## Н. Т. Походыло<sup>1</sup>, Р. Д. Савка<sup>1</sup>, М. Д. Обушак<sup>1\*</sup>

## СИНТЕЗ 3,4-ДИГИДРО-2*Н*-ТИОПИРАНОВ И ТИОПИРАНО[3,4-*c*]ХРОМЕНОНОВ С 1,2,3-ТРИАЗОЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ ДОМИНО-РЕАКЦИЕЙ ТИОНИРОВАНИЕ – ГЕТЕРО-ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА

Разработана домино-реакция тионирование – гетеро-Дильса–Альдера с использованием α,β-ненасыщенных кетонов с 1,2,3-триазольными заместителями – 3-[2-(аллилокси)фенил]-1-(5-метил-1-арил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)проп-2-ен-1-онов, в результате которой образуются 3,4-дигидро-2*H*-тиопираны и тиопирано[3,4-*c*]хроменоны. Изучены варианты внутри- и межмолекулярного циклоприсоединения, а также стерео- и региоселективность таких реакций.

Ключевые слова: тиопиран, тиопирано[3,4-*c*]хромен, 1,2,3-триазол, доминореакция, реакция гетеро-Дильса–Альдера, тионирование.

Свойства тиопиранов и их конденсированных производных, а также методы получения этих соединений привлекают все большее внимание исследователей [1–4]. Хорошо изучены 3,4-дигидро-2*H*-тиопираны и тиопирано[3,4-*c*]хроменоны, что связано с удобным методом их синтеза доминореакцией Кневенагеля – гетеро-Дильса–Альдера [5–7]. Этот способ конструирования гетероциклических систем с тиопирановым циклом оказался довольно продуктивным и реализован в различных вариантах [8–13]. Другой способ изучен в меньшей степени и заключается в построении гетеродиенового фрагмента C=C-C=S для циклоприсоединения тионированием непредельных кетонов реагентом Лавессона [14–17] или амидов сульфидом фосфора в пиридине [18]. Влияние электронодефицитных гетероциклов на протекание таких реакций не исследовано.

В настоящей работе мы изучили возможность применения в описанной схеме 1-арил-4-ацетил-5-метил-1,2,3-триазолов, полученных взаимодействием арилазидов с ацетилацетоном [19]. Разработанная нами методика делает подобные замещённые триазолы доступными для использования их в качестве реагентов. Взаимодействием ацетилтриазолов 1а-с с альдегидами 2а-с с высокими выходами получены α,β-ненасыщенные кетоны За-е. Изучая эти халконы в реакции гетеро-Дильса-Альдера, мы установили, что гетеродиеновая система С=С-С=О малоактивна и циклоприсоединения с акрилатами не происходит, однако в присутствии сульфида фосфора на примере взаимодействия кетона За с метилакрилатом (4) удалось осуществить межмолекулярный вариант домино-реакции тионирование – гетеро-Дильса-Альдера. В результате образовалась смесь региоизомеров 5а и 5b, в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н которой имеется двойной набор сигналов. По данным хромато-массспектрометрии, соотношение региоизомеров 5a:5b составляет 5.1Осуществить такую реакцию региоселективно не удалось. Применение же халконов 3b-е, содержащих в одной молекуле диеновый и диенофильный фрагменты, позволило бы избежать образования региоизомеров в случае успешной реализации внутримолекулярного (2+4)-циклоприсоединения.

Оказалось, что при кипячении соединений **3b**-**d** в толуоле циклоприсоединения не происходит, и соединения **6** синтезировать не удалось. В этом случае мы применили тионирование кетогруппы с целью получения диеновой системы C=C-C=S. Замена атома кислорода атомом серы способствует росту энергии ВЗМО и уменьшению энергии НВМО молекулы диена, т. е. снижению энергетического барьера между граничными орбиталями и повышению реакционной способности гетеродиенового фрагмента в процессах (2+4)-циклоприсоединения. Найдено, что при нагревании кетонов **3b-d** с сульфидом фосфора(V) в диоксане происходит тионирование с последующей реакцией гетеро-Дильса–Альдера, в результате чего образуются соединения **7а-с**, содержащие малоизученную гетероциклическую систему дигидро-4*H*,5*H*-тиопирано[3,4-*c*]хромена.



