

УДК 547.794 + 547.789

Русин І.Ф., к.х.н., доц.; Стебівка Л.В., студ.; Кут М.М., асп.;  
 Онисько М.Ю., к.х.н., доц.; Лендел В.Г., д.х.н., проф.

## ВЗАЄМОДІЯ ПРОПЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ З 4-АЛКОКСИФЕНІЛТЕЛУРТРИХЛОРИДАМИ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: ivan\_rusyn@email.ua

Телуровмісні конденсовані похідні нітрогеновмісних гетероциклів, а особливо 1,2,4-триазолу, є перспективними з огляду на те, що ці сполуки можуть володіти цілою низкою цінних властивостей [1-4]. З цих причин розробка нових підходів до синтезу вищезгаданих гетероциклів є важливим і актуальним завданням сучасної органічної хімії.

Серед відомих в літературі методів одержання конденсованих телуровмісних похідних триазолу одним з найбільш зручних є електрофільна гетероциклізація ненасичених похідних під дією тетрагалогенідів телуру [5-7].

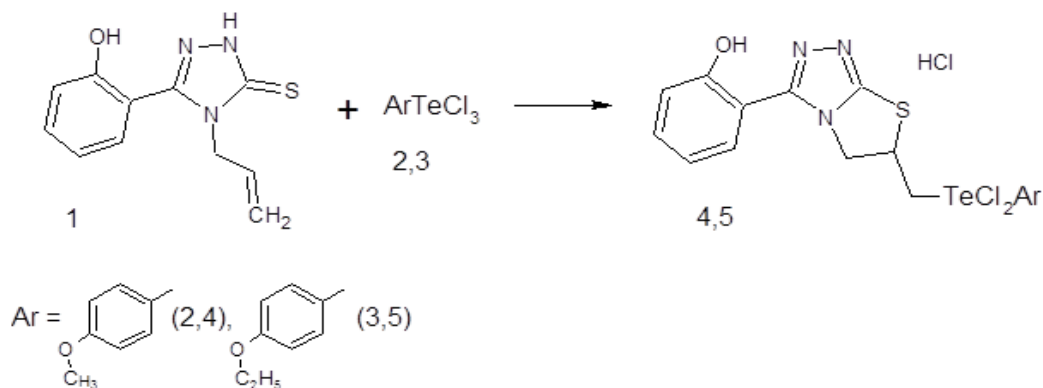
В той же час, використання в цих реакціях арилтелуртригалогенідів в якості телуровмісних електрофільних реагентів досліджено недостатньо. Разом з тим, це дозволило б суттєво розширити синтетичні можливості даного методу за рахунок комбінації замісників не тільки в молекулах вихідних ненасичених субстратів, але й в ароматичному фрагменті електрофіла.

З цих причин ми поставили за мету дослідити взаємодію ненасичених похідних 1,2,4-триазолу з арилтелуртригалогенідами, вивчити оптимальні умови проведення реакцій та ідентифікувати отримані

продукти. В якості модельних ненасичених субстратів нами були обрані 5-(2-гідроксифеніл)-4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіон та 5-феніл-3-алілтіо-4-феніл-1,2,4-триазол. Синтез сполук (1,6) здійснювали за описаними методиками [8]. Синтез електрофільних реагентів – арилтелуртригалогенідів (2,3) проводили за методикою [9].

Нами проведено дослідження взаємодії пропенільних похідних триазолів (1,6) з арилтелуртригалогенідами (2,3). В роботі [10] реакції алкенильних похідних гетероциклів проводили в середовищі льодяної оцтової кислоти при кімнатній температурі. Однак в цих умовах нам не вдалося виділити індивідуальних продуктів телуроциклізації через осмолення реакційної суміші. Зміна умов, а саме здійснення реакції арилтелуртригалогенідів з 4-пропеніл-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазол-3-тіоном 5 в середовищі хлороформу при кімнатній температурі протягом 6-8 годин дозволило отримати індивідуальні телуровмісні сполуки (контроль чистоти методом ТШХ), які згідно з даними ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопії, є конденсованими 6-дихлороарилтелурометил-3-R-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-c]-1,2,4-триазолами (4,5) (Схема 1).

