

in reaction of 4-toluenesulphonylchloride with 2-(4'-dimethylaminophenylazo)benzoic acid (dioxane, 25 °C). This suggests that the use of this catalytic mixture is inexpedient in applied acylation procedures, since 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane itself provides the efficiency of catalysis by a combined nucleophilic-general base mechanism.

1. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизм действия органических катализаторов. Нуклеофильный и общесосновный катализ. -К.: Наук. думка, 1984.
2. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Прокопьева Т.М. // Журн. орган. химии. -1989. -25, вып. 4. -С. 677—684.
3. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С. // Там же. -1991. -27, вып. 12. -С. 2592—2604.
4. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С. // Там же. -1994. -30, вып. 2. -С. 236—242.
5. Симаненко Ю.С., Белоусова И.А., Савелова В.А. // Там же. -1996. -32, вып. 4. -С. 613—624.
6. Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Савелова В.А. // Там же. -2001. -37, вып. 7. -С. 1021—1026.

7. Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Савелова В.А., Панченко Б.В. // Там же. -2002. -38, вып. 2. -С. 118—121.
8. Тицкий Г.Д., Гаруша-Божко И.П., Савелова В.А. // Там же. -1989. -25, вып. 5. -С. 938—941.
9. Савелова В.А., Соломоищенко Т.Н., Заславский В.Г., Ведь Т.В. // Реакц. способн. орган. соединений. -1985. -22, вып. 2. -С. 175—182.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. -М.:Наука, 1972.
11. Фаркас А., Миллс Г. // Сб.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. -М.: Мир, 1965. -С. 186.
12. Szafran M., Dega-Szafran Z. // J. Mol. structure. -1983. -99. -Р. 195—198.
13. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1949. -71, № 8. -Р. 2703—2707.
14. Гордон Л., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
15. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д., Шпанько И.В. // Журн. орган. химии. -1971. -7, вып. 1. -С. 107—113.

Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 27.02.2004

УДК 547.556 + 547.789

В.М. Боднар, В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський

СИНТЕЗ 2-АРИЛГІДРАЗОНО-1-ЕТИЛ-2-(2-R-[1,3]ТІАЗОЛО[3,2-b][1,2,4]ТРИАЗОЛ-5-ІЛ)АЦЕТАТІВ

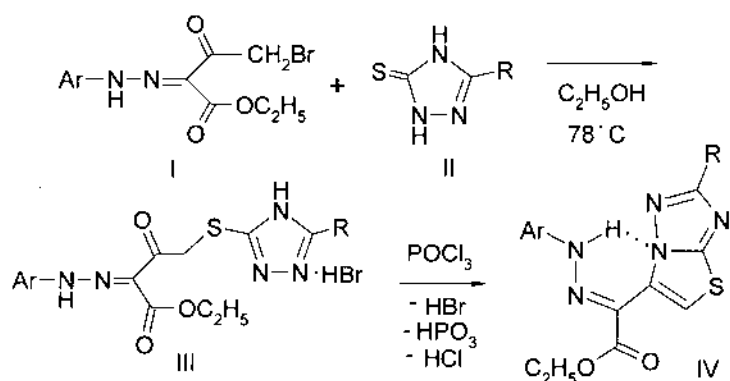
Досліджено взаємодію 3-R-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонів з 2-арилгідрозоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноатами. Встановлено, що при цьому утворюються гідроброміди 2-арилгідрозоно-1-етил-3-оксо-4-(3-R-1Н-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів, які при кип'ятінні з оксохлоридом фосфору (V) циклізуються в 2-арилгідрозоно-1-етил-2-(2-R-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-5-іл)ацетати.

