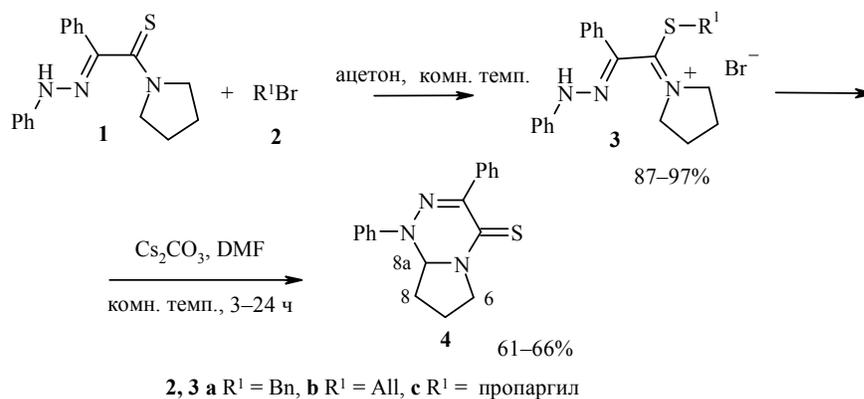


**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ  
1-[1-АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ-2-ФЕНИЛ-2-(ФЕНИЛГИДРАЗОНО)-  
ЭТИЛИДЕН]ПИРРОЛИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

**Ключевые слова:** алкилирование, внутримолекулярная циклизация, пирроло-триазин.

Мы обнаружили, что бензил-, аллил- и пропаргилсульфанилпроизводные пирролидиниевых солей **3**, полученные алкилированием тиоамида **1** при комнатной температуре, в присутствии карбоната цезия превращаются в 1,3-дифенил-6,7,8,8а-тетрагидро-1Н-пирроло[2,1-с]-1,2,4-триазин-4-тион (**4**) с хорошими выходами.



Использование других органических или неорганических оснований (ТЭА, ДБУ, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) или растворителей (MeCN) приводит к увеличению времени реакции и значительному снижению выхода соединения **4**.

Ранее нами было показано, что внутримолекулярная циклизация 3-аллил(пропаргил)сульфанил-3-(пирролидин-1-ил)-2-арилазоакрилонитрилов является новым методом получения бициклических неароматических 1,2,4-триазинов [1]. Обнаруженная трансформация пирролидиниевых солей **3** показывает, что этот процесс является общим для алкилпроизводных арилгидразонотиоацетамидов и существенно расширяет область распространения реакции. Полученные соединения представляют практический интерес для биологического исследования, поскольку известно, что пирролотриазины обладают высокой противоопухоловой активностью [2].

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C измерены на приборе Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт TMS. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Varian MAT 311A, ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ с прямым вводом образца в источник.

**Синтез алкилсульфанилпирролидиниевых солей 3а-с** (общая методика). К раствору 0.5 г (1.6 ммоль) гидразона **1** в 5 мл ацетона добавляют 8.0 ммоль алкилбромид. Реакционную смесь выдерживают 24 ч при комнатной температуре, затем добавляют эфир, осадок отфильтровывают, промывают эфиром.

**Бромид 1-[1-бензилсульфанил-2-фенил-2-(2-фенилгидразоно)этилиден]пирролидиния (3а)**. Выход 97%, т. пл. 140–141 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.02–2.11 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.18–2.28 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.64–3.76 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 4.05–4.11 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 4.05 и 4.25 (2H, АВ-система, *J* = 14.0, SCH<sub>2</sub>); 6.96–7.02 (1H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.09–7.16 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.31–7.36 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.43–7.53 (3H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.72 (2H, д, *J* = 6.8, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 10.62 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 309 [M–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br]<sup>+</sup> (12). Найдено, %: С 62.32; Н 5.37; N 8.66. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>BrN<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 62.50; Н 5.42; N 8.75.

