 24.65.

(E)-1-(1,2-Дихлорвинил)-5-бензил-1H-тетразол (4е) и (E)-2-(1,2-дихлорвинил)-5-бензил-1H-тетразол (5е). Выход смеси изомеров 47% (соотношение 4е:5е = 1:1.2).

(E)-1-(1,2-Дихлорвинил)-5-бензил-1H-тетразол (4е). Бесцветные кристаллы, т. пл. 56–58°C (гексан–EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3093 ср (CH), 3031 ср (C=C), 2913 ср (CH₂), 1622 ср (C=N), 1502 с (Ph), 1094 ср (C–N), 720 ср (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д.: 4.34 с (2H, CH₂), 6.71 с (1H, CH), 7.25–7.27 м (3H, Ph), 7.33–7.35 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.7 (CH₂), 121.9 (=CCl), 127.9 (N–C=), 128.9 (Ph), 129.0 (Ph), 132.6

(Ph), 142.8 (Ph), 154.6 (C–N). Найдено, %: C 47.23; H 3.30; N 21.79. $C_{10}H_8Cl_2N_4$. Вычислено, %: C 47.08; H 3.16; N 21.96.

(E)-2-(1,2-Дихлорвинил)-5-бензил-1H-тетразол (4e). Желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3086 с (CH), 3028 с (C=C), 2957 с (CH₂), 1627 с (C=N), 1496 с (Ph), 1086 с (C–N), 737 с (C–Cl). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.36 с (2H, CH₂), 6.78 с (1H, CH), 7.30–7.32 м (3H, Ph), 7.35–7.37 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 31.8 (CH₂), 118.8 (=CCl), 124.5 (N–C=), 127.2 (Ph), 128.8 (Ph), 129.3 (Ph), 135.8 (Ph), 166.0 (C–N). Найдено, %: C 47.08; H 3.06; N 21.94. $C_{10}H_8Cl_2N_4$. Вычислено, %: C 47.08; H 3.16; N 21.96.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (проект 2.1.01.01).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ostrovskii V.A., Popova V.A., Trifonov R.E. // Adv. Heterocycl. Chem. 2017. Vol. 123. P. 1. doi 10.1016/bs.aihch.2016.12.003
2. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 2. С. 159; Kizhnyayev V.N., Vereshchagina L.I. // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. N 2. P. 143. doi 10.1070/RC2003v072n02ABEN000731
3. Мызников Л.В., Ворона С.В., Артамонова Т.В., Зевацкий Ю.Э. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 4. С. 923; Myznikov L.V., Vorona S.V., Artamonova T.V., Zevatskii Yu.E. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. P. 923. doi 10.1007/s11172-016-1394-z
4. Zeng J., Cheng C., Huang B., Huang C., Chen, J. // Sens. Act. (B). 2017. Vol. 243. P. 234. doi 10.1016/j.snb.2016.11.148
5. Zeng J., Cheng C., Chang C., Huang C., Chen J. // Dyes and Pigments. 2017. Vol. 139. P. 300. doi 10.1016/j.dyepig.2016.11.047
6. Алешунин П.А., Островский В.А. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 6. С. 879; Aleshunin P.A., Ostrovskii V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 6. P. 877. doi 10.1134/S1070428012060255
7. Алешунин П.А., Есиков К.А., Долгушин Ф.М., Островский В.А. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 11. С. 1480; Aleshunin P.A., Esikov K.A., Dolgushin F.M., Ostrovskii V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2012 Vol. 48. N 11. P. 1464. doi 10.1134/S1070428012110097
8. Мызников Л.В., Мельникова Ю.В., Байчурин Р.И., Артамонова Т.В., Зевацкий Ю.Э. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 236; Myznikov L.V., Melnikova Yu.V., Baichurin R.I., Artamonova T.V., Zevatskii Yu.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 2. P. 216. doi 10.1134/S1070363218020068
9. Кабердин Р.В., Поткин В.И. // Усп. хим. 1994. Т. 63. N 8. С. 673; Kaberdin R.V., Potkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 1994. Vol. 63. N 8. P. 641. doi 10.1070/RC1994v063n08ABEN000109
10. Дмитриева У.Н., Рамш С.М., Зевацкий Ю.Э., Артамонова Т.В., Мызников Л.В. // ХГС. 2012. № 2. С. 377; Dmitrieva U.N., Ramsh S.M., Zevatskii Yu.E., Artamonova T.V., Myznikov L.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. Vol. 48. N 2. P. 355. doi 10.1134/S1070363218020068
11. Burla M.C., Caliandro R., Carrozzini B., Cascara-no G.L., Cuocci C., Giacobazzo C., Mallamo M., Mazzone A., Polidori G. // J. Appl. Cryst. 2015. Vol. 48. P. 306. doi 10.1107/S1600576715001132
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
13. Spek A.L. // Acta Crystallogr. (D). 2009. Vol. 65. P. 148. doi 10.1107/S090744490804362X

Synthesis and Some Transformations of Dichlorovinyl Derivatives of Tetrazoles

L. V. Myznikov^{a,*}, S. V. Vorona^a, A. S. Lyakhov^b, L. S. Ivashkevich^b, and Yu. E. Zevatskii^c

^a *Institute of Experimental Medicine, St. Petersburg, 197376 Russia*

^b *Department of the Belarusian State University "Research Institute of Physical and Chemical Problems",
Minsk, 220006 Belarus*

^c *St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia*

^{*}*e-mail: myznikov_lv@mail.ru*

Received July 1, 2021; revised July 1, 2021; accepted July 14, 2021

1-Substituted 1*H*-tetrazole-5-thiols and 5-substituted 1*H*-tetrazoles easily reacted with trichlorethylene to form the corresponding *S*- and *N*-dichlorovinyl derivatives, respectively. In the case of 5-substituted 1*H*-tetrazoles, the reaction led to a mixture of 1- and 2-dichlorovinyltetrazoles. 5-Substituted-2-dichlorovinyltetrazoles are characterized by low thermal stability, but easily enter into the polymerization reaction.

Keywords: 1-substituted 1*H*-tetrazole-5-thiols, 5-substituted 1*H*-tetrazoles, trichlorethylene, dichlorovinyl derivatives