Взаємодія 3-R-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонів з α -галогенкетонами є одним із найбільш відомих та доступних методів синтезу 2-R¹-5-R²-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазолів. Ця реакція може протікати як в одну стадію — при кип'ятінні розчину вихідних речовин в абсолютному етанолі [1], так і в дві стадії — з виділенням проміжних 1-R¹-1-[(5-R²-4Н-1,2,4-триазол-3-ілсульфаніл)-метил]кетонів, що циклізуються в кінцеві продукти під дією поліфосфорної кислоти при 150 °С [2—4]. Окрім цього, вказані сполуки були синтезовані при взаємодії 2,3-діамінотіазолієв аренсульфонатів з карбоновими кислотами [5, 6], а також при термічній деструкції 4-арил-2-(5-арил-1Н-1,2,3,4-тетразол-1-іл)-1,3-тіазолів [7]. Слід відзначити, що [1,3]тіазоло[3,2-

b][1,2,4]триазоли проявляють фунгіцидну та бактерицидну дію [2, 8], а тому синтез і вивчення їх нових похідних є актуальним завданням. Раніше [9] нами було розроблено препаративний метод синтезу естерів 2-арилгідрозоно-4-бром-3-оксобутанової кислоти і показано, що вони можуть використовуватись для синтезу азотовмісних гетероциклів [10, 11]. Продовжуючи ці дослідження, ми встановили, що 2-арилгідрозоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноати (I а-д) в киплячому етанолі реагують з 3-R-4, 5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонами (II а-в) з утворенням гідробромідів 2-арилгідрозоно-1-етил-3-оксо-4-(3-R-1Н-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів (III а-ж). Останні при кип'ятінні з надлишком POCl₃ на протязі 5—30 год перетворю-

© В.М. Боднар, В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський, 2005

ють ся в 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-R-[1, 3]гіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-5-іл)ацетати (IV а-ж):



Ia, IIIa, IIIe, IIIe, IVa, IVe, IVe: Ar=C₆H₅; Ib, IIIb, IIIж, IVб, IVж: Ar=*p*-NO₂C₆H₄; Ic, IIIв, IVв: Ar=*m*-CF₃C₆H₄; Ig, IIIг, IVг: Ar=*p*-ClC₆H₄; Id, IIIд, IVд: Ar=*p*-CH₃OC₆H₄; IIa, IIIа-д, IVа-д: R=H; IIб, IIIе, IVе: R=C₆H₅; IIв, IIIе, IIIж, IVе, IVж: R=CH₃.

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 1, а спектри ЯМР ¹H та ІЧ-спектри — в табл. 2. В спектрах ЯМР ¹H сполук III а-ж

характеристичними є синглетні сигнали протонів груп SCH₂CO (4.59—4.66 м.д.) та NH-N= (11.90—12.21 м.д.), речовин IV а-ж — синглетні сигнали протонів тіазольного ядра Н-6 (7.70 —7.86 м.д.) та груп NH-N= (12.18—12.36 м.д.). В ІЧ-спектрах продуктів III а-ж та IV а-ж спостерігаються характеристичні смуги поглинання груп C=O (1680—1710 см⁻¹) та NH-N= (2900—3250 см⁻¹).

Природа замісників, що знаходяться в фенільному кільці арилгідразонного фрагмента вихідних сполук I а-д, помітно впливає на вихід речовин III а-ж та IV а-ж. Якщо Ar=C₆H₅, то тіоетер III а та триазол IV а утворюються з виходами відповідно 72 і 39 %, тоді як у випадку сполук III б,в та IV б,в, які містять електроноакцепторні замісники (*p*-NO₂C₆H₄ та *m*-CF₃C₆H₄), вихід дещо збільшується і становить відповідно 76—81 та 41—43 %. Наявність електронодонорних замісників (*p*-CH₃OC₆H₄, *p*-ClC₆H₄) в арилгідразонному фрагменті сполук III г,д та IV г,д зменшує вихід відповідно до 63—70 та 31—36 %. Вплив метильної

Т а б л и ц я 1

Виходи, температури плавлення і результати елементного аналізу сполук III та IV

Сполука	Вихід, %	T _{пл} , °C	Обчислено, %			Брутто-формула	Знайдено, %		
			С	Н	Н		С	Н	Н
III а	72	155	40.59	3.89	16.91	C ₁₄ H ₁₆ BrN ₅ O ₃ S	40.44	3.63	17.20
б	81	171	36.61	3.29	18.30	C ₁₄ H ₁₅ BrN ₆ O ₅ S	36.45	3.22	18.13
в	76	150	37.36	3.13	14.52	C ₁₅ H ₁₅ BrF ₃ N ₅ O ₃ S	37.42	3.25	14.37
г	70	159	37.47	3.37	15.61	C ₁₄ H ₁₅ BrClN ₅ O ₃ S	37.64	3.48	15.80
д	63	160	40.55	4.08	15.76	C ₁₅ H ₁₈ BrN ₅ O ₄ S	40.67	4.21	15.65
е	68	124	48.99	4.11	14.28	C ₂₀ H ₂₀ BrN ₅ O ₃ S	49.28	4.40	14.03
є	76	153	42.06	4.24	16.35	C ₁₅ H ₁₈ BrN ₅ O ₃ S	41.81	3.95	16.64
ж	78	170	38.07	3.62	17.76	C ₁₅ H ₁₇ BrN ₆ O ₅ S	37.89	3.33	18.05
IV а	39	174	53.32	4.15	22.21	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₂ S	53.39	4.32	22.07
б	43	226	46.66	3.36	23.32	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₄ S	46.84	3.17	23.54
в	41	157	47.00	3.16	18.27	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₂ S	47.21	3.29	18.45
г	36	191	48.07	3.46	20.02	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₅ O ₂ S	48.30	3.20	20.16
д	31	186	52.17	4.38	20.28	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₃ S	51.93	4.62	19.98
е	35	108	61.37	4.38	17.89	C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	61.58	4.12	18.13
є	44	152	54.70	4.59	21.26	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂ S	54.87	4.72	20.94
ж	47	183	48.12	3.77	22.45	C ₁₅ H ₁₄ N ₆ O ₄ S	47.83	4.06	22.73

Т а б л и ц я 2

Дані спектрів ЯМР ^1H та ІЧ-спектрів сполук III та IV

Сполука	Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., ТМС, КССВ (J), Гц)	ІЧ-спектр, ν , cm^{-1}
III а	1.41 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.5$), 4.30 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.5$), 4.65 с (2H, SCH_2CO), 7.21–7.65 м (5H, C_6H_5), 8.55 с (1H, Н-5 триазол), 12.02 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1700, 1600, 1540, 1470, 1390, 1340, 1290
б	1.50 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.3$), 4.31 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.3$), 4.61 с (2H, SCH_2CO), 7.59 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.1$), 8.27 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.1$), 8.51 с (1H, Н-5 триазол), 11.90 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1700, 1610, 1530, 1410, 1350, 1250, 1220
в	1.28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 4.35 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 4.66 с (2H, SCH_2CO), 7.45 д (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 7.65 т (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 7.80 д (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 7.85 с (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 11.94 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1690, 1540, 1500, 1400, 1330, 1260, 1210
г	1.31 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.30 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.61 с (2H, SCH_2CO), 7.41 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.5$), 7.49 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.5$), 8.44 с (1H, Н-5 триазол), 11.92 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1500, 1400, 1380, 1340, 1260, 1210
д	1.28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 3.77 с (3H, CH_3O), 4.26 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.60 с (2H, SCH_2CO), 7.02 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.7$), 7.46 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.7$), 8.44 с (1H, Н-5 триазол), 12.21 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1700, 1610, 1530, 1470, 1400, 1340, 1270
е	1.27 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.33 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.69 с (2H, SCH_2CO), 7.13–7.61 м (8H, Н аром.), 7.95 м (2H, Н аром.), 12.02 с (1H, NH–N=)	3150–2900, 1700, 1630, 1530, 1470, 1400, 1330, 1260
є	1.28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 2.36 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.32 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 4.64 с (2H, SCH_2CO), 7.14 м (1H, C_6H_5), 7.30–7.58 м (4H, C_6H_5), 12.03 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1710, 1620, 1540, 1470, 1390, 1300, 1260
ж	1.26 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 2.44 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.31 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 4.59 с (2H, SCH_2CO), 7.61 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$), 8.26 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.1$), 11.92 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1710, 1610, 1550, 1350, 1250, 1210, 1180
IV а	1.38 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.40 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 7.09–7.41 м (5H, C_6H_5), 7.76 с (1H, Н-6), 9.29 с (1H, Н-2), 12.34 с (1H, NH–N=)	3200–2950, 1685, 1600, 1530, 1480, 1430, 1400, 1320
б	1.40 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 4.46 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 7.55 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=8.9$), 7.86 с (1H, