

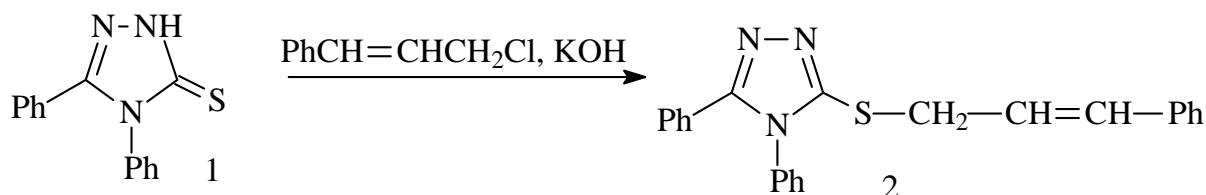
УДК 547.792.2.+547.556.+547.789.

## СИНТЕЗ ЦИНАМІЛОВОГО ТІОЕТЕРУ 4,5-ДИФЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ ТА ВИВЧЕННЯ ЙОГО ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ГАЛОГЕНОГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ

Усенко Р.М., Ігнатко М.В., Сливка М.В., Лендел В.Г.

ДВНЗ “Ужгородський національний університет”  
88000, м. Ужгород, вул. Фединця, 53/1, [usenko2005@yahoo.com](mailto:usenko2005@yahoo.com)

Дослідження хімії симетричних триазолів є актуальним, оскільки відомо, що похідні 1,2,4-триазол-3-тіону володіють рядом фізіологічних активностей – анальгетична, судинорозширююча, протипухлинна, бактерицидна, седативна [1].



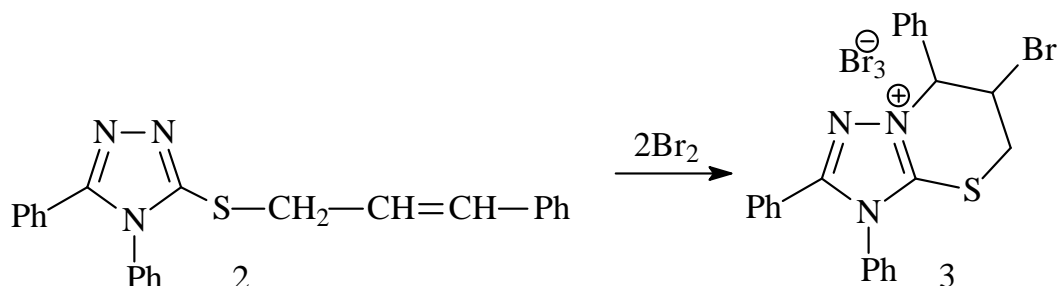
На першому етапі проведено алкілування 4,5-дифеніл-1,2,4-триазол-3-тіону (1) в середовищі етанолу за класичною методикою [2], в результаті чого отримано 3-цинамилтіо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазол (2) з помірним виходом:

В спектрі ПМР отриманого тіоефіру (2) спостерігаються сигнали цинамільного фрагменту: сигнали метиленових протонів у вигляді дублету при 3.34 м.ч, сигнали метинових протонів при 6.36 м.ч. та 6.57-6.60 м.ч (дублет).

Отриманий тіоетер (2) використано для дослідження електрофільної гетеро-

циклізації під дією галогенуючих агентів – бром, йоду та бромиду йоду.

Бромовання тіоетеру (2) проходить з утворенням триазолотіазиний триброміду (3). Синтез проводили в льодяній оцтовій кислоті при постійному перемішуванні протягом 2 годин в умовах кімнатної температури.



