

Р. Н. Усенко, М. В. Сливка*, В. Г. Лендел

**ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ
4,5-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 3-АЛЛИЛТИО-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ
ПРИ ДЕЙСТВИИ ГАЛОГЕНОВ**

Изучена региоселективность электрофильной гетероциклизации 4,5-дизамещённых 3-аллилтио-4Н-1,2,4-триазолов при действии брома и иода. Исследованы факторы, влияющие на региоселективность галогенирования: природа электрофильного реагента, присутствие перхлората лития. Разработан метод получения солей 5,6-дигидро-3Н-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия, структура которых подтверждена спектральными методами и химическими превращениями.

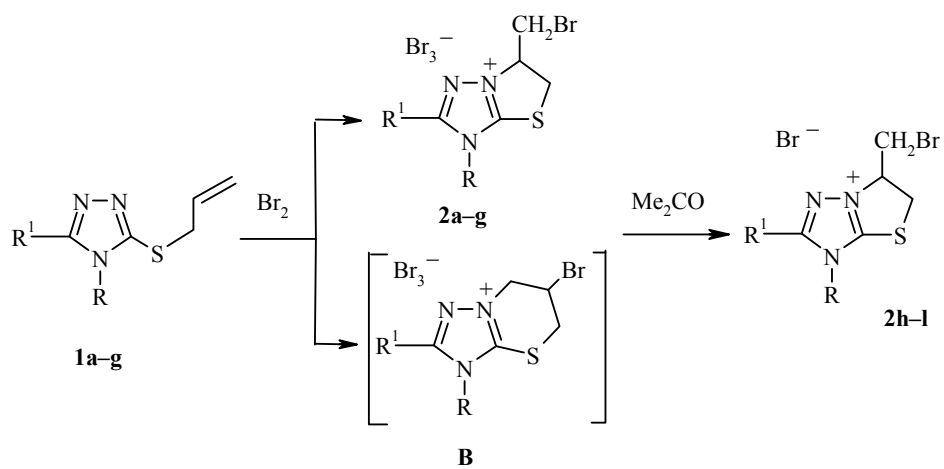
Ключевые слова: 3-аллилтио-1,2,4-триазол, бром, иод, соли 5,6-дигидро-3Н-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия, гетероциклизация, региоселективность.

Производные [1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазола проявляют широкий спектр биологической активности: противосудорожное [1], антимикробное [2] и противотуберкулёзное [3] действие; они использованы как пестициды в сельском хозяйстве [4], также известно применение функциональных тиопроизводных 1,2,4-триазола в аналитической химии в качестве органических лигандов при фотометрическом определении тяжелых металлов [5, 6].

Исследование методов селективного аннелирования гетероциклического ядра к триазольному циклу раскрывает новые перспективы и возможности использования производных класса триазола. В настоящей работе описано взаимодействие галогенов с 4,5-дизамещёнными 3-аллилтио-1,2,4-триазолами **1** с целью получения солей 5,6-дигидро-3Н-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (схема 1). В литературе описаны реакции электрофильной гетероциклизации 4-алкенилзамещённых 1,2,4-триазол-3-тионов [7–10] и их алкильных тиоэфиров [11], которые приводили к образованию производных 5,6-дигидро-3Н-[1,3]тиазоло[3,2-*c*][1,2,4]триазола или к соответствующим сульфониевым солям. Также описано иодирование 4-незамещённых 3-аллилтио-1,2,4-триазолов с образованием смеси продуктов циклизации [12].

В работах [13, 14] описана возможность образования трёх изомерных структур **A**, **B**, **C** при циклизации аллилового фрагмента на гетероатом, что, вероятнее всего, обусловлено низкой поляризацией кратной связи в аллильном фрагменте вследствие слабого (+I)-эффекта азолилтиольного заместителя (схема 2). Этот факт, в свою очередь, обуславливает высокую вероятность реализации разных путей галогенирования исходного сульфида **1** с образованием структур **A**, **B**, **C** по механизму электрофильной гетероциклизации [15].

