

**В. М. Чернышев, В. А. Ракитов, В. А. Таранушич,
В. В. Блинов**

**АЦИЛ- И СУЛЬФОНИЛПРОИЗВОДНЫЕ
3,5-ДИАМИНО-1-R-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ**

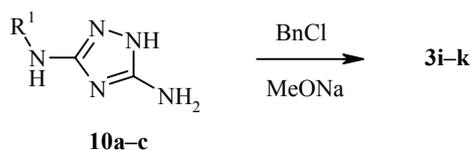
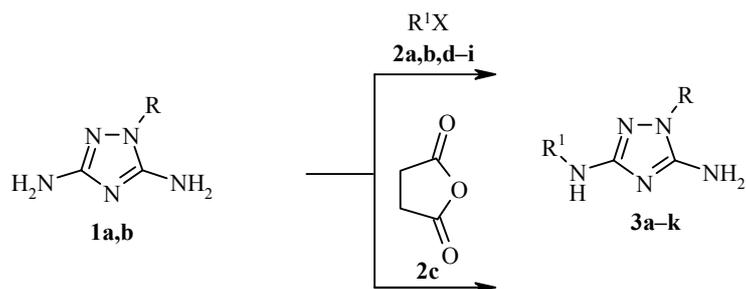
При ацилировании 3,5-диамино-1-R-1,2,4-триазолов эквимолярным количеством ангидридов, хлорангидридов карбоновых кислот и сульфонилхлоридов региоселективно образуются 5-амино-3-ациламино-1-R-1,2,4-триазолы, а при избытке ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот 3,5-диациламино-1-R-1,2,4-триазолы. 5-Амино-3-ациламино-1-R-1,2,4-триазолы не взаимодействуют с сульфонилхлоридами. Более высокая реакционная способность 3-аминогруппы по отношению к ацилирующим агентам определяется электронными, а не стерическими факторами.

Ключевые слова: 5-амино-3-ациламино-1-R-1,2,4-триазолы, 5-амино-3-сульфонил-амино-1-R-1,2,4-триазолы, амино-, 3,5-диамино-1,2,4-триазол, 3,5-диациламино-1,2,4-триазолы, 1,2,4-триазол, ацилирование, региоселективность, строение.

Ацилирование незамещенного 3,5-диамино-1,2,4-триазола в зависимости от условий проведения реакции может приводить к образованию продуктов ацилирования как атома N₍₁₎ цикла, так и экзоциклических аминогрупп [1–4]. Направление ацилирования 3,5-диамино-1-R-1,2,4-триазолов **1** до настоящего времени точно не установлено. Было показано, что непродолжительное нагревание 3,5-диамино-1-фенил-1,2,4-триазола (**1a**) с уксусным ангидридом приводит к образованию моноацетилпроизводного, а кипячение в избытке ангидрида – к диацетилпроизводному, строение которых не было определено [5]. Продукту взаимодействия **1a** с ацетоуксусным эфиром приписывалось строение 1-ацетоацетил-2-фенил-3,5-диимино-1,2,4-триазола [6], а с цианатами и тиоцианатами – карбамоил- и тиокарбамоилпроизводных по одной из экзоциклических аминогрупп [7]. Вопрос о направленности реакции остался открытым.

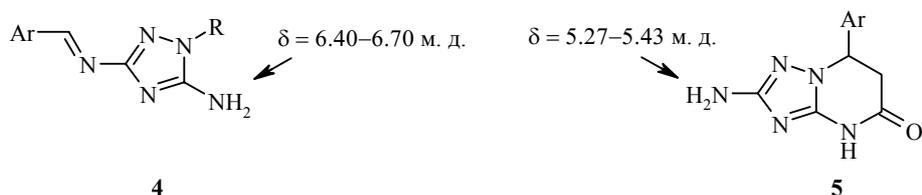
Целью настоящей работы является определение направленности реакций ацилирования и сульфонилирования 3,5-диамино-1-R-1,2,4-триазолов **1a,b**.

Установлено, что взаимодействие соединений **1a,b** с эквимолярным количеством ангидридов **2a–c**, хлорангидридов **2d–f,i** карбоновых кислот и сульфонилхлоридов **2g,h** протекает региоселективно и дает 5-амино-3-ациламино-1-R-1,2,4-триазолы **3a–f,i,j** и 5-амино-3-сульфониламино-1-R-1,2,4-триазолы **3g,h,k** с хорошими выходами (табл. 1).