**1**, **7 a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2 a** R = H, **b** R = OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, **c** R = OCH<sub>2</sub>C≡CH; **3 a** Ar = Ph, R = H, **b** Ar = Ph, R = OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, **c** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, **d** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, **e** Ar = Ph, R = OCH<sub>2</sub>C≡CH

Домино-реакция такого типа реализована нами впервые. Разработанная методика позволяет получать хроматографически чистые продукты. Следует отметить, что соединение **3e**, содержащее пропаргильный фрагмент вместо аллильного, в таких условиях в реакцию циклоприсоединения не вступает, происходит лишь осмоление реакционной смеси.

В масс-спектре соединения 7а наблюдается пик молекулярного иона  $(m/z \ 361)$  с низкой интенсивностью, высокоинтенсивный сигнал фрагментного иона  $[M-N_2]^{+\cdot}$  ( $m/z \ 333$ ), а также характерные пики с  $m/z \ 318$ , 174 и 131, которые образовались в результате фрагментации дочернего иона  $[M-N_2]^{+\cdot}$ .



На наличие атома серы в молекуле соединения 7а указывают интенсивные сигналы с *m/z* 32 и 44.

Отметим, что (2+4)-циклоприсоединение проходило стереоселективно с *транс*-сочленением пиранового и тиопиранового циклов, о чём свидетельствует один набор сигналов и высокое значение константы спин-спинового взаимодействия протонов в узлах циклов ( ${}^{3}J \approx 11$  Гц). Такой стереохимический результат можно объяснить, рассмотрев геометрию переходных состояний **A** и **B**, которые ведут к образованию *транс-* или *цис-* продуктов. В переходном состоянии **B** узловые атомы водорода пространственно сближены, что должно повышать его энергию. Предпочтительным является переходное состояние **A**, в котором узловые атомы водорода находятся по разные стороны условной плоскости сочленения циклов.



Het = 1-арил-5-метил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил

Таким образом, разработана домино-реакция тионирование – гетеро-Дильса–Альдера α,β-ненасыщенных кетонов 1,2,3-триазольного ряда, что позволило получить новые производные 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана и тиопирано[3,4-*c*]хроменона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н соединений **7b**, с зарегистрированы на приборе Bruker Avance 500 (500 МГц), остальных соединений – на приборе Varian Unity +400 (400 МГц). Спектры ЯМР <sup>13</sup>С зарегистрированы на приборе Bruker Avance 500 (500 МГц). Растворитель для всех спектров ЯМР – ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Масспектры записаны на хромато-масс-спектрометре Agilent 1100 LC/MSD, химическая ионизация при атмосферном давлении. Для соединения **7a** на спектрометре Finnigan МАТ INKOS-50 также записан масс-спектр с ионизацией ЭУ (70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на приборе Boetius. Исходные кетоны **1a–с** получены по методике [19]. Синтез халконов 3а-е (общая методика). К 4 мл 10% раствора NaOH, охлаждённого до 0 °C, добавляют 7.5 ммоль кетона 1а-с, растворённого в минимальном количестве EtOH. К реакционной смеси добавляют по каплям 7.5 ммоль альдегида 2а-с и оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси EtOH–ДМФА.

(2*E*)-1-(5-Метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (3а). Выход 88%. Белые кристаллы. Т. пл. 154–155 °С (т. пл. 123–125 °С [20]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.60 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.47–7.50 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.65–7.69 (5H, м, H NPh); 7.82–7.85 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.87 (1H, д, *J* = 16.1) и 8.04 (1H, д, *J* = 16.1, COCH=CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 10.4 (CH<sub>3</sub>); 123.4 (CH=); 125.7 (C-2,6 Ph); 126.0 (C-2,6 NPh); 130.2 (C-3,5 NPh); 130.3 (C-3,5 Ph); 130.6 (C-4 Ph); 130.7 (C-4 PhN); 131.3 (C-5); 135.3 (C-1 Ph); 135.6 (C-1 PhN); 139.5 (CH=); 143.6 (C-4); 183.9 (CO). Массспектр, *m/z*: 290 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 74.64; Н 5.06; N 14.30. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 74.72; Н 5.23; N 14.52.

(2*E*)-3-[2-(Аллилокси)фенил]-1-(5-метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)проп-2-ен-1-он (3b). Выход 87%. Белые кристаллы. Т. пл. 106–107 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.65 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.72 (2H, д, *J* = 4.9, OCH<sub>2</sub>); 5.35 (1H, д, *J* = 10.4) и 5.53 (1H, д, *J* = 17.2, =CH<sub>2</sub>); 6.09–6.21 (1H, м, C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>); 7.03 (1H, т, *J* = 7.6, H-5 Ar); 7.06 (1H, д, *J* = 8.0, H-6 Ar); 7.39 (1H, т, *J* = 7.8, H-4 Ar); 7.59–7.66 (5H, м, H Ph); 7.80 (1H, д, *J* = 7.4, H-3 Ar); 8.05 (1H, д, *J* = 16.2) и 8.17 (1H, д, *J* = 16.2, COCH=CH). Масс-спектр, *m/z*: 346 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 73.17; Н 5.40; N 12.07. С<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 73.03; Н 5.54; N 12.17.

(2*E*)-3-[2-(Аллилокси)фенил]-1-[5-метил-1-(4-метилфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (3с). Выход 85%. Т. пл. 102–103 °С. Белые кристаллы. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.44 (3H, с, ArC<u>H</u><sub>3</sub>); 2.59 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 4.74 (2H, д, *J* = 4.7, OCH<sub>2</sub>); 5.35 (1H, д, *J* = 10.4) и 5.52 (1H, д, *J* = 16.8, =CH<sub>2</sub>); 6.15 (1H, д. д. д, *J* = 4.7, *J* = 10.4, *J* = 16.8, C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>); 7.07 (1H, т, *J* = 7.4, H-5 Ar); 7.16 (1H, д, *J* = 8.4, H-6 Ar); 7.42–7.50 (3H, м, H-4 Ar, H-3,5 NAr); 7.55 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 NAr); 7.85 (1H, д, *J* = 7.5, H-3 Ar); 8.10 (1H, д, *J* = 16.2) и 8.18 (1H, д, *J* = 16.2, COCH=CH). Спектр ЯМР<sup>13</sup>С, δ, м. д.: 10.4 (CH<sub>3</sub>); 21.3 (CH<sub>3</sub>); 69.3 (OCH<sub>2</sub>); 113.6 (C-6 Ar); 118.1 (=CH<sub>2</sub>); 121.6 (C-4 Ar); 123.6 (C-2 Ar); 123.7 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>); 125.7 (C-2,6 NAr); 129.4 (C-3 Ar); 130.6 (C-3,5 NAr); 132.7 (C-1 NAr); 133.1 (C-5); 133.8 (CH=); 138.4 (CH=); 139.3 (C-5 Ar); 140.5 (C-4 NAr); 143.6 (C-4); 157.9 (C-1 Ar); 184.2 (CO). Масс-спектр, *m/z*: 360 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 73.60; H 5.71; N 11.54. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69.

(2*E*)-3-[2-(Аллилокси)фенил]-1-[5-метил-1-(4-хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]проп-2-ен-1-он (3d). Выход 89%. Белые кристаллы. Т. пл. 108–109 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.60 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.73 (2H, д, *J* = 5.0, OCH<sub>2</sub>); 5.34 (1H, д. д, *J* = 1.4, *J* = 10.6) и 5.51 (1H, д. д, *J* = 1.4, *J* = 17.3, =CH<sub>2</sub>); 6.09–6.19 (1H, м, C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>); 7.06 (1H, т, *J* = 7.5, H-5 Ar); 7.15 (1H, д, *J* = 8.4, H-6 Ar); 7.46 (1H, т, *J* = 7.8, H-4 Ar); 7.70 (2H, д, *J* = 8.9, H-2,6 NAr); 7.75 (2H, д, *J* = 8.9, H-3,5 NAr); 7.84 (1H, д, *J* = 7.7, H-3 Ar); 8.08 (1H, д, *J* = 16.1) и 8.16 (1H, д, *J* = 16.1, COCH=CH). Масс-спектр (для изотопа <sup>35</sup>Cl), *m/z*: 378 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 66.58; H 4.64; N 11.19. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 66.40; H 4.78; N 11.06.