**Бромид 1-[1-аллилсульфанил-2-фенил-2-(2-фенилгидразоно)этилиден]пирролидиния (3б)**. Выход 87%, т. пл. 143–144 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.00–2.46 (4H, м, CH<sub>2</sub>); 3.63 (2H, д, *J* = 6.9, SCH<sub>2</sub>); 3.65–3.98 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 3.98–4.20 (1H, м, NCH<sub>2</sub>); 4.24–4.45 (1H, м, NCH<sub>2</sub>); 5.05 (1H, д, *J* = 10.4, CH<sub>2</sub> аллил);

5.19 (1H, д,  $J = 16.8$ , CH<sub>2</sub> аллил); 5.52–5.81 (1H, м, CH аллил); 6.93 (1H, т,  $J = 6.8$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.27 (2H, т,  $J = 7.8$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.33–7.50 (3H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.59 (2H, д,  $J = 7.8$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.71 (2H, д,  $J = 8.2$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 11.09 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309 [M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup> (21). Найдено, %: С 58.54; Н 5.51; N 9.67. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>BrN<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 58.60; Н 5.58; N 9.77.

**Бромид 1-[1-(проп-2-инилсульфанил)-2-фенил-2-(2-фенилгидразоно)этил-иден]пирролидиния (3с).** Выход 89%, т. пл. 150–151 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 2.02–2.39 (4H, м, CH<sub>2</sub>); 2.92 (1H, т,  $J = 2.4$ , CH); 3.65–3.93 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 3.78 и 3.81 (2H, АВ-система,  $J = 17.0$ , SCH<sub>2</sub>); 4.00–4.20 (1H, м, NCH<sub>2</sub>); 4.21–4.40 (1H, м, NCH<sub>2</sub>); 6.95 (1H, т,  $J = 7.5$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.29 (2H, т,  $J = 7.6$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.38–7.51 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.72 (2H, д,  $J = 8.4$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 11.08 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309 [M–C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup> (18). Найдено, %: С 58.81; Н 4.98; N 9.50. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 58.88; Н 5.14; N 9.81.

**Внутримолекулярная циклизация 1-[1-алкилсульфанил-2-фенил-2-(фенилгидразоно)этилиден]пирролидиниум бромидов 3а–с** (общая методика). К рас-твору 0.47 ммоль пирролидиниевой соли 3а–с в 5 мл ДМФА добавляют 0.15 г (0.47 ммоль) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании до исчезновения исходного соединения (ТСХ). Растворитель упаривают в вакууме. Пирролотриазин 4 выделяют с помощью колоночной хроматографии (силикагель КСК 40–100 мкм, элюент гексан–этилацетат, 4:1).

**1,3-Дифенил-6,7,8,8а-тетрагидро-1H-пирроло[2,1-с]-1,2,4-триазин-4-тион (4).** Т. пл. 110–111 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.94–2.17 (3H, м, CH<sub>2</sub>); 2.61–2.70 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 3.80–3.98 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 5.10 (1H, д, д,  $J = 5.8$ ,  $J = 7.6$ , H-8а); 7.25–7.38 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.39–7.47 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.65 (1H, д, д,  $J = 8.0$ ,  $J = 2.0$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.0 (CH<sub>2</sub>); 32.1 (CH<sub>2</sub>); 51.5 (CH<sub>2</sub>); 71.7 (C(8а)H); 123.2; 126.1; 127.3; 127.9; 128.8; 129.0; 135.3; 144.3; 145.6; 175.8 (CS). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 307 [M]<sup>+</sup> (2). Найдено, %: С 70.12; Н 5.29; N 10.59. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 70.33; Н 5.57; N 10.43.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 08-03-00376\_а, 08-03-92208 ГФЕН\_а, 10-03-96084-р\_урал\_а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. P. Belskaia, T. G. Deryabina, A. V. Koksharov, M. I. Kodess, W. Dehaen, A. T. Lebedev, V. A. Bakulev, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 9128 (2007).
2. J. T. Hunt, T. Mitt, R. Borzilleri, J. Gullo-Brown, J. Fargnolli, B. Fink, W.-C. Han, S. Mortillo, G. Vite, B. Wautlet, T. Wong, X. Zheng, R. Bhide, *J. Med. Chem.*, **47**, 4054 (2004).

**Н. П. Бельская,\* А. В. Кокшаров, Т. Г. Дерябина<sup>а</sup>,  
В. А. Бакулев**

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: [belska@mail.ustu.ru](mailto:belska@mail.ustu.ru)

Поступило 06.08.2010

<sup>а</sup>Институт органического синтеза  
им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
Екатеринбург 620041, GSP-147, Россия