1a, 3a–h R = Ph; **1b, 3i–k** R = Bn; **2a, 3a,i, 10a** R¹ = Ac; **2b, 3b** R¹ = CF₃CO;
3c R¹ = HO₂C(CH₂)₂CO; **2d, 3d** R¹ = PrCO; **2e, 3e, 10b** R¹ = *p*-MeC₆H₄CO;
2f, 3f R¹ = *p*-O₂NC₆H₄CO; **2g, 3g,k, 10c** R¹ = Ts; **2h, 3h** R¹ = MeSO₂; **2i, 3j** R¹ = PhCO;
2a,b X = OR¹; **2d–i** X = Cl

Согласно данным [8, 9], спектры ЯМР ¹H 3,5-диамино-1-R-1,2,4-триазолов в ДМСО-d₆ имеют хорошо различимые синглеты протонов групп 3-NH₂ и 5-NH₂ в области 5 и 6 м. д. соответственно. Протонам аминогрупп соединений **1a,b** соответствуют химические сдвиги 5.08 и 4.75 (3-NH₂), 6.15 и 6.05 м. д. (5-NH₂). В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a–k** исчезает сигнал 3-NH₂, но появляется сигнал амидного протона в области 9.8–12.5 м. д. Синглет протонов 5-NH₂ немного смещается в сторону слабого поля и проявляется в интервале 6.25–6.60 м. д. (табл. 2). Эти значения химических сдвигов хорошо согласуются с таковыми протонов аминогруппы 5-амино-3-арилденамино-1-R-1,2,4-триазолов **4** [9], но существенно отличаются от химических сдвигов NH₂ соединений **5** [10], которые можно считать структурными аналогами изомеров ацилпроизводных **3a–f,i,j**.

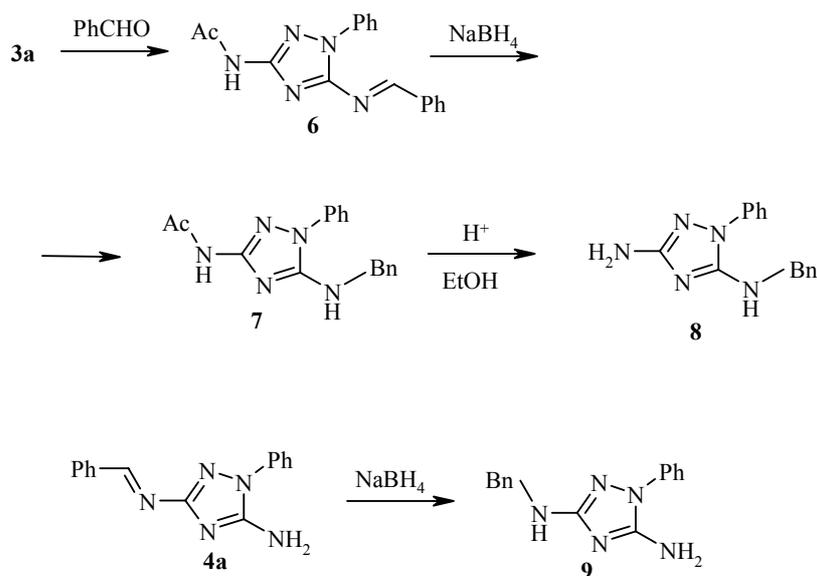


Значения частот поглощения карбонильной группы соединений **3a–f,i,j** (1650–1680 см⁻¹) свидетельствуют о том, что ацильная группа связана с одной из аминогрупп, а не с азотом триазольного цикла [2, 3, 11]. В противном случае частота колебаний карбонильной группы должна была бы

иметь более высокое значение (1700–1735 см⁻¹) [3, 11]. В ИК спектрах соединений **3a–k** имеется характерная полоса колебаний свободной аминогруппы в области 3370–3470 см⁻¹.

УФ спектры ацилпроизводных, не имеющих дополнительных хромофоров в ацильной группе, аналогичны спектрам ациламино-1,2,4-триазолов, описанных в литературе [11].

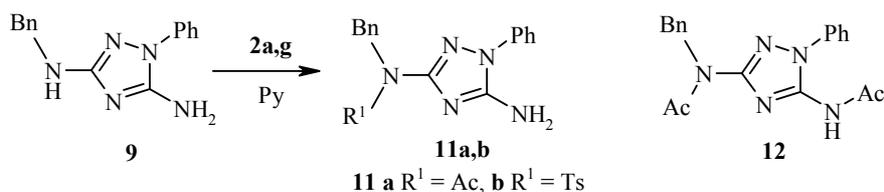
Дополнительное доказательство положения ацильной группы было получено следующими превращениями:



При конденсации соединения **3a** с бензальдегидом и гидрировании образовавшегося бензилиденпроизводного **6** до соединения **7** с последующим гидролизом образовалось бензилпроизводное **8**, которое оказалось изомерным бензилпроизводному **9**, полученному нами гидрированием 5-амино-3-бензилиденамино-1-фенил-1,2,4-триазола (**4a**), строение которого установлено в работе [9].

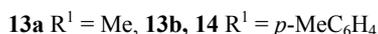
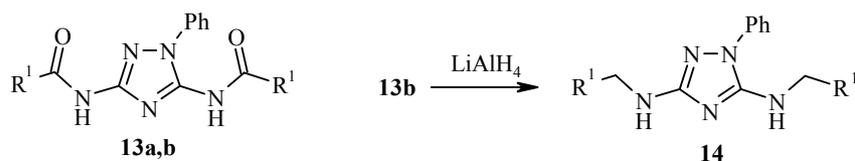
Соединения **3i–k** были получены встречным синтезом в результате бензилирования соединений **10a–c**, что исключает структуры, в которых ацильная или сульфонильная группы связаны с эндоциклическим атомом азота.

Мы полагаем, что более высокая нуклеофильность 3-аминогруппы обусловлена электронными, а не стерическими факторами, поскольку бензильная группа в соединении **9** не влияет на направление реакции. Взаимодействие триазола **9** с ацилирующими агентами **2a,g** протекает по аминогруппе в положении 3 цикла с образованием соединений **11a,b**. Продуктов моноацилирования по аминогруппе в положении 5 не обнаружено. Соединение **12**, которое является побочным продуктом, вероятно, образуется в результате ацилирования триазола **11a** избытком ангидрида **2a**.



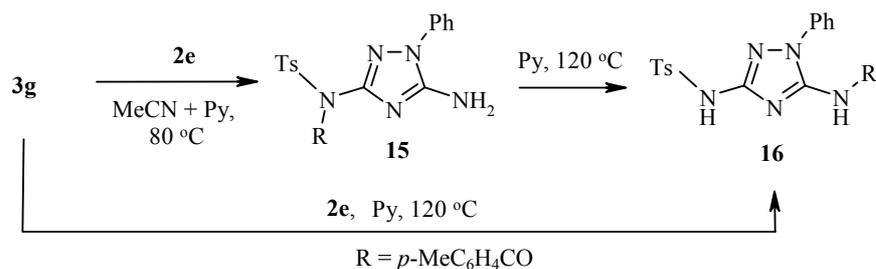
Понижение нуклеофильности 5-аминогруппы по сравнению с аминогруппой в положении 3 отмечалось также в работах [9, 12] и, вероятно, связано с тем, что 5-аминогруппа находится в линейном сопряжении с электроноакцепторной системой двойных связей триазольного цикла, а 3-аминогруппа в кросс-сопряжении. Это различие подтверждается, по данным РСА, уменьшением длины связи C₍₅₎-NH₂ по сравнению с C₍₃₎-NH₂ в молекулах 3,5-диамино-1,2,4-триазола и изомерных 1-R-3(5)-алкилтио-5(3)-амино-1,2,4-триазолов [13–15].

При взаимодействии соединения **1a** с избытком ацилирующих агентов, несмотря на пониженную нуклеофильность 5-аминогруппы, удалось получить 3,5-диациламино-1-фенил-1,2,4-триазолы **13a,b**.



В спектрах ЯМР ¹H соединений **13a,b** отсутствуют сигналы протонов свободных аминогрупп, но имеются синглеты двух амидных протонов в области 10.48–11.05 м. д. В ИК спектрах исчезает полоса колебаний свободной аминогруппы в области 3370–3470 см⁻¹ (таблица). УФ спектры аналогичны спектрам других ациламино-1,2,4-триазолов, описанных в [11]. Строение соединения **13b** подтверждено его гидрированием до диалкилпроизводного **14**.

