

Т. В. Глухарева, Л. В. Дюдя, Ю. Ю. Моржерин, А. В. Ткачев<sup>а</sup>,  
В. А. Бакулев

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-ГИДРАЗОНО-1,2,3-ТИАДИАЗОЛОВ С ТОЛУОЛОМ И КСИЛОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ $PCl_5$

При обработке 5-гидразоно-1,2,3-тиадиазолов пентахлоридом фосфора в толуоле или ксилоле протекает аномальная перегруппировка Димрота в взаимодействие образующейся маркаптофункции с метильной группой растворителя с образованием 5-бензилмеркапто-1,2,3-триазола.

**Ключевые слова:** 1,2,3-тиадиазол, 1,2,3-триазол, перегруппировка Димрота.

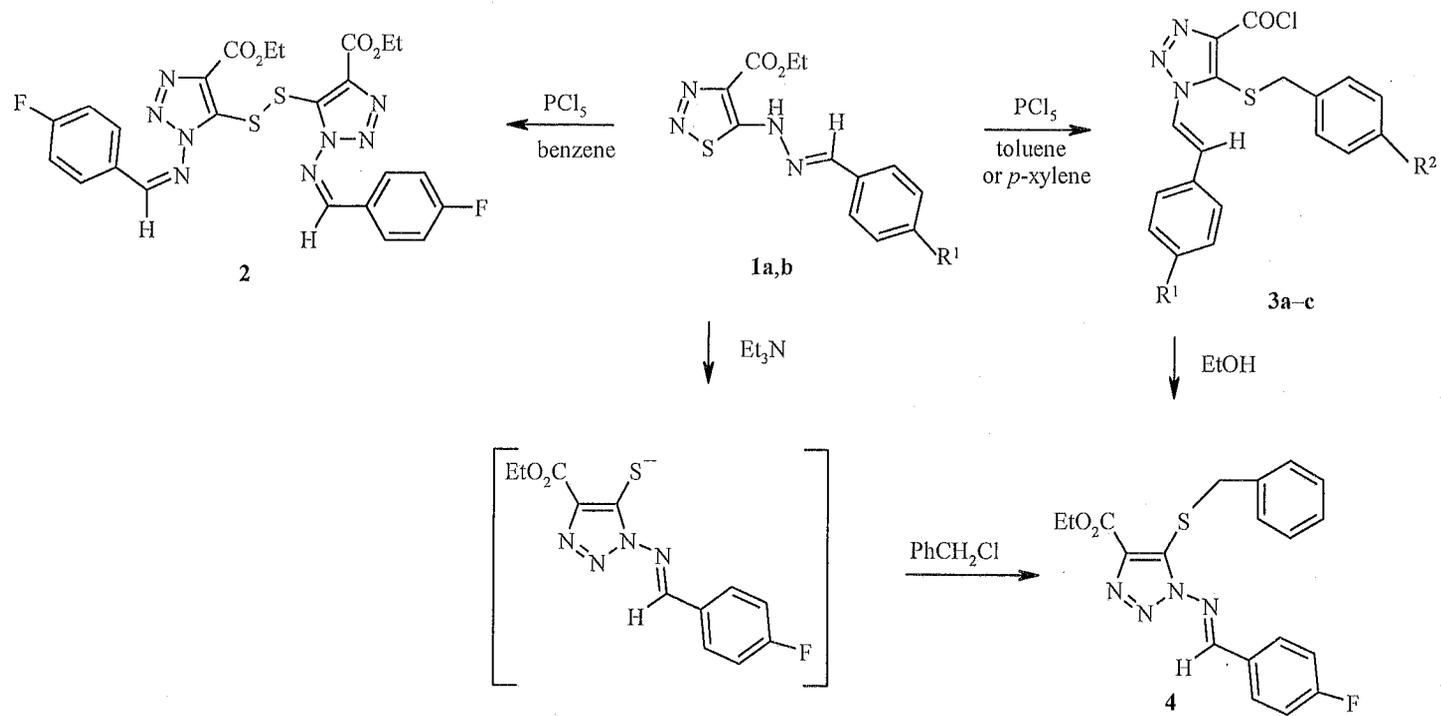
Перегруппировка Димрота [1] 5-аминопроизводных 1,2,3-тиадиазола в 5-меркапто-1,2,3-триазолы протекает в основных средах [2]. Описан только один пример аномального протекания данной трансформации в кислой среде [3]: при обработке хлористым сульфуром 5-амино-1,2,3-тиадиазола образуется бис(1,2,3-триазолил)дисульфид. Мы показали, что при обработке тиадиазолилгидразона **1b** пентахлоридом фосфора в бензоле также протекает аналогичная перегруппировка с образованием бистриазолилдисульфида **2**. Однако при кипячении соединений **1a, b** в толуоле или *n*-ксилоле в присутствии  $PCl_5$  выделялись хлорангидриды 5-бензилмеркапто-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты **3a–c**.

При нагревании хлорангидрида **3b** в этаноле в течение 30 мин мы получили соответствующий эфир **4**. Следует отметить, что взаимодействие соединений **3** со спиртом при комнатной температуре не протекает. Возможно, хлорангидриды **3** являются мало активными вследствие стерических затруднений. Соединение **4** получали также встречным синтезом: перегруппировкой гидразона **1b** под действием триэтиламина с последующим алкилированием по атому серы хлористым бензилом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Бис(1-(4-фторбензилиденамино)-4-этоксикарбонил-1,2,3-триазолил-5)дисульфид (2).** Выход 0.33 г (33%). Т. пл. 118–120 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 9.42 (1H, с, CH); 7.35–7.48 (2H, м, ArH); 7.13 (2H, д, *J* = 9.1, ArH); 4.35 (2H, к, *J* = 7.0, CH<sub>2</sub>); 1.33 (3H, т, *J* = 7.0, CH<sub>3</sub>). Найдено, %: N 19.02; S 10.76. C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>F<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 19.10; S 10.94.

**Хлорангидрид 5-бензилтио-1-(3-метоксибензилиденамино)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (3a).** Выход 60%. Т. пл. 110 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 9.2 (1H, с, CH); 7.87 и 7.03 (4H, д. д., *J* = 8.8, ArH); 7.24–7.26 (5H, м, Ph); 4.44 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 3.92 (3H, с, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 141.02 (с, C<sub>(4)</sub>); 135.03 (с, C<sub>(5)</sub>); 38.30 (т, SCH<sub>2</sub>); 127.86 (д, C<sub>(6)</sub>); 128.55 (д, C<sub>(6)</sub>); 128.73 (д, C<sub>(6m)</sub>); 135.26 (с, C<sub>(7)</sub>); 55.44 (к, OCH<sub>3</sub>); 141.65 (д, C<sub>(6m)</sub>); 123.91 (с, C<sub>(7)</sub>); 131.45 (д, C<sub>(6)</sub>); 163.80 (с, C<sub>(6)</sub>); 160.04 (с, COCl). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 386 [M]<sup>+</sup> (3). Найдено, %: C 56.08; H 3.82; Cl 9.4; S 8.33. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 55.89; H 3.90; Cl 9.16; S 8.29.



**1 a** R<sup>1</sup> = OMe, **b** R<sup>1</sup> = F; **3 a** R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H; **b** R<sup>1</sup> = F, R<sup>2</sup> = H; **c** R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = Me

Хлорангидрид 5-бензилтио-1-(4-фторбензилиденамино)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (3b). Выход 65%. Т. пл. 112 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1740 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.38 (1H, с, CH); 8.1 (2H, д. д.,  $J = 8.8$ ,  $J = 5.4$ , ArH); 7.44 (2H, д.,  $J = 8.8$ , ArH); 7.16–7.48 (5H, м, Ph); 4.46 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 374 [ $\text{M}]^{++}$  (2). Найдено, %: N 19.55; S 8.86.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClFN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: N 19.95; S 8.56.

Хлорангидрид 1-(4-метоксибензилиденамино)-5-(4-метилбензилтио)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (3c). Выход 0.73 г (65%). Т. пл. 114–116 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1700 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.18 (1H, с, CH); 7.87 и 7.11 (4H, д. д.,  $J = 7.0$ , ArH); 7.03 и 7.07 (4H, д. д.,  $J = 7.0$ , ArH); 4.40 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.91 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 2.25 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 56.08; H 3.82; Cl 9.4; S 8.33.  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 55.89; H 3.90; Cl 9.16; S 8.29.

Этиловый эфир 5-бензилтио-1-(4-фторбензилиденамино)-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (4). Методика 1. Выход 0.28 г (39%). Т. пл. 114–116 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.40 (1H, с, CH); 7.43 и 7.45 (2H, д. д.,  $J = 8.2$ , ArH); 7.10–7.30 (5H, м, Ph); 4.44 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.34 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1.31 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: S 8.85.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FN}_4\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: S 8.70.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02-03-96421 Урал) и гранта CDRF Project No. RC1-2393-EK-02.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Kindt-Larsen, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1800 (1962).
2. W. Dehaen, M. Voets, V. A. Bakulev, in *Adv. in Nitrogen Heterocycl.*, JAI Press Inc. Stamford, Connecticut, 2000, **4**, 37.
3. Ю. М. Шафран, В. А. Бакулев, В. А. Шевырин, М. Ю. Колобов, *XTC*, 840 (1993).

Уральский государственный технический  
университет, Екатеринбург 620002, Россия,  
e-mail: morzherin@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 19.03.2002

<sup>a</sup>Новосибирский институт органической  
химии, Новосибирск 630090, Россия  
e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru