

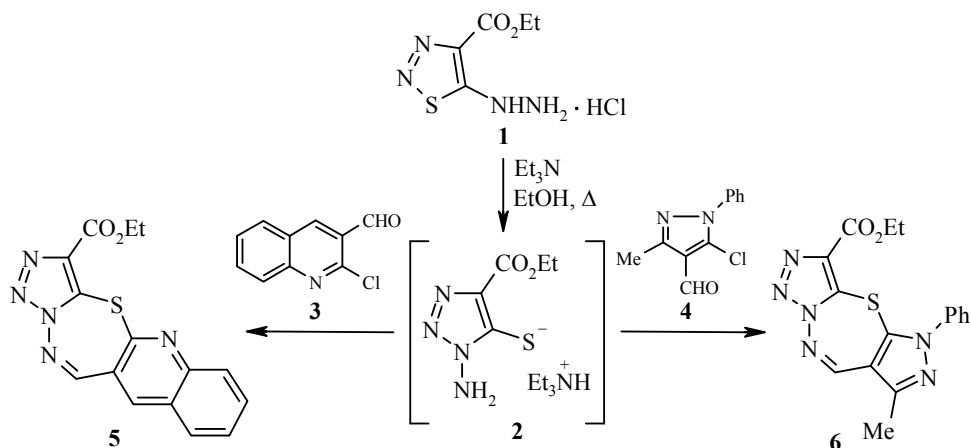
## СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ [1,2,3]ТРИАЗОЛО[5,1-*b*][1,3,4]ТИАДИАЗЕПИНОВЫХ СИСТЕМ

**Ключевые слова:** пиразолы, 1,3,4-тиадиазепины, 1,2,3-тиадиазолы, 1,2,3-триазолы, хинолины, перегруппировка Димрота.

В современной органической химии перегруппировки и трансформации одних гетероциклов в другие представляют собой перспективные и удобные способы синтеза гетероциклических структур, труднодоступных другими способами. Однако как целенаправленный метод получения гетероциклических систем эти реакции используются редко. 1,2,3-Тиадиазолы являются удобными объектами для проведения различных перегруппировок. Известно несколько перегруппировок 1,2,3-тиадиазолов с участием заместителя в положении 5 цикла [1–3], однако лишь немногие из них приводят к получению конденсированных 1,2,3-триазолов. Так, например, известны методы синтеза производных [1,2,3]триазоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазинов с использованием перегруппировки Димрота [4, 5].

Нами предложен метод синтеза новых конденсированных [1,2,3]триазоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазепинов из 5-гидразино-1,2,3-тиадиазола **1**. Первой стадией этого процесса является перегруппировка Димрота 5-гидразино-1,2,3-тиадиазола **1** [4] в этаноле под действием триэтиламина. Следующая стадия – циклоконденсация не выделяемых из реакционной смеси промежуточных 5-меркапто-1,2,3-триазолов **2** с производными хинолина **3** [6] и пиразола **4** [7], содержащими в *орто*-положении атом хлора и формильную группу.

Полученные в результате [1,2,3]триазоло[5',1':2,3][1,3,4]тиадиазепино-[7,6-*b*]хинолин **5** и 7-метил-5-фенил-5*H*-пиразоло[4,3-*f*][1,2,3]триазоло[5,1-*b*]-[1,3,4]тиадиазепин **6** ранее в литературе описаны не были. Подобные конденсированные хинолино- [8–10] и пиразолотиадиазепины [11] были синтезированы на основе 1-амино-5-меркапто-1,3,4-триазола.



Таким образом, нами предложен одnoreакторный метод синтеза три- и тетрациклических триазолотриадиазепинов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-II 400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр – на спектрометре Finnigan MAT 8200 при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе PE 2400 Series II. Температуры плавления определены на нагревательном приборе Stuart SMP3. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе этилацетат-гексан, 1:2.

**Конденсированные этиловые эфиры [1,2,3]триазоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазепин-3-карбоновой кислоты 5, 6** (общая методика). К суспензии 0.5 г (2.23 ммоль) гидрохлорида этилового эфира 5-гидразино-1,2,3-тиадиазол-4-карбоновой кислоты (**1**) в 20 мл этанола добавляют 0.45 мл (4.46 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  и нагревают до растворения. Далее добавляют 2.23 ммоль альдегида **3** или **4**. Кипятят в течение 3 ч и охлаждают. Отфильтровывают выпавший осадок. Продукт перекристаллизовывают из этанола.

**Этиловый эфир [1,2,3]триазоло[5',1':2,3][1,3,4]тиадиазепино[7,6-*b*]хинолин-3-карбоновой кислоты (5)**. Выход 0.42 г (58%). Т. пл. 236–238 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.16 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.16 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.55–7.61 (2H, м, H Ar); 7.74 (1H, д, д,  $J = 7.2$ ,  $J = 8.8$ , H Ar); 8.01 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 8.88 (1H, с, H-11); 9.19 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 13.6; 60.2; 124.9; 125.2; 127.0; 127.7; 128.6; 129.8; 132.2; 140.0; 142.0; 142.1; 146.9; 153.9; 160.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 325  $[\text{M}]^+$  (7), 281  $[\text{M}-\text{OEt}]^+$  (30), 224 (54), 153 (100), 140 (54), 126 (49), 113 (33), 101 (52), 76 (17), 69 (49). Найдено, %: С 54.98; Н 3.46; N 21.51; S 9.69.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 55.38; Н 3.41; N 21.53; S 9.86.

**Этиловый эфир 7-метил-5-фенил-5H-пиразоло[4,3-*f*][1,2,3]триазоло[5,1-*b*]-[1,3,4]тиадиазепин-3-карбоновой кислоты (6)**. Выход 0.15 г (66%). Т. пл. 210–212 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.26 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.28 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.56–7.86 (5H, м, H Ph); 8.54 (1H, с, H-8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.2; 14.3; 61.6; 115.9; 125.1; 125.5; 129.7; 129.9; 134.8; 136.2; 137.4; 151.8; 153.0; 159.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 354  $[\text{M}]^+$  (6), 281  $[\text{M}-\text{OEt}]^+$  (1), 253 (90), 225 (45), 215 (22), 185 (28), 159 (24), 128 (27), 77  $[\text{Ph}]^+$  (100), 69 (33). Найдено, %: С 54.17; Н 4.04; N 23.51; S 9.03.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 54.23; Н 3.98; N 23.71; S 9.05.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00137).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. Ю. Моржерин, Т. В. Глухарева, В. А. Бакулев, *ХГС*, 803 (2003). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **39**, 679 (2003).]
- 2 А. А. Щипалкин, М. Л. Петров, В. А. Кузнецов, *Журн. орган. химии*, **47**, 1191 (2011). [*Russ. J. Org. Chem.*, **47**, 1209 (2011).]
- 3 Т. А. Калинина, П. Е. Прохорова, Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 957 (2011). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **60**, 981 (2011).]
- 4 G. L'Abbé, E. Vanderstede, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 1811 (1989).
- 5 Y. Y. Morzherin, T. V. Glukhareva, I. N. Slepukhina, V. S. Mokrushin, A. V. Tkachev, V. A. Bakulev, *Mendeleev Commun.*, **10**, 19 (2000).
- 6 O. Meth-Cohn, D. L. Taylor, *Tetrahedron*, **47**, 12869 (1995).
- 7 B. Datterl, N. Tröstner, D. Kucharski, W. Holzer, *Molecules*, **15**, 6106 (2010).
- 8 B. Prabhuswamy, S. Y. Ambekar, *Synth. Commun.*, **29**, 3487 (1999).
- 9 J. J. Vora, D. R. Patel, N. V. Bhimani, P. V. Ajudia, *J. Chil. Chem. Soc.*, **56**, 771 (2011).
- 10 B. Kalluraya, R. Gururaja, G. Rai, *Indian J. Chem., Sect. B*, **42**, 211 (2003).
- 11 M. Gupta, S. Paul, R. Gupta, *Indian J. Chem., Sect. B*, **48**, 460 (2009).

**Т. А. Калинина<sup>1</sup>, Д. В. Шатунова<sup>1</sup>, Т. В. Глухарева<sup>1</sup>, Ю. Ю. Моржерин<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: yu.yu.morzherin@ustu.ru

Поступило 8.02.2013