При ацилировании триазола **3g** хлорангидридом **2e** в кипящем ацетонитриле в присутствии пиридина было получено соединение, которому на основании спектральных данных и элементного анализа приписано строение 5-амино-3-(*N*-*n*-метилбензоил-*N*-*n*-толуолсульфонил)амино-1-фенил-1,2,4-триазола (**15**). Таким образом, 3-аминогруппа проявляет определенную нуклеофильность даже после сульфонилирования. Ацилирование соединения **3g** в кипящем пиридине или кипячение соединения **15** в пиридине в присутствии каталитических количеств хлорангидрида приводит к образованию термодинамически более стабильного соединения **16**. Миграция подвергается *n*-метилбензоильная, а не тозилльная группа. Это доказано кислотным гидролизом соединения **16** до исходного **3g**.



При попытках получить диацилпроизводные триазолов **1a,b**, сочетающие различные ацильные группы в одной молекуле, путем ацилирования соединений **3a–f,i,j**, образовывалась смесь продуктов реакции. Вероятно, причиной этого является образование интермедиатов, аналогичных по структуре соединению **15**. Вследствие лабильности и возможности миграции любой из ацильных групп перегруппировка этих интермедиатов приводит к образованию смеси соединений.

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений **3a–k**

| Соединение | Брутто-формула | Найдено, % Вычислено, % N | Т. пл., °C * | Выход, %, (метод синтеза) |
|------------|---|------------------------------|------------------|---------------------------|
| 3a | C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O | <u>32.2</u> 32.2 | 239–241 | 90 (A) |
| 3b | C ₁₀ H ₈ F ₃ N ₅ O | <u>25.9</u> 25.8 | 213–214 | 61 (A) |
| 3c | C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₃ | <u>25.2</u> 25.4 | 206 (с разл.) | 63 (A) |
| 3d | C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O | <u>28.8</u> 28.6 | 177–179 | 75 |
| 3e | C ₁₆ H ₁₅ N ₅ O | <u>24.0</u> 23.9 | 231–232 | 71 (A) |
| 3f | C ₁₅ H ₁₂ N ₆ O ₃ | <u>26.1</u> 25.9 | 282 (разл.) | 89 (A) |
| 3g | C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂ S | <u>21.3</u> 21.3 | 256–257 | 73 (A), 96 (B) |
| 3h | C ₉ H ₁₁ N ₅ O ₂ S | <u>27.7</u> 27.8 | 262–263 | 81 (A) |
| 3i | C ₁₁ H ₁₃ N ₅ O | <u>30.5</u> 30.3 | 224–225 | 75 (A), 70 (B) |
| 3j | C ₁₆ H ₁₅ N ₅ O | <u>23.9</u> 23.7 | 168–170 | 63 (A), 45 (B) |
| 3k | C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₂ S | <u>20.4</u> 20.4 | 271–273 | 65 (A) |

* Растворители: EtOH (соединения **3a–e, h–j**) и DMF–EtOH (соединения **3f,g,k**).

