

УДК 547.792.2.+ 547.556. + 547.789.

ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАГАЛОГЕНІДІВ ТЕЛУРУ З 4-АЛІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНАМИ

Русин І.Ф., Сливка М.В., Балог І.М., Маньо Н.П., Лендел В.Г.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул О. Фединця 53/1

Розробка методів синтезу нових конденсованих гетероциклічних сполук на основі 1,2,4-триазол-3-тіонів є актуальною задачею, оскільки такі сполуки володіють широким спектром фізіологічної дії: анальгетичною, судинорозширюючою, протипухлинною, бактерицидною, проявляють заспокійливу дію [1-3]; використовуються як високоефективні добавки до фотоматеріалів [4], а також в якості інгібіторів корозії кольорових металів та сплавів на їх основі [5].

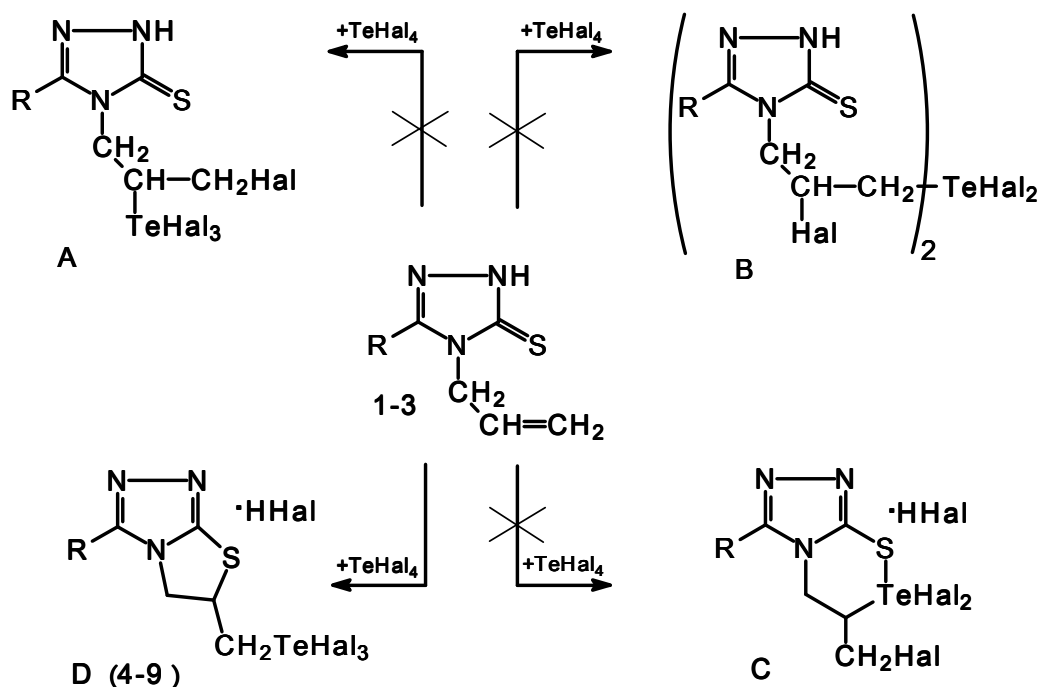
Нами було досліджено реакцію 3-заміщених-4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів з тетрагалогенідами телуру.

Враховуючи те, що найбільший негативний заряд зосереджений на атомах

Карбону алільного фрагменту та на атомі Сульфуру, теоретично можли-вим є утворення продуктів приєднання **A**, **B**, **C**, **D** (схема 1).

Реакцію проводили при змішуванні вихідних 1,2,4-триазол-3-тіонів з розчинами тетрагалогенідів телуру в середовищі діетилового етеру або льодяної оцтової кислоти. Тетрагалогеніди телуру отримували при взаємодії діоксиду телуру з відповідною галогеноводневою кислотою, і без попереднього виділення додавали в реакційну суміш еквімолярній кількості та при двократному надлишку вихідних триазолів.

Схема 1



$\text{R} = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (1, 4, 5); $4\text{-NC}_6\text{H}_4$ (2, 6, 7); C_6H_5 (3, 8, 9).

$\text{Hal} = \text{Br}$ (4, 6, 8); Cl (5, 7, 9).

В результаті, незалежно від співвідношення реагентів було отримано аддукти складу 1:1, які за даними елементного аналізу, ПМР та ІЧ спектроскопії виявилися конденсованими 3-заміщеними-6-тригалогентелурометил-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]-1,2,4-три-азол гідрогалогенідами **4-9**.

Так, в спектрі ПМР сполуки **4** відсутні сигнали, характерні для вихідного 1,2,4-триазол-3-тіоніу **1**, натомість з'являються сигнали спінової системи A_2BX_2 , що підтверджує утворення тіазолінового циклу, а саме: сигнал метінового протону у вигляді мультиплету при 5,57 м.ч.; сигнали тіазолінових протонів метиленої групи – два мультиплети в області 4.75-5.02 м.ч.; мультиплет екзоциклічної метилено-вої групи при 4.31 м.ч. Про утворення продуктів циклізації у вигляді галогеноводневих солей свідчить зміщення сигналів протонів води дейтеророзчинника в слабе поле. Розщеплення спінової системи A_2BX_2 в спектрах ПМР цільових продуктів **4-9**, свідчить саме про наявність аксіального й екваторіального протону в циклічній метиленовій групі, тобто, утворення лінійних аддуктів **A, B**, не спостерігається. Утворення телуротіазінового циклу є теж мало імовірне, так як з одного боку зв'язок **S-Te** в циклі є вкрай нестабільним і продукт реакції мав би розкладатись з виділенням елементарного телуру, а з іншого боку при дії ацетону на систему **C** має проходити дегалогенування атому Телуру [6] – в нашому випадку: після кип'ятіння сполук **4-9** в ацетоні протягом 1 години було виділено продукти, в складі яких згідно даним елементного аналізу міститься чотири атоми галогену – що підтверджує утворення структури **D**.

Таким чином в даній роботі було вивчено можливість гетероциклізації 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів під дією тетрагалогенідів телуру. В результаті запропоновано препаративну методику одержання конденсованих телуровмісних тіазолінотриазолів.

Експериментальна частина.

Сpektри ПМР зняті на приладі “Varian VXR-300” (300 МГц) в ДМСО D_6 з внутрішнім стандартом ТМС.

Синтез вихідних 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів (1-3) проведено згідно з описаними методиками [7].

6-тригалогентелурометил-3-R-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с] -1,2,4-три-азол гідрогалогеніди (4-9).

Метод А. До 5 ммоль 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів (1,2) в 40 мл оцтової кислоти при перемішуванні по краплям додають розчин 5 ммоль телур(IV) оксиду, розчиненого в 0,03 моль галогеноводневої кислоти. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 12 год. Цільові продукти (4-9), що випадають в осад, відфільтровують, промивають оцтовою кислотою, перекристалізують з ацетонітрилу.

Метод Б. До 5 ммоль 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів (1,2) в 200 мл діетилового етеру при перемішуванні по краплям додають розчин 5 ммоль телур (IV) оксиду, розчиненого в 0,03 моль галогеноводневої кислоти. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 12 год. Цільові продукти (4-9), що випадають в осад, відфільтровують, висушують, перекристалізують з ацетонітрилу.

6-трибромотелурометил-3-(4-нітро-феніл)-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]1,2,4-триазол гідробромід (4).

Вихід 57,1 %.

$T_{пл.}$ 182⁰С (з розкл.).

Спектр ПМР в ДМСО- D_6 (δ , м.д., J, Гц): 4.31 м (2H, CH_2Te); 4.82, 4.98 2м (2H, CH_2); 5.57 м (1H, CH); 8.12, 8.38 2 д (4H, 4- $O_2NC_6H_4$).

Знайдено, % : N 7.66. $C_{11}H_{10}Br_4N_4O_2S_{Te}$.

Вирахувано, % : N 7.89.

6-трихлоротелурометил-3-(4-нітро-феніл)-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]1,2,4-триазол гідрохлорид (5).

Вихід 46,1 %.

$T_{пл.}$ 160-162⁰С (з розкл.).

Знайдено, % : N 10.10 $C_{11}H_{10}Cl_4N_4O_2S_{Te}$.