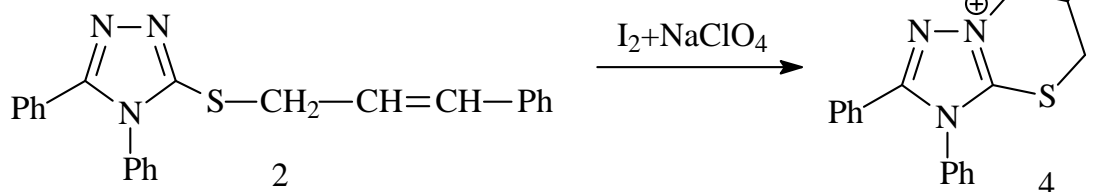
Згідно спектральних даних встановлено, що бромциклізація цинамилтіо-1,2,4-триазолу (2) проходить з утворенням шестичленного гетероциклу, про що свідчать дані ПМР спектру: сигнали метиленових протонів знаходяться 3.72-3.75 м.ч. (дублет),

сигнали метинових протонів знаходяться при 5.45 м.ч. та 6.33-6.34 м.ч.

Показано, що йодування цинамільного тіоетеру проходить з осмоленням реакційної суміші, з якої не вдалося виділити кінцевий продукт. При

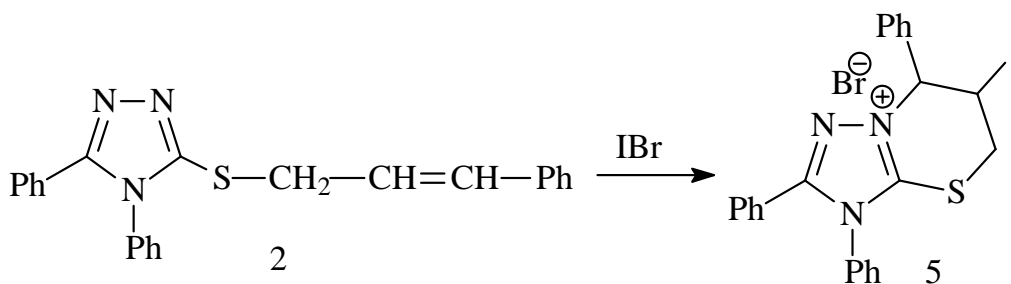
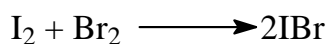
проведенні циклізації в присутності натрій перхлорату в середовищі льодяної оцтової

кислоти утворюється триазоліногіазиний перхлорат (4) [3].



Також досліджено електрофільну гетероциклізацію під дією броміду йоду в льодяній оцтовій кислоті. Розчин броміду йоду був отриманий змішуванням еквівалент-

них кількостей броміду та йоду при нагріванні [4]. При взаємодії тіоетеру (2) з бромідом йоду отримано продукт циклізації (5).



Склад отриманих продуктів (2-5) доведений елементним аналізом на Нітроген, індивідуальність – методом ТШХ, структура підтверджена спектрами ЯМР <sup>1</sup>H та ЯМР <sup>13</sup>C.

#### Експериментальна частина

Спектри ПМР були записані на спектрометрі Varian VXR-300 (<sup>1</sup>H 300 МГц, <sup>13</sup>C 75 МГц) в ДМСО-D<sub>6</sub> з внутрішнім стандартом ТМС.

Тонкошарова хроматографія проводилася на пластинках “Sorbfil”, елюент – оцтова кислота : етанол : гексан = 1:3:2, температура – 20<sup>0</sup>С, проявник – пари йоду.

#### 3-Цинамілтіо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазол (2)

Калій гідроксид (0.01 моль) розчиняють в мінімальній кількості спирту. В отриманому розчині розчиняють 4,5-дифеніл-1,2,4-триазол-3-тіон (1). Доливають цинаміл хлорид (0.012 моль) в 5 мл етанолу. Гріють 2 години. Фільтрують і перекристалізують із етанолу.

Вихід 52.4 % (0.19 г).

T<sub>топл</sub> = 152-154 °С. R<sub>f</sub> = 0.89.