Т а б л и ц а 2

Характеристики соединений **3a–k**

| Соединение | Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) | ИК спектр, ν , см^{-1} | УФ спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) |
|------------|--|--|---|
| 3a | 2.05 (3H, c, CH_3); 6.38 (2H, c, NH_2); 7.30–7.55 (5H, м, C_6H_5); 9.92 (1H, c, NH) | 1670 (CO), 3430 (NH_2) | 246 (8.9) |
| 3b | 6.40 (2H, c, NH_2); 7.25–7.40 (3H, м, аром.); 8.0 (2H, м, аром.); 12.5 (1H, c, NH) | 1680 (CO), 3430 (NH_2) | 288 (21.5) |
| 3c | 2.45 (4H, м, 2CH_2); 6.47 (2H, c, NH_2); 7.30–7.55 (5H, м, C_6H_5); 10.12 (1H, c, NH); 12.10 (1H, уш. c, HO) | 1700 (CO), 3470 (NH_2) | 244 (9.6) |
| 3d | 0.94 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3); 1.60 (2H, м, CH_2); 2.25 (2H, м, CH_2); 6.38 (2H, c, NH_2); 7.28–7.56 (5H, м, C_6H_5); 9.89 (1H, c, NH) | 1650 (CO), 3360 (NH_2) | 246 (9.1) |
| 3e | 2.40 (3H, c, CH_3); 6.35 (2H, c, NH_2); 7.21–7.88 (9H м, аром.); 10.27 (1H, c, NH) | 1670 (CO), 3470 (NH_2) | 246 (18.2) |
| 3f | 6.45 (2H, c, NH_2); 7.35–7.50 (5H, м, C_6H_5); 8.17 (2H, д, $J = 8.9$, аром.); 8.33 (2H, д, $J = 8.9$, аром.); 10.80 (1H, c, NH) | 1680 (CO), 3440 (NH_2) | 256 (15.1) |
| 3g | 2.38 (3H, c, CH_3); 6.40 (2H, c, NH_2); 7.30–7.85 (9H, м, аром.); 10.65 (1H, c, NH) | 1160 (SO_2), 3470 (NH_2) | 223 пл. (18.7), 248 пл. (8.3) |
| 3h | 3.25 (3H, c, CH_3); 6.60 (2H, c, NH_2); 7.32–7.50 (5H, м, C_6H_5); 10.46 (1H, c, NH) | 1150 (SO_2), 3440 (NH_2) | 246 пл. (5.5) |
| 3i | 2.0 (3H, c, CH_3); 5.01 (2H, c, CH_2); 6.25 (2H, c, NH_2); 7.15–7.38 (5H, м, C_6H_5); 9.80 (1H, c, NH) | 1660 (CO), 3370 (NH_2) | 227 пл. (7.1) |
| 3j | 5.07 (2H, c, CH_2); 6.30 (2H, c, NH_2); 7.25–7.50 (8H, м, аром.); 7.92 (2H, м, аром.); 10.15 (1H, c, NH) | 1670 (CO), 3450 (NH_2) | 224 пл. (13.6) |
| 3k | 2.41 (3H, c, CH_3); 4.93 (2H, c, CH_2); 6.27 (2H, c, NH_2); 7.09–7.28 (7H, м, аром.); 7.73 (2H, м, аром.); 10.40 (1H, c, NH) | 1150 (SO_2), 3430 (NH_2) | 223 пл. (14.4) |

При попытках получить диацилпроизводные триазолов **1a,b**, сочетающие различные ацильные группы в одной молекуле, путем ацилирования соединений **3a–f,i,j**, образовывалась смесь продуктов реакции. Вероятно, причиной этого является образование интермедиатов, аналогичных по структуре соединению **15**. Вследствие лабильности и возможности миграции любой из ацильных групп перегруппировка этих интермедиатов приводит к образованию смеси соединений. Проацилировать 5-аминогруппу сульфонилхлоридами **2g,h** не удалось, вероятно, по причине пониженной реакционной способности сульфонилхлоридов по сравнению с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот. При взаимодействии соединений **1a,b** и **9** с избытком сульфонилхлоридов в пиридине образовывались только моноссульфонилпроизводные **3g,h,k** и **11b**, а при нагревании 5-амино-3-ациламино-1-*R*-1,2,4-триазолов **3a–f** с сульфонилхлоридами в аналогичных условиях были выделены исходные соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian UNITY-300 (300 МГц) в DMCO-d_6 , внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – на приборе Specord IR-75 в вазелиновом масле.

УФ спектры получены на спектрофотометре СФ-26 в воде.

Исходные соединения синтезированы по известным методикам: **1a** [7], **1b**, **4a** [9], **10a,b** [3], **10c** [16].

5-Амино-3-ациламино-1-R-1,2,4-триазолы 3a–f,i,j и **5-амино-3-сульфоиламино-1-R-1,2,4-триазолы 3g,h,k**. А. К смеси 6 ммоль соединения **1a** или **1b**, 0.5 мл пиридина и 5 мл ацетонитрила прибавляют по каплям раствор 6.6 ммоль ангидрида (для соединений **3a–c,i**), хлорангидрида (для соединений **3d–f,j**) или сульфонилхлорида (для соединений **3g,h,k**) в 3 мл ацетонитрила. Реакционную массу кипятят 10 мин, охлаждают до 20 °С, выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из этанола. Для выделения соединения **3c** реакционную смесь подкисляют 2 н. раствором HCl до pH 3–4.