Схема 1



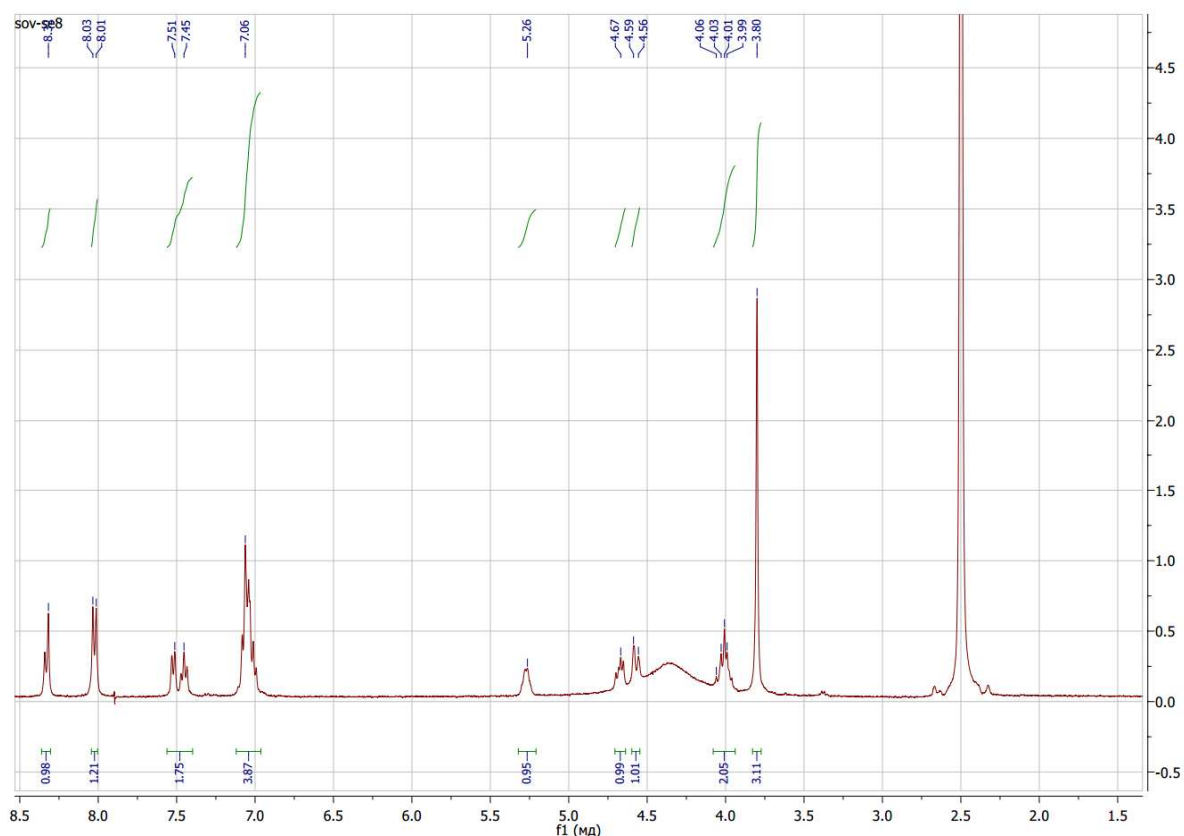
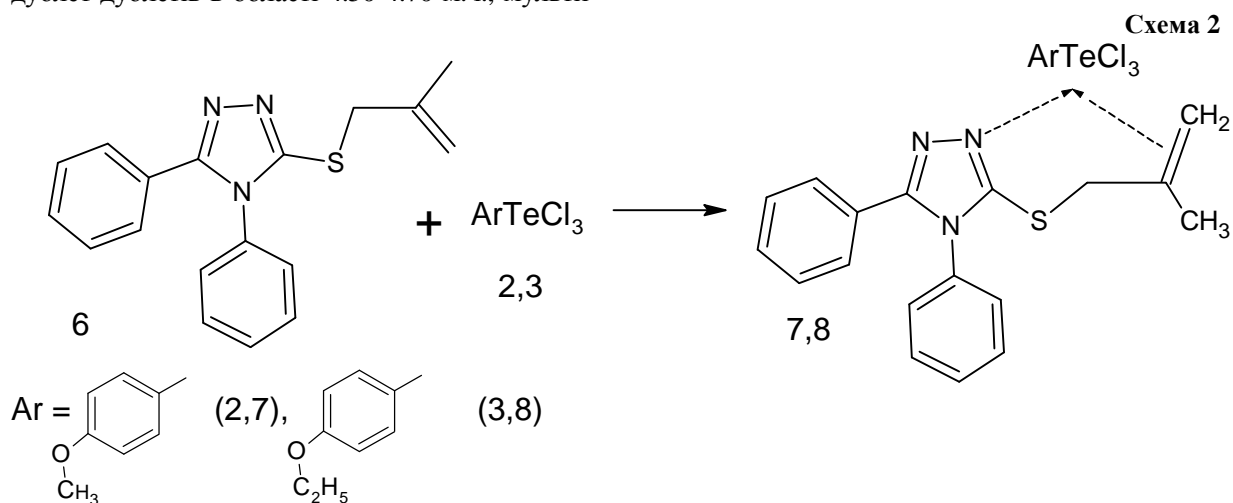


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  сполуки 4.

Так, в спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  сполуки 4 зникають сигнали алільного фрагменту вихідного триазолу 1 і наявна характерна картина спін-спінової взаємодії в системі  $\text{A}_2\text{BX}_2$ , що є підтвердженням утворення тіазолінового циклу, а саме: сигнали ендциклічної метиленової групи у вигляді двох дублет-дублетів в області 4.50-4.70 м.ч., мульти-

плет екзоциклічної метиленової групи при 4.02 м.ч. та сигнал метиного протону при 5.26 м.ч. Сигнали ароматичних протонів знаходяться в області 7.0-8.3 м.ч. Метильна група метокси-замісника проявляється у вигляді синглету при 3.80 м.ч.) (рис. 1).



5-Феніл-3-алілітіо-4-феніл-1,2,4-триазол **6** з арилтелуртрихлоридами (**2,3**) в аналогічних умовах утворює індивідуальні, хроматографічно чисті продукти, які за даними елементного аналізу є адуктами складу 1:1. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  отриманих адуктів наявні сигнали як металільних фрагментів вихідного триазолу **6**, так і сигнали аліфатичних та ароматичних протонів електрофілів, що свідчить про утворення комплексів (**7,8**) (Схема 2). Різна реакційна здатність N-пропенільних та S-пропенільних похідних триазолу в реакціях з арилтелуртрихлоридами, на нашу думку, пояснюється відносно вищою нуклеофільністю тійного атома Сульфуру в сполуці **1** порівняно з гетероциклічним атомом Нітрогену в сполуці **6**.

Таким чином, нами показано можливість використання арилтелуртригалогенідів в якості агентів електрофільної гетероциклізації ненасичених похідних 1,2,4-триазолу, в результаті чого одержано нові конденсовані телуровмісні гетероциклічні системи.

### Експериментальна частина

Спектри ПМР зняті на приладі "Varian VXR-300" (300 МГц) в ДМСО  $\text{D}_6$  з внутрішнім стандартом ТМС. ТШХ знято в системі гексан:спирт = 1:2 при 20°C на пластинках «Sorbfil».

Сполуки (1,6) синтезовані відповідно до описаних методик [7, 8].

4-Аліл-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4 триазол-3-тіон **1**

Вихід 86,7%,  $T_{\text{пл}}$  200°C, Знайдено, % N: 17,93  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$  Обчислено, % N: 18,01.

3-[(2-метилпроп-2-ен-1-іл)тіо]-4,5-дифеніл-1,2,4- триазол **6**

Вихід 81,5%,  $T_{\text{пл}}$  140°C,  $R_f$  = 0,67 (гексан:спирт 1:1), Знайдено, % N: 13,65  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$  Обчислено, % N: 13,67.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО- $\text{D}_6$  ( $\delta$ , м.ч.): 1.70 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.76 с (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.83 с (1H, = $\text{CH}_2$ -*транс*); 4.91 с (1H, = $\text{CH}_2$ -*цис*); 7.35 м (8 H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.55 м (2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

4-Алкоксифенілтелуртрихлориди (**2,3**) синтезовані відповідно до описаних методик [9], їх фізико-хімічні характеристики відповідають описаним.

6-Дихлороарилтелурометил-6-R-3-R`-5,6-дигідро-3H-[1,3]тіазоло[2,3-с][1,2,4]триазолі (**4,5**)

До розчину 0,001 моль 4-аліл-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазол-3-тіону (**1**) в 10 мл хлороформу додають по краплям розчин 0,001 моль арилтелуртрихлоридів (**2,3**) в 20 мл хлороформу. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 6-8 год, після чого залишають на добу, осад відфільтровують, промивають абсолютизованим діетиловим етером.

6-Дихлоро(4-метоксифеніл)телуро-метил-3-(2-гідроксифеніл)-5,6-дигідро-3H-[1,3]тіазоло [2,3-с][1,2,4]триазол **4**

Вихід 70,3%,  $T_{\text{пл}}$  147°C,  $R_f$  = 0,83.

Знайдено, % N: 7,61  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}\text{Te}$   
Обчислено, % N: 7,50.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО- $\text{D}_6$  ( $\delta$ , м.ч.): 3.80 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.96-4.06 дд (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.52-4.71 2д (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.55 с (1H, OH) 5.26 м (1H, CH); 7.03-7.87 бм (8 H,  $2\text{C}_6\text{H}_4$ ).

6-Дихлоро(4-етоксифеніл)телуро-метил-3-(2-гідроксифеніл)-5,6-дигідро-3H-[1,3]тіазоло [2,3-с][1,2,4]триазол **5**

Вихід 83,2%,  $T_{\text{пл}}$  150°C,  $R_f$  = 0,79.

Знайдено, % N: 7,29  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}\text{Te}$   
Обчислено, % N: 7,32.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО- $\text{D}_6$  ( $\delta$ , м.ч.): 1.34 т (3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.07 к (2H, -O- $\text{CH}_2$ -) 3.97-4.04 дд (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.54-4.75 2д (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.27 м (1H, CH); 6.96-8.35 бм (8 H,  $2\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Аддукт 3-[(2-метилпроп-2-ен-1-іл)тіо]-4,5-дифеніл-1,2,4-триазолу з 4-метоксифенілтелуртрихлоридом **7**

Вихід 62%,  $T_{\text{пл}}$  148°C,  $R_f$  = 0,68.

Знайдено, % N: 6,53  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}\text{S}\text{Te}$   
Обчислено, % N: 6,48.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО- $\text{D}_6$  ( $\delta$ , м.ч.): 1.72 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.72 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.80 с (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.85 с (1H, = $\text{CH}_2$ -*транс*); 4.93 с (1H, = $\text{CH}_2$ -*цис*); 7.36 м (8 H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.56 м (2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.86 д (2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 8.22 д (2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ )

Аддукт 3-[(2-метилпроп-2-ен-1-іл)тіо]-4,5-дифеніл-1,2,4-триазолу з 4-етоксифенілтелуртрихлоридом **8**

Вихід 53%,  $T_{\text{пл}}$  159°C,  $R_f$  = 0,65.

Знайдено, % N: 6,29  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}\text{S}\text{Te}$   
Обчислено, % N: 6,34.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО- $\text{D}_6$  ( $\delta$ , м.ч.): 1.58 т (3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.73 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.79 с (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.12 кв (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.87 с (1H, = $\text{CH}_2$ -*транс*); 4.91 с

(1H, =CH<sub>2-цис</sub>); 7.37 м (8 H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.59 м (2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.89 д (2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8.25 д (2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

### Список використаних джерел

1. Helay F.M., Ali M.M., Faada A., Abdel-Bary E.M. Evaluating heterocyclic compounds as accelerators for polychloroprene. *Elastometrics*. 1989, 121(9), 26–29.
2. Кочинава О.Ф., Зубкова И.В., Черных В.П., Коваленко С.Н. Синтез. Реакционная способность и биологическая активность производных 2-аминобензотиазола. Харків: Вид-во НФАУ, 2000. С. 160.
3. Kudari S.M., Beede S.M., Munera W. Synthesis and biological studies of bis-heterocycles. *Asian J. Chem.* 1997, 9(1), 20–26.
4. Soliman L.N., Abou N.A., Abou S.A.H. et al. Synthesis of some substituted mercaptotriazoles with possible anticonvulsant and monoamine oxidaseinhibiting. *Bull. Fac. Pharm. (Cairo Univ.)*. 1990, 28(2), 53–58.
5. Онисько М.Ю. Реакції тетрагалогенідів селену і телуру з ацетиленовими сполуками. *Канд. дис. ... 02.00.03, Київ*, 2001. 67–68.

6. Русин І.Ф., Сливка М.В., Балог І.М. Маньо Н.П., Лендел В.Г. Взаємодія тетрагалогенідів телуру з 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: «Хімія»*. 2005, 14, 146–148.

7. Русин І.Ф., Сливка М.В., Лендел В.Г. Дослідження регіоселективності взаємодії 3-(2-метил-2-пропеніл)-3-тіо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазолу з тетрагалогенідами селену і телуру. *Журн. орган. та фарм. хімії*. 2010, 8, Вип. 1(29), 67–70.

8. Сливка М.В. Синтез конденсованих та функціональних похідних 2H-1,2,4-триазол-3-тіону. *Канд. дис. ... 02.00.03, Київ*, 2001. С. 110.

9. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523, 211–223.

10. Kut M., Onysko M., Lendel V. Heterocyclization of 5,6-Disubstituted 3-alkenyl-2-thioxothieno[2,3-d]pyrimidin-4-one with *p*-Alkoxyphenyltellurium trichloride. *Heterocycl. Commun.* 2016, 22(6), 347–350.

Стаття надійшла до редакції: 10.11.2017.

## INTERACTION OF PROPENYL DERIVATIVES OF 1,2,4-TRIAZOLE WITH 4-ALCOXYPHENYLTELLURIUM TRICHLORIDES

**Rusyn I.F., Stebivka L.V., Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G.**

The interaction of unsaturated derivatives of 1,2,4-triazole with 4-alkoxyphenyltellurium trichlorides had been studied. New tellurium-fused heterocycles was received. The structure of synthesized compounds was proved by NMR.

4-Alkoxyphenyltellurium trichlorides used as electrophilic reagents in reactions with propenyl derivatives of 1,2,4-triazole. It has been established that the interaction of 5-(2-hydroxyphenyl)-4-prop-2-en-1-yl-1,2,4-triazole-3-thione with 4-alkoxyphenyltellurium trichlorides leads to annulation of the thiazoline ring forming the structure of 3-(4-hydroxyphenyl)-6-(4-alkoxyphenyldichlorotelluromethyl)-[1,3]thiazolo[2,3-*c*][1,2,4]triazole whereas 3-(2-methylprop-2-en-1-yl)thio-4,5-diphenyl-1,2,4-triazole forms molecular complexes with electrophiles in the ratio of 1:1.