Схема 1



1,2a-f,h-k R = Ph, g,l R = Me; a,g,h,l R¹ = Ph,
 b,j R¹ = 4-O₂NC₆H₄, e R¹ = 3-ClC₆H₄, f R¹ = Bn,

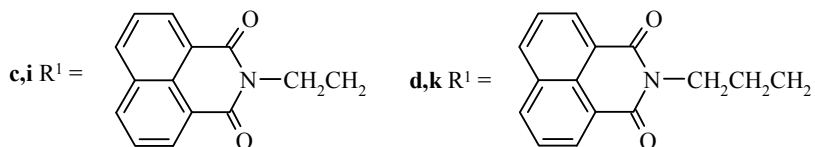
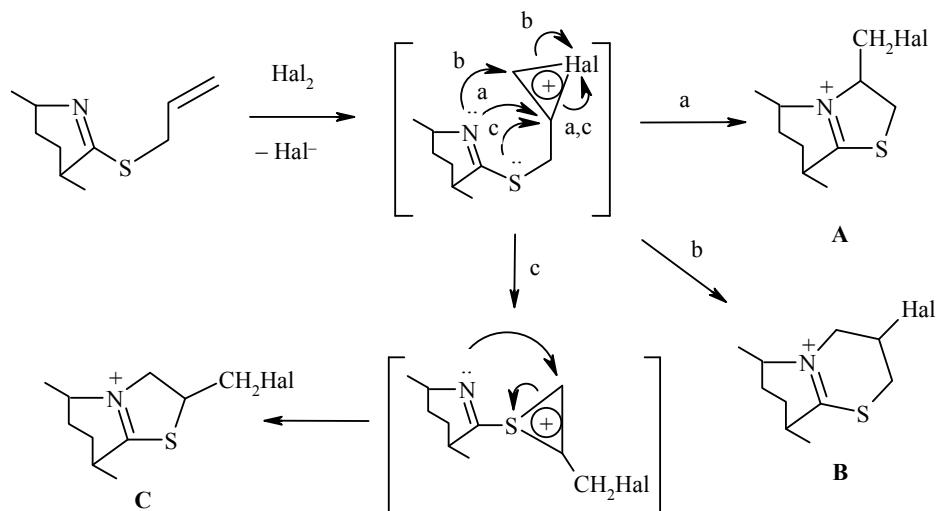


Схема 2



Реакцию сульфидов **1** с двукратным количеством брома и иода проводили в ледяной уксусной кислоте при 15 °С (схема 1). Образующийся осадок, согласно данным ТСХ представляет собой смесь двух продуктов. Анализ спектров ЯМР ¹Н смеси продуктов бромирования сульфидов **1a–g** указывает на образование смеси двух изомеров в мольном соотношении 4:1. Высокая региоселективность циклизации позволяет выделить доминирующий изомер дробной кристаллизацией из системы уксусная кислота–ДМФА, 5:1; минорный продукт выделить не удалось. Спектральные данные указывают, что доминирующей при бромировании соединений **1a–g** является структура **A**, то есть, соли **2a–g**.

Следует отметить, что природа заместителя в пятом положении триазольного ядра существенно не влияет на региоселективность бромирования тиоэфира **1**.

Установлено, что при обработке трибромидов **2a–d,g** желтого цвета ацетоном при комнатной температуре последние образуют соответствующие монобромиды **2h–l** белого цвета, которые имеют сходные спектры ЯМР ¹Н (таблица).

При анализе спектра ЯМР ¹Н сырого продукта иодирования сульфида **1a** также установлено образование смеси двух региоизомеров в мольном соотношении 3:1 (схема 3), из которой выделена соль **2m**. То есть, доминирующей при иодировании является структура **A**, а минорным продуктом – изомер **C** (в спектре ЯМР ¹Н реакционной смеси отсутствует характерный [14] для структуры **B** мультиплет >СН–I в области 4.3 м. д.). Следует отметить, что в результате проведения иодирования в присутствии эквимольного количества перхлората лития (влияние на региоселективность электрофильного присоединения к двойной связи описано в работе [16]), доминирующей оказалась структура **C**, а минорным продуктом является изомер **A**, который выделить не удалось; причем соль **3a** была получена в виде перхлората (схема 3). Изменение региоселективности циклизации при иодировании сульфида **1a** в присутствии перхлората лития, вероятней всего, связано с возрастанием устойчивости промежуточного иодониевого комплекса [12], который может перегруппировываться в катион сульфония с образованием структуры **C**.

Действием иодида калия в ацетоне или ДМФА трииодиды **2m,o** были превращены в соответствующие моноиодиды **2p,r**.

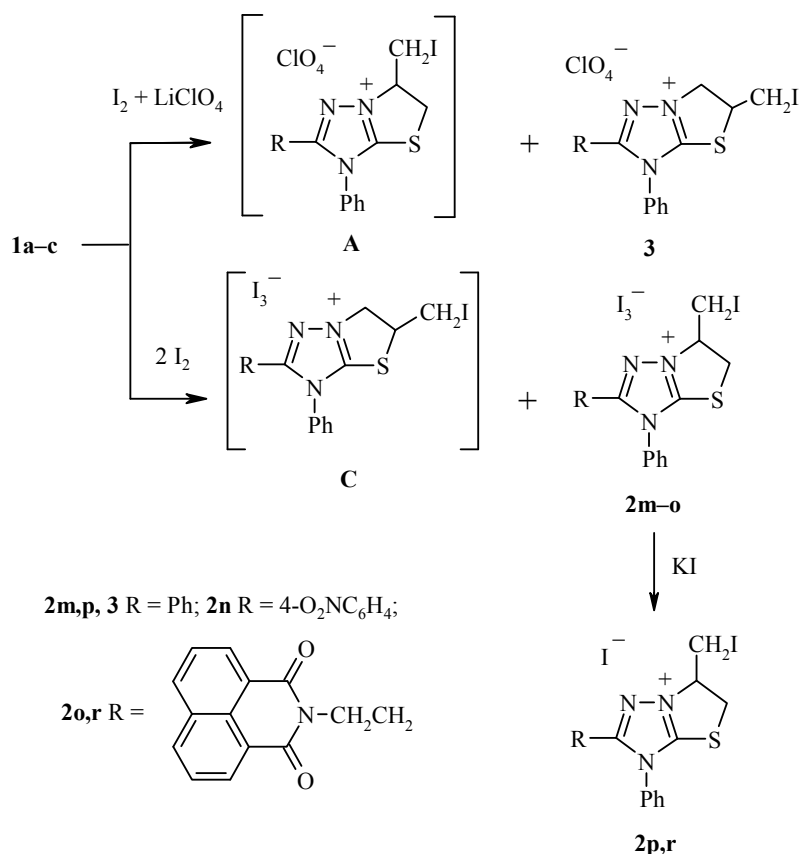
Подтверждением образования тиазолинотриазольной структуры органического катиона также могут служить сигналы углерода экзотрициклической иодметильной группы при 11.5 м. д. (соли **2m** и **3**) в спектрах ЯМР ¹³С продуктов иодирования сульфида **1a**.

Таким образом, нами показано, что галогенирование 4,5-дизамещенных 3-аллилтио-1,2,4-триазолов **1** в уксусной кислоте при 15 °С региоселективно приводит к образованию солей тиазолиниевой структуры **2**. Также показано, что проведение иодирования сульфида **1a** в присутствии перхлората лития приводит к образованию структурного изомера **3**.

Были также исследованы некоторые химические свойства солей **2a,h,m**, а именно их взаимодействие с *O*- или *N*-нуклеофилами. Показано, что при взаимодействии солей **2a,h,m** с нуклеофилами, после обработки реакционной смеси водой происходит расщепление тиазолинового кольца с образованием *N*-винильного дисульфида **4** (схема 4).

Сначала реализуется атака нуклеофила на узловый атом углерода, которая приводит к неустойчивому псевдооснованию, превращающемуся с раскрытием тиазолинового цикла в сульфид (в случае *N*-нуклеофилов – через стадию гидролиза); окисление последнего в дисульфид, вероятно, происходит под действием кислорода воздуха. Раскрытие тиазолинового цикла вследствие действия нуклеофила, как основания, сопровождается элиминированием галогеноводорода.

Схема 3

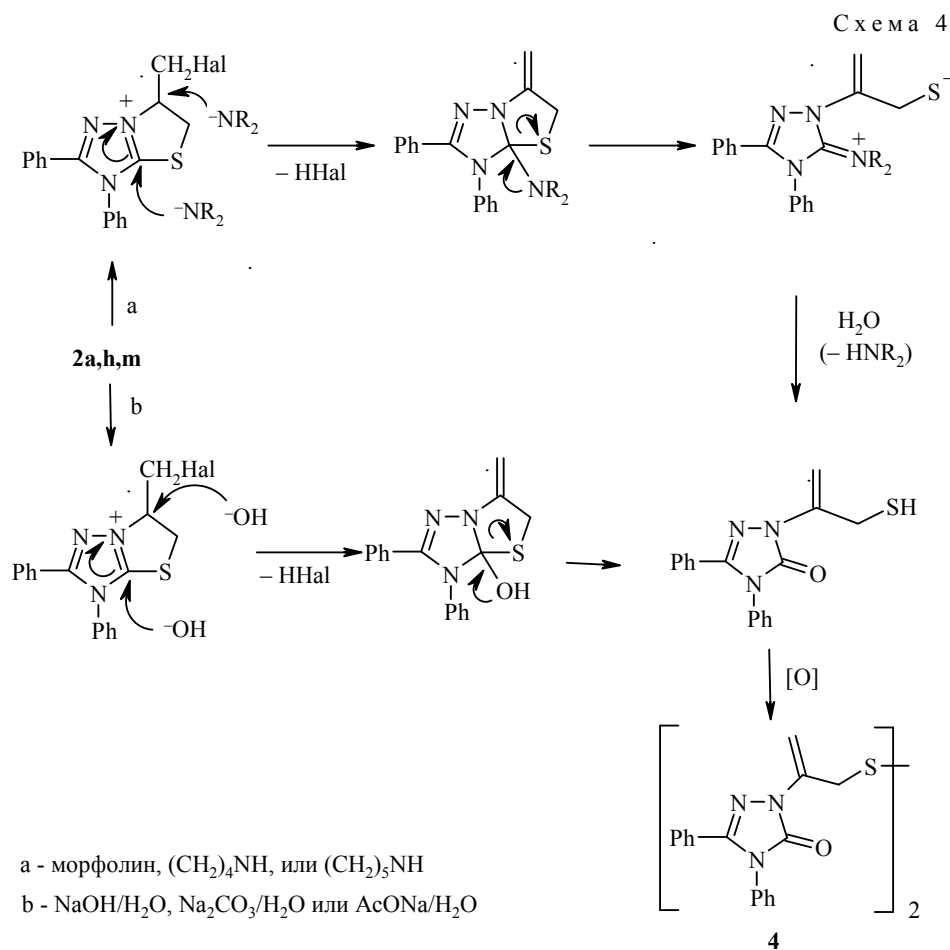


Образование во всех случаях при нуклеофильном расщеплении продукта элиминирования **4** (в спектре ЯМР ^1H обнаружены синглеты метиленовых протонов при 4.24 м. д., *транс*-метиленового протона при 5.59 м. д. и *цис*-метиленового протона при 6.02 м. д.) также подтверждает правильность структуры солей **2**, приписанной нами основному продукту галогетероциклизации аллильных сульфидов **1**.

Данные спектров ЯМР ¹H соединений 2а-г

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)			
	R, R ¹	CH (1H, м)	CH ₂	CH ₂ Hal
1	2	3	4	5
2a	7.66–7.89 (10H, м, H Ph)	5.44	4.88 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.7); 5.15 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4)	3.86–3.93 (1H, м); 4.12 (1H, два д. д., J = 2.1, J = 11.7)
2b	7.51–7.72 (7H, м, H Ph + C ₆ H ₄ NO ₂); 8.32 (2H, д., J = 9.3, C ₆ H ₄ NO ₂)	5.41	4.92 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4); 5.13 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4)	3.85–3.91 (1H, м); 4.07 (1H, д. д., J = 2.1, J = 11.7)
2c	3.11 (2H, м, CH ₂); 4.29 (2H, м, CH ₂); 7.74–8.50 (11H, м, H Ar)	5.37	4.62 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4); 4.96 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4)	3.82 (1H, м); 4.07 (1H, м)
2d	2.10 (2H, м, CH ₂); 2.79 (2H, т., J = 6.9, CH ₂); 4.05–4.24 (2H, м, CH ₂); 7.54–8.52 (11H, м, H Ar)	5.31	4.57 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.1); 4.89 (1H, два д. д., J = 3.0, J = 14.1)	3.82 (1H, м); 4.03–4.24 (1H, м)
2e	7.28–7.89 (9H, м, H Ar)	5.41	4.88 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4); 5.11 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4)	3.84–3.95 (1H, м); 4.01–4.11 (1H, м)
2f	4.14 (2H, с, CH ₂); 7.08–7.72 (10H, м, H Ph).	5.37	4.74 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.1); 5.02 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.1)	3.71–3.84 (1H, м); 3.96–4.27 (1H, м)
2g	3.76 (3H, с, CH ₃); 7.70–7.84 (5H, м, H Ph)	5.40	4.77 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.7); 5.01 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4)	3.93 (1H, д. д., J = 2.4, J = 11.7); 4.02 (1H, д. д., J = 2.1, J = 11.7)
2h	7.46–7.89 (10H, м, H Ar)	5.44	4.87 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4); 5.16 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4)	3.88–4.24 (2H, м)
2i	3.11 (2H, м, CH ₂); 4.29 (2H, м, CH ₂); 7.74–8.50 (11H, м, H Ar)	5.37	4.62 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4); 4.96 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4)	3.82 (1H, м); 4.07 (1H, м)
2j	7.51–7.72 (5H, 2H, м, Ar, C ₆ H ₄ NO ₂); 8.32 (2H, д., J = 9.3, C ₆ H ₄ NO ₂)	5.41	4.92 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4); 5.13 (1H, д. д., J = 3.3, J = 14.4)	3.85–3.91 (1H, м); 4.07 (1H, д. д., J = 2.1, J = 11.7)
2k	2.10 (2H, м, CH ₂); 2.79 (2H, т., J = 6.9, CH ₂); 4.05–4.24 (2H, м, CH ₂); 7.54–8.52 (11H, м, H Ar)	5.31	4.57 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.1); 4.89 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.1)	3.82 (1H, м); 4.03–4.24 (1H, м)
2l	3.75 (3H, с, CH ₃); 7.70–7.84 (5H, м, H Ph)	5.40	4.77 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4); 5.02 (1H, д. д., J = 3.0, J = 14.4)	3.93 (1H, д. д., J = 2.1, J = 11.7); 5.02 (1H, д. д., J = 2.1, J = 11.7)
2m	7.41–7.71 (10H, м, H Ph)	5.03	4.80 (1H, д. д., J = 3.6, J = 15.0); 5.13 (1H, д. д., J = 3.6, J = 15.0)	3.83–3.90 (1H, м); 3.97 (1H, д. д., J = 2.7, J = 13.2)

1	2	3	4	5
2n	7.69 (7H, м, H Ph + C ₆ H ₄ NO ₂); 8.33 (2H, д, J = 9.3, C ₆ H ₄ NO ₂)	5.06	4.88 (1H, м); 5.15 (1H, д, д, J = 3.3, J = 14.7)	3.79–3.98 (2H, м)
2o	3.13 (2H, м, CH ₂); 4.31 (2H, м, CH ₂); 7.76–8.48 (11H, м, H Ar)	4.63	4.90–5.12 (2H, м)	3.85–3.91 (2H, м)
2p	7.46 и 7.64 (10H, два м, H Ph)	5.02	4.78–4.82 (1H, м); 5.11 (1H, д, д, J = 3.2, J = 11.6)	3.92–3.98 (2H, м)
2r	3.13 (2H, м, CH ₂); 4.31 (2H, м, CH ₂); 7.76–8.48 (11H, м, H Ar)	4.63	4.94–5.08 (2H, м)	3.83–3.91 (2H, м)
3	7.41–7.68 (10H, м, H Ph)	3.92 и 4.97 (1H, 2M)	4.33–4.41 (2H, м)	3.92–3.98 (2H, м)



Таким образом, нами показана возможность и исследованы факторы, влияющие на региоселективность галогенирования 3-аллилтио-4H-1,2,4-триазолов, в результате чего разработан метод получения солей 5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-b][1,2,4]триазолия, которые могут быть

использованы для получения винильных функциональных производных симметрических триазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Pye-Unicam SP 3-300 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц, соединения **2a–l, n, o, r** и **4**), Varian Mercury-400 (400 МГц, соединения **2m, p** и **3**), спектры ЯМР ^{13}C – на спектрометре Varian Mercury-400 (100 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Анализ ТСХ проведён на пластинах Sorbfil (адсорбент – силикагель, элюент: этанол–диэтиловый эфир–гексан, 1:3:1 (соединения **2b–f, i–k, n, o, r**), уксусная кислота–этанол–гексан, 1:3:2 (соединения **2a, g, h, l, m, p** и **3a**), 2-пропанол–гексан, 5:1 (соединение **4a**); проявитель – пары иода).

Методика синтеза сульфидов **1** описана в работах [17, 18].

Бромирование сульфидов 1a–g (общая методика). 3-*S*-Аллилтиотриазолы **1a–g** (0.005 моль) растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты (хлороформа или тетрахлорметана) и к полученному раствору при охлаждении и постоянном перемешивании медленно прибавляют по каплям раствор 0.53 мл (0.01 моль) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты (хлороформа или тетрахлорметана). Реакционную смесь перемешивают 4 ч. Образовавшийся осадок фильтруют, промывают ледяной уксусной кислотой и диэтиловым эфиром. Выделение основного продукта **2a–g** осуществляют методом перекристаллизации в смеси уксусная кислота–ДМФА, 5:1.

Трибромид 6-бромметил-2,3-дифенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазол-7-ия (2a). Выход 63%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 159–160 °С, R_f 0.94. Найдено, %: Br 52.11; N 6.97; S 5.19. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Br}_4\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: Br 52.14; N 6.85; S 5.23.

Трибромид 6-бромметил-2-(4-нитрофенил)-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]-тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2b). Выход 61%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 165–167 °С, R_f 0.23. Найдено, %: Br 48.49; N 8.57; S 4.95. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: Br 48.57; N 8.51; S 4.87.

Трибромид 6-бромметил-2-[2-(1,3-диоксо-1H-бензо[*de*]изохинолин-2(3H)-ил)этил]-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2c). Выход 51%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 195–196 °С, R_f 0.25. Найдено, %: Br 42.02; N 7.47; S 4.29. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: Br 42.05; N 7.37; S 4.22.

Трибромид 6-бромметил-2-[3-(1,3-диоксо-1H-бензо[*de*]изохинолин-2(3H)-ил)пропил]-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2d). Выход 70%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 243–244 °С, R_f 0.28. Найдено, %: Br 41.21; N 7.31; S 4.09. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: Br 41.29; N 7.24; S 4.14.

Трибромид 6-бромметил-3-фенил-2-(3-хлорофенил)-5,6-дигидро-3H-[1,3]-тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2e). Выход 62%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 125–127 °С, R_f 0.31. Найдено, %: N 6.31; S 5.09. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{ClN}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 6.49; S 4.95.

Трибромид 6-бромметил-2-бензил-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2f). Выход 58%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 205–206 °С, R_f 0.35. Найдено, %: Br 50.81; N 6.58; S 5.09. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_4\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: Br 50.97; N 6.70; S 5.11.

Трибромид 6-бромметил-3-метил-2-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2g). Выход 80%. Жёлтые кристаллы, т. пл. 185 °С, R_f 0.67. Найдено, %: Br 58.11; N 7.58; S 5.69. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}_4\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: Br 58.01; N 7.63; S 5.82.

Получение монобромидов (2h–l) (общая методика). Трибромиды **2a–d,g** (0.005 моль) перемешивают в 50 мл ацетона на протяжении 1 ч. Конечный продукт отфильтровывают и промывают диэтиловым эфиром. Кристаллизуют из смеси уксусная кислота–ДМФА, 5:1.

Бромид 6-бромметил-2,3-дифенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазол-7-ий бромид (2h). Выход 84%. Белые кристаллы, т. пл. 195 °С, R_f 0.67. Найдено, %: Br 35.11; N 9.36; S 7.19. $C_{17}H_{15}Br_2N_3S$. Вычислено, %: Br 35.26; N 9.27; S 7.07.

Бромид 6-бромметил-2-[2-(1,3-диоксо-1H-бензо[*de*]изохинолин-2(3H)-ил)-этил]-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2i). Выход 67%. Белые кристаллы, т. пл. 282–284 °С, R_f 0.39. Найдено, %: Br 26.51; N 9.37; S 5.29. $C_{25}H_{20}Br_2N_4O_2S$. Вычислено, %: Br 26.62; N 9.33; S 5.34.

Бромид 6-бромметил-2-(4-нитрофенил)-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]-тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2j). Выход 91%. Белые кристаллы, т. пл. 190–191 °С, R_f 0.89. Найдено, %: Br 32.11; N 11.37; S 6.39. $C_{17}H_{14}Br_2N_4O_2S$. Вычислено, %: Br 32.08; N 11.25; S 6.44.

Бромид 6-бромметил-2-[3-(1,3-диоксо-1H-бензо[*de*]изохинолин-2(3H)-ил)-пропил]-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2k). Выход 98%. Белые кристаллы, т. пл. 265–266 °С, R_f 0.89. Найдено, %: Br 25.98; N 9.19; S 5.14. $C_{26}H_{22}Br_2N_4O_2S$. Вычислено, %: Br 26.01; N 9.12; S 5.22.

Бромид 6-бромметил-3-метил-2-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазол-7-ия (2l). Выход 98%. Белые кристаллы, т. пл. 195–196 °С, R_f 0.83. Найдено, %: Br 40.68; N 10.91; S 8.34. $C_{12}H_{13}Br_2N_3S$. Вычислено, %: Br 40.86; N 10.74; S 8.20.

Получение триоидов (2m–o) (общая методика). К сульфидам **1a–c** (5 ммоль) в 50 мл этанола небольшими порциями (по 3–5 мл) прибавляют раствор 2.54 г (10 ммоль) иода в 100 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают 7 сут; целевой продукт **2m–o** отфильтровывают, промывают на фильтре диэтиловым эфиром (3×5 мл) и кристаллизуют из уксусной кислоты.

Триоид 6-иодметил-2,3-дифенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазол-7-ия (2m). Выход 62%, т. пл. 154–156 °С, R_f 0.71. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 11.5; 35.8; 56.8; 123.1; 128.1; 129.5; 129.9; 130.2; 131.5; 131.7; 132.9; 152.1; 152.8. Найдено, %: I 63.28; N 5.31; S 4.04. $C_{17}H_{15}I_4N_3S$. Вычислено, %: I 63.37; N 5.25; S 4.00.

Триоид 6-иодметил-2-(4-нитрофенил)-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2n). Выход 53%, т. пл. 171–173 °С, R_f 0.14. Найдено, %: I 60.08; N 6.71; S 3.64. $C_{17}H_{14}I_4N_4O_2S$. Вычислено, %: I 60.00; N 6.62; S 3.79.

Триоид 2-[2-(1,3-диоксо-1H-бензо[*de*]изохинолин-2(3H)-ил)этил]-6-иодметил-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2o). Выход 56%, т. пл. 116–118 °С, R_f 0.16. Найдено, %: I 53.64; N 5.97; S 3.20. $C_{25}H_{20}I_4N_4O_2S$. Вычислено, %: I 53.54; N 5.91; S 3.38.

Получение моноиодидов (2p,r) (общая методика). Триоиды **2m,o** (1.6 ммоль) растворяют в минимальном количестве ДМФА и добавляют при перемешивании 0.27 г (1.6 ммоль) иодида калия. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из смеси уксусная кислота–ДМФА, 3:2.

Иодид 6-иодметил-2,3-дифенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазол-7-ия (2p). Выход 92%, т. пл. 185–186 °С, R_f 0.64. Найдено, %: I 46.28; N 7.77; S 5.94. $C_{17}H_{15}I_2N_3S$. Вычислено, %: I 46.38; N 7.68; S 5.86.

Иодид 2-[2-(1,3-диоксо-1H-бензо[*de*]изохинолин-2(3H)-ил)этил]-6-иодметил-3-фенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ия (2r). Выход 78%, т. пл. 193–194 °С, R_f 0.69. Найдено, %: I 36.48; N 7.97; S 4.59. $C_{25}H_{20}I_2N_4O_2S$. Вычислено, %: I 36.55; N 8.07; S 4.62.

Перхлорат 5-иодометил-2,3-дифенил-5,6-дигидро-3H-[1,3]тиазоло[3,2-b]-[1,2,4]триазол-7-ия (3a). К 1.76 г (6 ммоль) сульфида **1a** в 50 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют 0.64 г (6 ммоль) перхлората лития и нагревают до полной гомогенизации раствора. К охлажденному раствору прибавляют раствор 1.52 г (6 ммоль) иода в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают 48 ч; целевой продукт **3a** отфильтровывают, промывают на фильтре диэтиловым эфиром (3×5 мл) и кристаллизуют из уксусной кислоты. Выход 53%, т. пл. 217–219 °С, R_f 0.72. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.5; 49.4; 68.7; 123.8; 126.7; 128.0; 129.5; 130.0; 131.5; 132.5; 133.0; 157.5; 159.8. Найдено, %: N 7.91; S 6.04. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClIN}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: N 8.08; S 6.17.

2,2'-(Дисульфандиилдипроп-1-ен-3,2-диил)бис(4,5-дифенил-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он) (4). А. Соли **2a,h,m** (1 ммоль) перемешивают в 5 мл амина (морфолин, пиперидин или пирролидин) при комнатной температуре 2 ч. Реакционную смесь выливают в 100 мл воды. Конечный продукт, который выпадает в осадок, кристаллизуют из ацетона. Выход 76% (при действии морфолина), белые кристаллы, т. пл. 106–108 °С, R_f 0.87.

Б. 0.61 г (1 ммоль) соли **2a** растворяют в минимальном количестве ДМСО или ДМФА. К полученному раствору добавляют 5 ммоль Na_2CO_3 (или NaOH , или CH_3COONa , 10%-ый водный раствор). Смесь перемешивают 4 ч. Конечный продукт кристаллизуют из ацетона. Выход 85% (при действии Na_2CO_3). белые кристаллы, т. пл. 107–109 °С, R_f 0.87.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 505 сл (S–S), 1700 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.24 (2H, с, CH_2); 5.59 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 6.02 (1H, с, $=\text{CH}_2$); 7.37 (5H, м), 7.44 (2H, м) и 7.58 (3H, м, Н Ph). Найдено, %: N 13.55; S 10.33. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: N 13.63; S 10.40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. K. Vijaya Raj, B. Narayana, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **181**, 1971 (2006).
2. P. Kumar, J. Mohan, J. K. Makrandi, *Indian J. Chem.*, **46B**, 1883 (2007).
3. B. Milczarska, H. Foks, U. Dobrzycka, Z. Zwolska, E. Augustynowicz-Корес, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **180**, 2793 (2005).
4. Н. Н. Мельников, *Пестициды. Химия, технология и применение*, Химия, Москва, 1987.
5. С. Н. Сухарев, О. Ю. Сухарева, Н. Н. Мишанич, М. В. Сливка, *Химия и технология воды*, **26**, 567 (2004).
6. О. Ю. Сухарева, С. Н. Сухарев, М. В. Сливка, С. Ю. Чундак, *Укр. хим. журн.*, **72**, 109 (2006).
7. L. Strzemecka, *Pol. J. Chem.*, **57**, 567 (1983).
8. М. М. Цицика, С. М. Хрипак, И. В. Смоланка, *Укр. хим. журн.*, **8**, 841 (1976).
9. В. И. Шмыгарев, Д. Г. Ким, *ХГС*, 1241 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1077 (2004)].
10. С. М. Хрипак, М. В. Сливка, Р. В. Вилков, Р. Н. Усенко, В. Г. Лендел, *ХГС*, 922 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 781 (2007)].
11. М. В. Сливка, С. М. Хрипак, В. Н. Брицун, В. И. Станинец, *ЖОрХ*, **36**, 1064 (2000).
12. В. И. Шмыгарев, Д. Г. Ким, *ХГС*, 1391 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1207 (2004)].
13. Д. Г. Ким, *ХГС*, 566 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 505 (1998)].
14. Д. Г. Ким, В. В. Авдин, Л. В. Гаврилова, *ХГС*, 1130 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 986 (1997)].

15. Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, Н. С. Зефилов, *Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов*, Наукова думка, Киев, 1990.
16. А. И. Васькевич, Р. И. Васькевич, В. И. Станинец, С. А. Бут, А. Н. Чернега, *ЖОрХ*, **43**, 1530 (2007).
17. С. М. Хрипак, Дис. докт. хим. наук, Киев, 1991.
18. М. М. Цицика, С. М. Хрипак, И. В. Смоланка, *ХГС*, 1425 (1974). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **10**, 1251 (1974)].

Ужгородский национальный университет,
ул. О.Фединца, 53/1,
г. Ужгород, 88000, Украина
mvslivka@email.ua
depchem@univ.uzhgorod.ua

Поступило 28.03.2011