(2*E*)-1-(5-Метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)-3-[2-(проп-2-ин-1-илокси)фенил]проп-2-ен-1-он (3е). Выход 82%. Белые кристаллы. Т. пл. 137–138 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.61 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.65 (1H, т, *J* = 2.2, ≡CH); 4.99 (2H, д, *J* = 2.2, OCH<sub>2</sub>); 7.11 (1H, т, *J* = 7.5, H-5 Ar); 7.22 (1H, д, *J* = 8.4, H-6 Ar); 7.49 (1H, т, *J* = 8.5, H-4 Ar); 7.65–7.70 (5H, м, H Ph); 7.88 (1H, д, *J* = 7.6, H-3 Ar); 8.05 (1H, д, *J* = 16.1) и 8.12 (1H, д, *J* = 16.1, COCH=CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 10.4 (CH<sub>3</sub>); 56.7 (OCH<sub>2</sub>); 79.1 (≡CH); 79.4 (<u>C</u>≡CH); 114.0 (C-6 Ar); 122.2 (C-4 Ar); 123.8 (CH=); 123.9 (C-2 Ar); 126.0 (C-2,6 Ph); 129.1 (C-3 Ar); 130.2 (C-3,5 Ph); 130.6 (C-4 Ph); 132.6 (C-5); 135.6 (C-1 Ph); 138.0 (CH=); 139.4 (C-5 Ar); 143.7 (C-4); 156.9 (C-1 Ar); 184.1 (CO). Масс-спектр, *m/z*: 344 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 73.20; H 5.18; N 12.08. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 73.45; H 4.99; N 12.24. Синтез 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов 5а,b и тиопирано[3,4-c]хроменонов 7а–с (общая методика). При нагревании растворяют 5.0 ммоль халкона 3а–d в 10 мл абс. диоксана и к раствору добавляют 0.6 г (1.3 ммоль)  $P_4S_{10}$ . В случае халкона 3а к реакционной смеси добавляют также 0.45 мл (5.0 ммоль) метилакрилата. Реакционную смесь кипятят в течение 3 сут в колбе с хлоркальциевой трубкой, затем охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через слой  $Al_2O_3$ . Фильтрат выливают на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из водного EtOH. Если продукт образуется в виде вязкой жидкости, его экстрагируют горячим гексаном, затем экстракт упаривают в вакууме при комнатной температуре.

Метил-6-(5-метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)-4-фенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-3-карбоксилат (5а) и метил-6-(5-метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)-4-фенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2-карбоксилат (5b) выделены с общим выходом 52% (соотношение изомеров 5a:5b  $\approx$  5:1). Белый порошок. Т. пл. 137–138 °C (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения 5a,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.38 (3H, с, 5'-CH<sub>3</sub>); 3.03 (2H, д, *J* = 6.5, 2-CH<sub>2</sub>); 3.20–3.24 (1H, м, 3-CH); 3.56 (3H, с, COOCH<sub>3</sub>); 4.23 (1H, т, *J* = 5.8, 4-CH); 6.24 (1H, д, *J* = 6.2, H-5); 7.18 (2H, д, *J* = 6.2, H-2,6 Ph); 7.27 (1H, т, *J* = 6.1, H-4 Ph); 7.74–7.59 (7H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения 5b,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.34 (3H, с, 5'-CH<sub>3</sub>); 2.75 (2H, д. д, *J* = 5.2, *J* = 10.7, 3-CH<sub>2</sub>); 3.17 (1H, д, *J* = 5.2, 2-CH); 3.76 (3H, с, COOCH<sub>3</sub>); 4.06 (1H, д. д, *J* = 3.9, *J* = 10.7, 4-CH); 6.09 (1H, д, *J* = 3.9, H-5); 7.18 (2H, д, *J* = 6.2, H Ph); 7.25–7.39 (1H, м, H Ph); 7.59–7.74 (7H, м, H Ph). Масс-спектр, *m/z*: 392 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 67.21; H 5.18; N 10.60. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 67.50; H 5.41; N 10.73.

**4-(4а,10b-Дигидро-4***H***,5***H***-тиопирано[3,4-с]хромен-2-ил)-5-метил-1-фенил-1***H***-<b>1,2,3-триазол (7а)**. Выход 69%. Белый порошок. Т. пл. 158–159 °С (ЕtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.17–2.29 (1H, м, 4а-CH); 2.39 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.02 (1H, т, *J* = 11.7) и 3.08 (1H, д. д. *J* = 3.4, *J* = 11.7, 4-CH<sub>2</sub>); 3.70 (1H, д, *J* = 10.9, H-10b); 3.92 (1H, т, *J* = 10.8) и 4.44 (1H, д. д, *J* = 3.4, *J* = 10.8, 5-CH<sub>2</sub>); 6.54 (1H, с, H-1); 6.82 (1H, д, *J* = 7.8, H-7); 6.94 (1H, т, *J* = 7.4, H-9); 7.14 (1H, т, *J* = 7.6, H-8); 7.45 (1H, д, *J* = 7.7, H-10); 7.55–7.69 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 10.4 (CH<sub>3</sub>); 28.0 (C-4); 34.0 (C-10b); 37.3 (C-4a); 69.7 (C-5); 117.0 (C-7); 121.0 (C-8); 122.2 (C-9); 123.9 (C-10a); 125.5 (C-2); 125.7 (C-2,6 Ph); 126.6 (C-1); 128.1 (C-10); 130.1 (C-3,5 Ph); 130.2 (C-4 Ph); 131.2 (C-5 триазол); 136.4 (C-1 Ph); 143.3 (C-4 триазол); 154.4 (C-6a). Масс-спектр (XH), *m/z*: 362 [M+H]<sup>+</sup>. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*<sub>0TH</sub>, %): 361 [M]<sup>+</sup> (16), 333 [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (66), 318 (10), 174 (13), 131 (23). Найдено, %: C 69.91; H 5.11; N 11.58. C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: C 69.78; H 5.30; N 11.62.

**4-(4а,10b-Дигидро-4H,5H-тиопирано[3,4-с]хромен-2-ил)-5-метил-1-(4-метилфенил)-1H-1,2,3-триазол (7b)**. Выход 61%. Белый порошок. Т. пл. 165–166 °С (ЕtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.07–2.20 (1H, м, 4а-CH); 2.38 (3H, с, 5'-CH<sub>3</sub>); 2.43 (3H, с, ArC<u>H<sub>3</sub></u>); 2.97–3.13 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 3.70 (1H, д, *J* = 11.1, 10b-CH); 3.92 (1H, т, *J* = 10.6) и 4.45 (1H, д. д, *J* = 1.7, *J* = 10.6, 5-CH<sub>2</sub>); 6.54 (1H, с, H-1); 6.83 (1H, д, *J* = 7.5, H-7); 6.94 (1H, т, *J* = 7.3, H-9); 7.15 (1H, т, *J* = 7.6, H-8); 7.42–7.46 (3H, м, H-10, H-2,6 Ar); 7.49 (2H, д, *J* = 7.2, H-3,5 Ar). Масс-спектр, *m/z*: 376 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.20; H 5.89, N 11.01. С<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 70.37; H 5.64, N 11.19.

**4-(4а,10b-Дигидро-4***H***,5***H***-тиопирано[3,4-***с***]хромен-2-ил)-5-метил-1-(4-хлорфенил)-1***H***-1,2,3-триазол (7с). Выход 64%. Белый порошок. Т. пл. 184–185 °С (ЕtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, \delta, м. д. (***J***, \Gammaц): 2.10–2.20 (1H, м, 4a-CH); 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.03 (1H, т,** *J* **= 11.8) и 3.09 (1H, д. д,** *J* **= 3.0,** *J* **= 11.8, 4-CH<sub>2</sub>); 3.71 (1H, д,** *J* **= 10.9, 10b-CH); 3.93 (1H, т,** *J* **= 10.8) и 4.45 (1H, д. д,** *J* **= 3.1,** *J* **= 10.8, 5-CH<sub>2</sub>); 6.54 (1H, с, H-1); 6.83 (1H, д. д,** *J* **= 0.9,** *J* **= 7.8, H-7); 6.95 (1H, т,** *J* **= 7.7, H-9); 7.15 (1H, т,** *J* **= 7.8, H-8); 7.45 (1H, д.** *J* **= 7.7, H-10); 7.67 (2H, д,** *J* **= 8.8, H-2,6 Ar); 7.72 (2H, д,** *J* **= 8.8, H-3,5 Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, \delta, м. д.: 10.4 (CH<sub>3</sub>); 27.9 (C-4); 33.9 (C-10b); 37.2 (C-4a); 69.6 (C-5); 117.0 (C-7); 121.0 (C-8); 122.3 (C-9); 123.9 (C-10a); 125.4 (C-2); 126.5 (C-1); 127.5**  (C-2,6 Ar); 128.1 (C-10); 130.2 (C-3,5 Ar); 131.4 (C-5 триазол); 134.8 (C-4 Ar); 135.2 (C-1 Ar); 143.4 (C-4 триазол); 154.4 (C-6а). Масс-спектр (для изотопа <sup>35</sup>Cl), *m/z*: 397 [М+Н]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 63.88; H 4.45; N 10.49. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: C 63.71; H 4.58; N 10.61.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект Ф53.3/013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- J. D. Hepworth, B. M. Heron, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2008, vol. 7, p. 727.
- 2. Л. И. Маркова, В. Г. Харченко, *ХГС*, 613 (1994). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 537 (1994).]
- 3. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ХГС*, 1099 (1996). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **32**, 947 (1996).]
- 4. Л. В. Тимохина, О. В. Сокольникова, Л. В. Каницкая, Д.-С. Д. Торяшинова, М. Г. Воронков, *XIC*, 1697 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 1430 (2005).]
- 5. L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, p. 297.
- 6. L. F. Tietze, N. Rackelmann, Pure Appl. Chem., 76, 1967 (2004).
- 7. L. F. Tietze, Chem. Rev., 96, 115 (1996).
- F. M. Moghaddam, M. Kiamehr, S. Taheri, Z. Mirjafary, *Helv. Chim. Acta*, 93, 964 (2010).
- 9. K. C. Majumdar, A. Taher, K. Ray, Tetrahedron Lett., 50, 3889 (2009).
- V. S. Matiychuk, R. B. Lesyk, M. D. Obushak, A. Gzella, D. V. Atamanyuk, Y. V. Ostapiuk, A. P. Kryshchyshyn, *Tetrahedron Lett.*, 49, 4648 (2008).
- 11. A. O. Bryhas, Y. I. Horak, Y. V. Ostapiuk, M. D. Obushak, V. S. Matiychuk, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 2324 (2011).
- 12. E. Ceulemans, M. Voets, S. Emmers, K. Uytterhoeven, L. V. Meervelt, W. Dehaen, *Tetrahedron*, **58**, 531 (2002).
- 13. E. Ceulemans, M. Voets, S. Emmers, W. Dehaen, Synlett, 1155 (1997).
- T. Saito, H. Furuie, Y. Ishigo-oka, I. Watanabe, K. Kobayashi, *Heterocycles*, 53, 1685 (2000).
- 15. T. Saito, H. Kimura, K. Sakamaki, T. Karakasa, S. Moriyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 811 (1996).
- 16. T. Saito, M. Nagashima, T. Karakasa, S. Motoki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 411 (1992).
- 17. T. Saito, M. Nagashima, T. Karakasa, S. Motoki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1665 (1990).
- 18. I. T. Barnish, C. W. G. Fishwick, D. R. Hill, Tetrahedron Lett., 32, 405 (1991).
- 19. Н. Т. Походыло, Р. Д. Савка, В. С. Матийчук, Н. Д. Обушак, *Журн. общ. химии*, **79**, 320 (2009). [*Russ. J. Gen. Chem.*, **79**, 309 (2009).]
- H.-S. Dong, H.-C. Wang, Z.-L. Gao, R.-S. Li, F.-H. Cui, J. Heterocycl. Chem., 47, 389 (2010).

<sup>1</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов 79005, Украина e-mail: obushak@in.lviv.ua Поступило 29.12.2013 После доработки 6.03.2014