

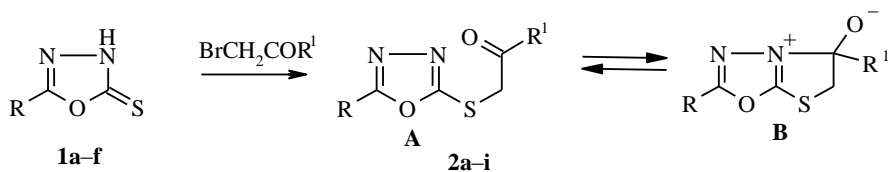
А. Н. Красовский, А. П. Андрушко, А. М. Демченко

О РЕАКЦИИ 5-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-2-АРОИЛМЕТИЛТИО-  
1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ С БОРФТОРИДАМИ  
АРИЛДИАЗОНИЯ

5-Арил(гетарил)-2-ароилметилтио-1,3,4-оксадиазолы проявляют свойства СН-кислот и легко реагируют с борфторидами арилдiazония по активной метиленовой группе с образованием продуктов азосочетания. Изучены спектральные характеристики синтезированных соединений.

**Ключевые слова:** 5-арил(гетарил)-2-ароилметилтио-1,3,4-оксадиазолы, 5-арил(гетарил)-2-(1-ароил-1-гидразонометилтио)-1,3,4-оксадиазол, реакции азосочетания с борфторидами diaзония.

В продолжение исследований по синтезу и изучению свойств соединений, содержащих активную метиленовую группу [1–6], взаимодействием 5-арил(гетарил)-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тионов (**1a–f**) с замещенными фенацилбромидами [7] получены 5-арил(гетарил)-2-ароилметилтио-1,3,4-оксадиазолы (**2a–i**), которые могут существовать в двух таутомерных формах А и В [8]. Анализ данных ЯМР <sup>1</sup>Н и ИК спектров (табл. 1, 2) однозначно свидетельствует о существовании соединений **2a–i** в открытой таутомерной форме А, подобно N-замещенным 2-ацилметилтиобензимидазолам [9]. Действительно, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н соединений **2a–i** протоны метиленовой группы фенацильного заместителя проявляются в виде синглета в области 5.03–5.26 м. д., в то время как при реализации структуры В можно было ожидать характерных сигналов АВ-системы вследствие наличия асимметрического центра. Более того, в ИК спектрах наблюдаются характерные полосы валентных колебаний группы СО в области 1670–1690 см<sup>-1</sup>, что подтверждает структуру А.



**1a** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **b** R = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **c** R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **d** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; **e** R = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N; **f** R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.  
**2a\*** R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **b** R = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **c** R = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**d** R = 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **e** R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **f** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>,  
R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **g\*** R = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **h\*** R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **i** R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N,  
R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (\* — соединения, синтез и свойства которых описаны в работе [7])

Соединения **2a–i** проявляют свойства СН-кислот и легко реагируют с борфторидами арилдиазония по активной метиленовой группе с образованием продуктов азосочетания (**3a–m**). О подвижности атомов водорода метиленовой группы свидетельствует и тот факт, что при добавлении D<sub>2</sub>O в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2** исчезает синглет протонов группы СН<sub>2</sub> и появляется синглет СН в области 5.0–5.1 м. д. вследствие замены протона на дейтерий.

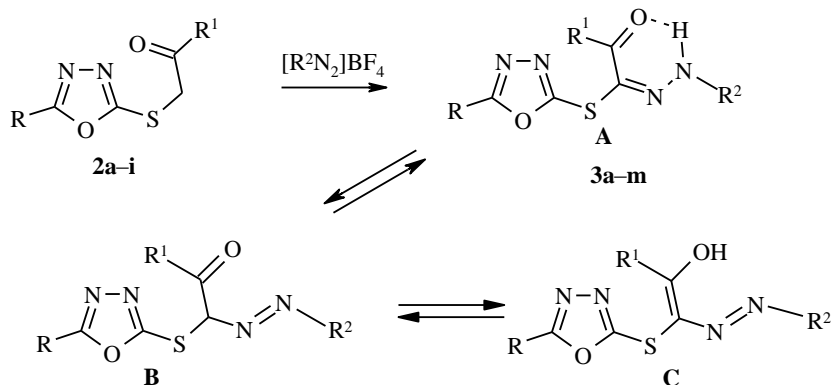
Соединения **3a–m** теоретически могут существовать в трех таутомерных формах: кетогидразонной (А), азокетонной (В) или азоенольной (С) [10]. Не исключено также образование внутримолекулярной водородной связи по атомам O<sup>1</sup> и N<sup>3</sup> молекулы.

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений **2a–i\***, **3a–m**

| Соединение | Брутто-формула  | Найдено, %<br>Вычислено, % |                     | Т. пл.,<br>°С | Выход,<br>% |
|------------|---|----------------------------|---------------------|---------------|-------------|
|            |   | N                          | S                   |               |             |
| <b>2b</b>  | C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                 | <u>7.39</u><br>7.47        | <u>8.45</u><br>8.54 | 118.5–119     | 81          |
| <b>2c</b>  | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S               | <u>6.58</u><br>6.84        | <u>7.80</u><br>7.83 | 162–163       | 85          |
| <b>2d</b>  | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S                 | <u>9.89</u><br>10.0        | <u>7.58</u><br>7.63 | 147–148.5     | 92          |
| <b>2e</b>  | C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S                  | <u>8.05</u><br>8.11        | <u>9.20</u><br>9.24 | 154–155       | 83          |
| <b>2f</b>  | C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                 | <u>7.98</u><br>8.12        | <u>9.21</u><br>9.30 | 106–107       | 75          |
| <b>2i</b>  | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S                 | <u>12.2</u><br>12.7        | <u>9.60</u><br>9.65 | 150–151       | 91          |
| <b>3a</b>  | C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S                   | <u>13.5</u><br>13.1        | <u>8.02</u><br>7.48 | 168–171       | 54          |
| <b>3b</b>  | C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S                 | <u>12.8</u><br>13.4        | <u>6.21</u><br>6.11 | 267–268       | 72          |
| <b>3c</b>  | C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> BrClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S               | <u>12.9</u><br>12.5        | <u>5.70</u><br>5.73 | 252–253       | 75          |
| <b>3d</b>  | C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S | <u>11.0</u><br>10.2        | <u>6.01</u><br>5.84 | 184.5–185     | 64          |
| <b>3e</b>  | C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S                 | <u>12.1</u><br>12.6        | <u>5.82</u><br>5.76 | 210–210.5     | 67          |
| <b>3f</b>  | C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S                  | <u>13.8</u><br>14.2        | <u>6.52</u><br>6.49 | 253–254.5     | 72          |
| <b>3g</b>  | C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S                 | <u>11.3</u><br>11.7        | <u>6.73</u><br>6.69 | 204–205       | 65          |
| <b>3h</b>  | C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S                 | <u>14.0</u><br>14.2        | <u>6.51</u><br>6.48 | 241–242       | 68          |
| <b>3i</b>  | C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S                   | <u>16.4</u><br>16.9        | <u>7.93</u><br>7.70 | 194–194.5     | 75          |
| <b>3j</b>  | C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S                   | <u>19.0</u><br>18.8        | <u>7.23</u><br>7.17 | 247–248.5     | 74          |
| <b>3k</b>  | C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S                   | <u>18.5</u><br>18.8        | <u>7.20</u><br>7.17 | 196–197       | 70          |
| <b>3l</b>  | C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S                 | <u>14.5</u><br>15.0        | <u>6.91</u><br>6.87 | 227–227.5     | 67          |
| <b>3m</b>  | C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S                 | <u>17.1</u><br>17.5        | <u>6.71</u><br>6.67 | 262–262.5     | 76          |

\* Соединения **2a**, **2g** и **2h** описаны в [7].



**3a**  $R = R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = 4-C_2H_5C_6H_4$ ; **b**  $R = 3-BrC_6H_4$ ,  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$ ;  
**c**  $R = 3-BrC_6H_4$ ,  $R^1 = 4-ClC_6H_4$ ,  $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$ ; **d**  $R = 3-BrC_6H_4$ ,  $R^1 = C_6H_5$ ,  
 $R^2 = 2,4-Cl_2C_6H_3$ ; **e**  $R = 3-BrC_6H_4$ ,  $R^1 = 4-O_2NC_6H_4$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ; **f**  $R = 4-FC_6H_4$ ,  
 $R^1 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$ ; **g**  $R = C_6H_5CH_2$ ,  $R^1 = 4-ClC_6H_4$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ;  
**h**  $R = C_6H_5CH_2$ ,  $R^1 = 4-ClC_6H_4$ ,  $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$ ; **i**  $R = 3-C_5H_4N$ ,  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ ;  
**j**  $R = 3-C_5H_4N$ ,  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$ ; **k**  $R = 4-C_5H_4N$ ,  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$ ;  
**l**  $R = 4-C_5H_4N$ ,  $R^1 = 4-ClC_6H_4$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ; **m**  $R = 4-C_5H_4N$ ,  $R^1 = 4-ClC_6H_4$ ,  
 $R^2 = 4-O_2NC_6H_4$

Т а б л и ц а 2

Данные спектров ЯМР  $^1H$  и ИК соединений 2a-i\*, 3a-m

| Соединение | ИК спектр, $\nu$ , см $^{-1}$ | Спектр ЯМР $^1H$ , $\delta$ , м. д. |               |                 |  |
|------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------|-----------------|--|
|            |                               | S—CH <sub>2</sub> —CO (2H, c)       | N—NH— (1H, c) | H—Ar (м)        | другие сигналы   |
| <b>2b</b>  | 1672                          | 5.22                                |               | 7.56–8.12 (9H)  |  |
| <b>2c</b>  | 1670                          | 5.18                                |               | 7.52–8.12 (8H)  |  |
| <b>2d</b>  | 1672                          | 5.26                                |               | 7.52–8.43 (8H)  |  |
| <b>2e</b>  | 1690                          | 5.12                                |               | 7.08–8.05 (8H)  | 3.88 (3H, c, OCH <sub>3</sub> )                                    |
| <b>2f</b>  | 1670                          | 5.03                                |               | 7.29–8.01 (9H)  | 4.24 (2H, c, CH <sub>2</sub> )                                     |
| <b>2i</b>  | 1680                          | 5.20                                |               | 7.62–8.81 (8H)  |  |
| <b>3a</b>  | 1650, 3120                    |                                     | 11.30         | 7.40–8.21 (14H) | 1.23 (3H, т, CH <sub>3</sub> );<br>2.70 (2H, к, CH <sub>2</sub> )  |
| <b>3b</b>  | 1650, 3126                    |                                     | 11.55         | 7.50–8.41 (13H) |  |
| <b>3c</b>  | 1650, 3120                    |                                     | 11.58         | 7.50–8.41 (12H) |  |
| <b>3d</b>  | 1650, 3100                    |                                     | 11.34         | 7.48–8.15 (12H) |  |
| <b>3e</b>  | 1650, 3130                    |                                     | 11.44         | 7.10–8.39 (12H) | 3.83 (3H, c, OCH <sub>3</sub> )                                    |
| <b>3f</b>  | 1660, 3160                    |                                     | 11.44         | 7.17–8.50 (12H) | 3.90 (3H, c, OCH <sub>3</sub> )                                    |
| <b>3g</b>  | 1660, 3184                    |                                     | 10.78         | 7.09–8.18 (13H) | 3.81 (3H, c, OCH <sub>3</sub> );<br>3.53 (2H, c, CH <sub>2</sub> ) |
| <b>3h</b>  | 1660, 3170                    |                                     | 10.85         | 7.21–8.24 (13H) | 3.57 (2H, c, CH <sub>2</sub> )                                     |
| <b>3i</b>  | 1650, 3160                    |                                     | 11.49         | 7.36–9.03 (13H) | 2.38 (3H, c, OCH <sub>3</sub> )                                    |
| <b>3j</b>  | 1650, 3130                    |                                     | 11.69         | 7.61–9.06 (13H) |  |
| <b>3k</b>  | 1670, 3128                    |                                     | 11.89         | 7.62–8.88 (13H) |  |
| <b>3l</b>  | 1660, 3168                    |                                     | 11.56         | 7.11–8.75 (12H) | 3.83 (3H, c, OCH <sub>3</sub> )                                    |
| <b>3m</b>  | 1660, 3126                    |                                     | 11.76         | 7.71–8.79 (12H) |  |

\* Соединения **2a**, **2g** и **2h** описаны в [7].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a–m** присутствуют сигналы протонов группы NH в виде синглета в области 10.78–11.89 м. д., а в ИК спектрах обнаружены характерные валентные колебания групп CO и NH в области 1650–1670 и 3128–3210  $\text{cm}^{-1}$  соответственно (табл. 2), что позволяет приписать им структуру соответствующих кетогидразонов (A).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборе Bruker-300 (300 МГц) в ДМСО- $d_6$  (внутренний стандарт TMS).

**5-R-2-Ароилметилтио-1,3,4-оксадиазолы (2a–i).** Растворяют 0.01 моль 1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тиона (**1a–f**) в 40 мл водного этанола, в котором содержится 0.56 г (0.01 моль) KOH, добавляют 0.01 моль  $\alpha$ -галогенкетона в 20 мл этанола. Реакционную смесь оставляют на 10–15 ч при температуре 18–20 °С, после чего добавляют 50 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой.

**5-R-2-[1-(R<sup>2</sup>-Гидразино)-2-R<sup>1</sup>-2-оксоэтилтио]-1,3,4-оксадиазолы (3a–m).** К раствору 0.01 моль 5-R-2-ароилметилтио-1,3,4-оксадиазола (**2a–i**) и 1 г безводного AcONa в смеси 30 мл AcOH и 5 мл Ac<sub>2</sub>O добавляют суспензию 0.01 моль борфторида арилдиазония в смеси 20 мл AcOH и 5 мл Ac<sub>2</sub>O. Реакционную смесь оставляют в темном месте при температуре 18–20 °С на 20–24 ч, осадок отфильтровывают.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, А. Б. Роман, *ХГС*, 822 (1971).
2. Е. Г. Кныш, А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, П. М. Шабельник, *ХГС*, 399 (1972).
3. А. Н. Красовский, Е. И. Богатырева, И. И. Сорока, П. М. Кочергин, Н. П. Гринь, *Хим.-фарм. журн.*, № 6, 51 (1977).
4. А. Н. Красовский, А. Б. Роман, Н. А. Клюев, А. Б. Беликов, П. М. Кочергин, И. И. Сорока, *Укр. хим. журн.*, **45**, 1095 (1979).
5. А. Н. Красовский, Н. М. Туркевич, М. И. Юрченко, П. М. Кочергин, И. И. Сорока, *Укр. хим. журн.*, **48**, 514 (1982).
6. М. О. Лозинский, А. Ф. Шиванюк, П. С. Пелькис, *ХГС*, 930 (1971).
7. Т. Sasaki, Е. Ito, I. Shimizu, *J. Org. Chem.*, **47**, 2757 (1982).
8. К. Э. Валтер, *Кольчато-цепная изомерия в органической химии*, Зинатне, Рига, 1978, 239.
9. А. Н. Красовский, А. Б. Роман, Н. А. Клюев, Т. И. Калмазан, И. И. Сорока, С. М. Клюев, *Химия природн. соед.*, 774 (1982).
10. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, 415.

Черниговский технологический институт,  
Чернигов 250027, Украина  
e-mail: demch@cn.relc.com

Поступило в редакцию 01.09.99