Вирахувано, % : N 10.54.

6-трибромотелурометил-3-піриділ-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]1,2,4-три-азол гідробромід (6).

Вихід 42,2 %.

$T_{пл.}$ 175⁰С (з розкл.).

Спектр ПМР в ДМСО- D_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.99 д (2H, CH_2Te); 4.61, 4.87 2м (2H,

CH₂); 5.14 м (1H, CH); 8.33, 9.01 2 д (4H, 4-NC₅H₄).

Знайдено, % : N 8.35. C₁₀H₁₀Br₄N₄STe.

Вирахувано, % : N 8.42.

6-трихлоротелурумеметил-3-піриділ-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]-1,2,4-три-азол гідрохлорид (7).

Вихід 45,9 %.

T_{пл.} 163-164⁰C (з розкл.).

Спектр ПМР в ДМСО-D₆ (δ, м.д., J, Гц): 4.11 м (2H, CH₂Te); 4.89, 5.01 2м (2H, CH₂); 5.52 м (1H, CH); 8.36, 9.04 2 д (4H, 4-NC₅H₄).

Знайдено, % : N 10.80. C₁₀H₁₀Cl₄N₄STe.

Вирахувано, % : N 11.49.

6-трибромотелурумеметил-3-феніл-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]-1,2,4-три-азол гідробромід (8).

Вихід 51 %.

T_{пл.} 214⁰C (з розкл.).

Спектр ПМР в ДМСО-D₆ (δ, м.д., J, Гц): 3.99 м (2H, CH₂Te); 4.53, 4.82 2м (2H, CH₂); 5.14 м (1H, CH); 7.66, 7.87 2 м (5H, C₆H₅).

Знайдено, % : N 6.21. C₁₁H₁₁Br₄N₃STe.

Вирахувано, % : N 6.43.

6-трихлоротелурумеметил-3-феніл-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с]-1,2,4-три-азол гідрохлорид (9).

Вихід 55 %.

T_{пл.} 193-195⁰C (з розкл.).

Спектр ПМР в ДМСО-D₆ (δ, м.д., J, Гц): 4.09, 4.26 2м (2H, CH₂Te); 4.86, 4.96 2м (2H, CH₂); 5.54 м (1H, CH); 7.66, 7.86 2 м (5H, C₆H₅).

Знайдено, % : N 8.56. C₁₁H₁₁N₃STeCl₄

Вирахувано, % : N 8.83.

Література

1. Mazzone C, Pignatello R., Mazzone S., Panico A., Barbera F., Catti T., Chieohw S., Reina R.A., Castorina C., Russo A. // Farmaco. 47, 149 (1992).
2. Demirayak S., Zitouni C., Chevallet P., Erol K., Kilio F.C. // Farmaco. 48, 707 (1993).
3. Muhi-Eldeen Z., Al-Obaidi K., Nadir M., Roohe V.F. // Eur. J. Med. Chem. 27, 101 (1992).
4. Ishizaka Tatsuya, Kawamoto Hiroyuki, Yagihara Morio. Пат. 07 175157 (1995). Японія; Chem. Abstr. 124, P 71450t (1996).
5. Fukumura Kazunori, Fukumura Ioshihito. Пат. 09 25587 (1997). Японія; Chem. Abstr. 126, P 228400t (1997).
6. Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г. Реакції халькогалогенування похідних 2-пропаргілтієнопіримідину та вивчення хімічних властивостей одержаних гетероциклічних систем. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – В.9. – 2003. – С. 48-51.
7. Сливка М.В. Синтез конденсованих та функціональних похідних 2H-1,2,4-триазол-3-тіону. Канд. дис., Київ. – 2001.-110с.

INTERACTION OF TELLURIUM TETRAHALOGENIDES WITH 4-ALLYL-1,2,4-TRIAZOL-3-THIONES

Rusyn I.F., Slivka M.V., Balog I.M., Manjo N.P., Lendel V.G.

The possibility of heterocyclization of 4-allyl-1,2,4-triazol-3-thiones under action of tellurium tetrahalogenides has been studied. As results, the preparative technology of receiving of condensed of tellurium-containing thiazolinotriazoles has been suggested.