Б. К смеси 1.00 г (7.09 ммоль) соединения **10a** и 10 мл ДМСО приливают раствор 0.2 г (8.51 ммоль) Na в 2 мл MeOH, затем при перемешивании добавляют 1.33 г (7.8 ммоль) бензилбромид. Реакционную смесь перемешивают 10 ч при 20 °С, растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают водой и кристаллизуют из этанола. Получают соединение **3i**, которое по физико-химическим свойствам идентично полученному по методу А.

Аналогично из бензоилпроизводного **10b** получают соединение **3j**, из тозилпроизводного **10c** – соединение **3k**.

В. Смесь 0.3 г (0.67 ммоль) соединения **16**, 3 мл спирта и 1 мл конц. HCl кипятят 2 ч, затем нейтрализуют насыщенным раствором NaOAc, выпавший осадок соединения **3g** отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из смеси ДМФА–EtOH. Соединение идентично полученному по методу А.

3-Ацетиламино-5-бензилденамино-1-фенил-1,2,4-триазол (6). Смесь 1 г (4.6 ммоль) соединения **3a**, 0.59 г (5.52 ммоль) бензальдегида и 1 мл ДМФА кипятят 1 ч, разбавляют 10 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 10 мл). Экстракт высушивают CaCl₂, хлороформ отгоняют, остаток кристаллизуют из CCl₄ и получают 0.8 г (57%) соединения **6**, т. пл. 148–149 °С. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 248 (16 600), 320 пл. (9 900). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1620 (C=N), 1670 (CO). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.09 (3H, с, CH₃); 7.60–8.05 (10H, м, 2C₆H₅); 9.23 (1H, с, CH=N); 10.57 (1H, с, NH). Найдено, %: N 22.8. C₁₇H₁₅N₅O. Вычислено, %: N 22.9.

3-Ацетиламино-5-бензиламино-1-фенил-1,2,4-триазол (7). К раствору 0.6 г (2 ммоль) соединения **6** в 10 мл этанола прибавляют порциями 0.11 г (2.9 ммоль) NaBH₄ в течение 10 мин при 50–60 °С. Затем смесь кипятят 30 мин и разбавляют 10 мл воды. Выпавший осадок соединения **7** кристаллизуют из спирта. Выход 0.52 г (85%), т. пл. 133–134 °С. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 252 (8 000). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1660 (CO). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.00 (3H, с, CH₃); 4.47 (2H, д, J = 5.9, CH₂); 7.08 (1H, т, J = 5.9, NH); 7.15–7.60 (10H, м, 2C₆H₅); 10.02 (1H, с, NH). Найдено, %: N 22.8. C₁₇H₁₇N₅O. Вычислено, %: N 22.8.

3-Амино-5-бензиламино-1-фенил-1,2,4-триазол (8). Смесь 0.5 г (1.63 ммоль) соединения **7**, 1 мл конц. HCl и 3 мл этанола кипятят 2 ч, затем приливают 8 мл 10% водного раствора NaOAc. Выпавший осадок кристаллизуют из этанола. Выход 0.36 г (60%), т. пл. 127–128 °С. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 264 (6500). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3420 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 4.40 (2H, д, J = 5.8, CH₂); 5.18 (2H, с, NH₂); 6.97 (1H, т, J = 5.8, NH); 7.20–7.50 (10H, м, 2C₆H₅). Найдено, %: N 26.5. C₁₅H₁₅N₅. Вычислено, %: N 26.4.

5-Амино-3-бензиламино-1-фенил-1,2,4-триазол (9). К суспензии 1 г (3.8 ммоль) 5-амино-3-бензилденамино-1,2,4-триазола **4a** [9] в 10 мл этанола прибавляют порциями 0.22 г (5.7 ммоль) NaBH₄ в течение 10 мин при 50–60 °С. Затем смесь кипятят 30 мин и разбавляют 10 мл воды. Выпавший осадок кристаллизуют из этанола. Выход 0.7 г (70%), т. пл. 165–166 °С. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 264 (6600). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3450 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 4.25 (2H, д, J = 6.0, CH₂); 6.24 (2H, с, NH₂); 6.27 (1H, т, J = 6.0, NH); 7.15–7.50 (10H, м, 2C₆H₅). Найдено, %: N 26.2. C₁₅H₁₅N₅. Вычислено, %: N 26.4.

5-Амино-3-(N-ацетил-N-бензил)амино-1-фенил-1,2,4-триазол (11a) и **5-ацетиламино-3-(N-ацетил-N-бензил)амино-1-фенил-1,2,4-триазол (12)**. Смесь 0.8 г (3 ммоль) соединения **9**, 0.5 мл пиридина, 0.37 г (3.6 ммоль) Ac₂O и 3 мл ацетонитрила кипятят 6 ч, охлаждают, выпавший осадок соединения **11a** отфильтровывают и кристаллизуют из этанола. Выход 0.54 г (59%), т. пл. 194–196 °С. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 242 (7500). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1670 (CO), 3470 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.26 (3H, с, CH₃); 4.91 (2H, с, CH₂); 6.66 (2H, с, NH₂); 7.15–7.53 (10H, м, 2C₆H₅). Найдено, %: N 22.5. C₁₇H₁₇N₅O. Вычислено, %: N 22.8.

К реакционной смеси после отделения соединения **11a** добавляют 8 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в хлороформе и пропускают через колонку с оксидом алюминия (4 × 3 см). Хлороформ отгоняют, соединение **12** кристаллизуют из этанола. Выход 0.20 г (19%), т. пл. 131–133 °С. УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 238 пл. (7800). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (CO), 1720 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.98 (3H, с, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 5.00 (2H, с, CH_2); 7.15–7.55 (10H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$); 10.58 (1H, с, NH). Найдено, %: N 20.3. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: N 20.0.

5-Амино-3-(N-бензил-N-*n*-толуолсульфонил)амино-1-фенил-1,2,4-триазол (11b) син-тезируют аналогично соединению **11a** сульфонилированием соединения **9** *n*-толуолсульфонилхлоридом. Выход 84%, т. пл. 170–172 °С (из этанола). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 250 (10 400). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1160 (SO_2), 3430 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.41 (3H, с, CH_3); 4.92 (2H, с, CH_2); 6.38 (2H, с, NH_2); 7.18–7.50 (12H, м, аром.); 7.78 (2H, м, аром.). Найдено, %: N 16.3. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 16.7.

3,5-Диацетиламино-1-фенил-1,2,4-триазол (13a). Смесь 1.05 г (6 ммоль) соединения **1a** и 5 мл Ac_2O кипятят 6 ч, избыток ангидрида отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из смеси ДМФА–EtOH, 1:2. Выход 1.28 г (82%), т. пл. 210–212 °С. УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 218 пл. (18 000). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.96 (3H, с, CH_3); 2.04 (3H, с, CH_3); 7.35–7.58 (5H, м, C_6H_5); 10.48 (1H, с, NH); 10.58 (1H, с, NH). Найдено, %: N 27.2. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: N 27.0.

3,5-Ди-*n*-метилбензоиламино-1-фенил-1,2,4-триазол (13b). Смесь 6 ммоль соединения **1a**, 2.78 г (18 ммоль) *n*-метилбензоилхлорида и 5 мл пиридина кипятят 6 ч, затем выливают в 20 мл воды. Выпавшее масло промывают водой и растворяют в 5 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают и кристаллизуют из этанола. Выход 1.53 г (62%), т. пл. 154–156 °С. УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 252 (37 700). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.36 (3H, с, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 7.30–7.58 (9H, м, аром.); 7.78–7.91 (4H, м, аром.); 10.86 (1H, с, NH); 11.05 (1H, с, NH). Найдено, %: N 16.7. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: N 17.0.

3,5-Ди-*n*-метилбензиламино-1-фенил-1,2,4-триазол (14). К суспензии 1 г (2.4 ммоль) соединения **13b** в 30 мл ТГФ порциями прибавляют 0.37 г (9.6 ммоль) алюмогидрида лития. Смесь кипятят 3 ч, добавляют 2 мл воды и отгоняют растворитель. Остаток экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл), хлороформ отгоняют, полученное соединение кристаллизуют из этанола. Выход 0.63 г (68%), т. пл. 105–106 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3450 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.25 (6H, с, 2CH_3); 4.18 (2H, д, $J = 6.4$, CH_2); 4.36 (2H, д, $J = 5.7$, CH_2); 6.25 (1H, т, $J = 6.4$, NH); 6.91 (1H, т, $J = 5.7$, NH); 7.07–7.45 (13H, м, аром.) Найдено, %: N 18.3. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_5$. Вычислено, %: N 18.3.

5-Амино-3-(N-*n*-метилбензоил-N-*n*-толуолсульфонил)амино-1-фенил-1,2,4-триазол (15). Смесь 1 г (3 ммоль) соединения **3g**, 0.5 мл пиридина, 0.7 г (4.5 ммоль) *n*-метилбензоилхлорида и 3 мл ацетонитрила кипятят 6 ч, охлаждают и добавляют 10 мл воды. Выпавший осадок растворяют при нагревании в 70 мл хлороформа и дважды пропускают через колонку с оксидом алюминия (4 × 3 см). Хлороформ отгоняют, остаток кристаллизуют из этанола. Выход 0.31 г (23%), т. пл. 187–188 °С. УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 240 (25 200). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1170 (SO_2), 1710 (CO), 3420 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.42 (3H, с, CH_3); 2.64 (3H, с, CH_3); 6.78 (2H, с, NH_2); 7.14–7.20 (2H, м, аром.); 7.36–7.52 (9H, м, аром.); 7.94 (2H, м, аром.). Найдено, %: N 16.0. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 15.7.

5-*n*-Метилбензоиламино-3-*n*-толуолсульфониламино-1-фенил-1,2,4-триазол (16). А. Смесь 1 г (3 ммоль) соединения **3g**, 3 мл пиридина и 0.7 г (4.5 ммоль) *n*-метилбензоилхлорида **2e** кипятят 6 ч, охлаждают и добавляют 5 мл этанола. Выпавший осадок кристаллизуют из смеси ДМФА–EtOH, 1:2. Выход 0.82 г (61%), т. пл. 276–278 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1160 (SO_2), 1660 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (3H, с, CH_3); 2.37 (3H, с, CH_3); 7.28–7.44 (9H, м, аром.); 7.73 (2H, д, $J = 8.2$, аром.); 7.85 (2H, д, $J = 8.2$, аром.); 10.97 (1H, с, NH); 11.38 (1H, с, NH). Найдено, %: N 15.8. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 15.7.

Б. Смесь 0.5 г (1.1 ммоль) соединения **15**, 2 мл пиридина и каталитическое количество хлорангидрида **2e** кипятят 6 ч. Соединение **16** выделяют и очищают аналогично методу А. Выход 0.45 г (90%), соединение идентично полученному по методу А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. G. Van Den Boss, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 836 (1960).
2. C. D. Selassie, E. J. Lien, T. A. Khwaja, *J. Pharm. Sci.*, **70**, 1281 (1981).

3. М. С. Певзнер, Н. В. Гладкова, Т. А. Кравченко, *ЖОрХ*, **32**, 1230 (1996).
4. М. И. Бармин, О. А. Колесников, В. П. Кононенко, В. В. Мельников, *Журн. прикл. химии*, **73**, 1916 (2000).
5. G. Pellizzari, C. Roncagliolo, *Gazz. Chim. Ital.*, **31**, 477 (1901).
6. P. Papini, S. Checchi, *Gazz. Chim. Ital.*, **80**, 100 (1950).
7. E. A. Steck, R. P. Brundage, L. T. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3929 (1958).
8. J. Reiter, L. Pongo, T. Somorai, P. Dvortsak, *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 401 (1986).
9. J. J. Fuentes, J. A. Lenoir, *Can. J. Chem.*, **54**, 3620 (1976).
10. В. В. Липсон, С. М. Десенко, В. Д. Орлов, О. В. Шишкин, М. Г. Широбокова, В. Н. Черненко, Л. И. Зиновьева, *ХГС*, 1542 (2000).
11. J. Reiter, L. Pongo, P. Dvortsak, *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 127 (1987).
12. Н. К. Береснева, В. А. Лопырев, К. Л. Крупин, *ХГС*, 1118 (1969).
13. Г. Л. Старова, О. В. Франк-Каменецкая, В. В. Макаровский, В. А. Лопырев, *Кристаллография*, **25**, 1292 (1980).
14. A. Kalman, G. Argay, *J. Mol. Struct.*, **102**, 391 (1983).
15. A. Kalman, L. Parkanyi, J. Reiter, *J. Mol. Struct.*, **118**, 293 (1984).
16. W. A. Kleschik, J. E. Dunbar, S. W. Snider, A. P. Vinogradoff, *J. Org. Chem.*, **53**, 3120 (1988).

Южно-Российский государственный
технический университет,
Новочеркасск 346428, Россия
e-mail: tnw@novoch.ru

Поступило в редакцию 19.04.2005