Спектр ПМР в ДМСО-D<sub>6</sub> (δ, м. ч., J, Гц): 3.96-3.97 д (2H, CH<sub>2</sub>, 4.2), 6.36 м (1H, CH), 6.57-6.60 д (1H, CH, 9.3), 7.23-7.24, 7.29-7.38, 7.51-7.52 зм (15H, 3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### 6-Бromo-1,2,5-трифеніл-1,5,6,7-тетрагідро[1,2,4]триазоло[5,1-b][1,3]тіазин-4-ій бромід (3)

Вихідний 3-цинамілтіо-1,2,4-триазол (2) (0.001 моль) розчиняють в 15 мл льодяній оцтовій кислоті при нагріванні. Розчин броміду (0.002 моль) в льодяній оцтовій кислоті прикапують до розчину триазолу при постійному перемішуванні. Перемішують 2 години. Фільтрують та перекристалізують з льодяної оцтової кислоти.

Вихід 44.0 % (0.30 г).

T<sub>топл</sub> = 181-183°С. R<sub>f</sub>=0.77.

Спектр ПМР в ДМСО-D<sub>6</sub> (δ, м. ч., J, Гц): 3.72-3.75 д (1H, CH<sub>2цикл</sub>, 8.1), 3.85-3.89 м (1H, CH<sub>2цикл</sub>), 5.45 с (1H, CH), 6.33-6.34 д (1H, CHPh, 3.0), 7.37-7.44, 7.48-7.58, 7.73-7.81 зм (15H, 3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**6-Йодо-1,2,5-трифеніл-1,5,6,7-тетрагідро-  
[1,2,4]тріазоло[5,1-b][1,3]тіазин-4-ій  
перхлорат (4)**

Розчиняють триазол (1) (0.001 моль) і натрій перхлорат (0.001 моль) в 20 мл льодяної оцтової кислоти. Розчин йоду (0.001 моль) в льодяній оцтовій кислоті прикапують при постійному перемішуванні. Перемішують 48 год. Фільтрують та перекристалізують з льодяної оцтової кислоти.

Вихід 57% (0.50 г).

$T_{\text{топл}} = 190-192^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.82$ .

**6-Йодо-1,2,5-трифеніл-1,5,6,7-тетрагідро-  
[1,2,4]-тріазоло[5,1-b][1,3]тіазин-4-ій  
бромід (5)**

Нагрівають бром (0.0005 моль) і йод (0.0005 моль) льодяній оцтовій кислоті до утворення гомогенного розчину. Розчин охолоджують. Розчиняють триазол (2) (0.001 моль) в 20 мл льодяної оцтової кислоти. Розчин бромиду йоду прикапують при постійному перемішуванні. Перемішують 2

години. Фільтрують та перекристалізують з льодяної оцтової кислоти.

Вихід 91.3% (0.53 г).

$T_{\text{топл}} = 165-166^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.65$ .

**Література**

1. Машковский М.Д.. Лекарственные средства. В двух томах – Изд.13-е, новое. – Харьков: Торсинг, 1998. – С.24 (I-ый том), 78(II-ой том).
2. Хрипак С.М., Усенко Р.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. // Синтез та вивчення деяких хімічних властивостей тіазоло-*s*-тріазолій галогенідів.// Вісник УжНУ. Серія Хімія. – 2004 – в.11-12. – С.61-69.
3. Васькевич А.І. Взаємодія арилсульфенілхлоридів з *S*-алкеніл- та *S*-алкінілзаміщеними ди-, три-, тетраазотовмісними гетероциклами: Дис. канд. наук: 02.00.03 - 2008.
4. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. В семи томах – М. “Мир”, 1970. – С.40 (II-ой том).

**SYNTHESIS OF CINNAMYL THIETHER OF 4,5-DIPHENYL-1,2,4-TRIAZOLE AND  
STUDY OF ITS ELECTROPHILIC HALOGENOHETEROCYCLIZATION**

**Usenko R.M., Ignatko M.V., Slivka M.V., Lendel V.G.**

Cinnamyl thioether of 4,5-diphenyl-1,2,4-triazole has been obtained. Halogenoheterocyclization of 3-cinnamylthio-4,5-diphenyl-1,2,4-triazole has been studied.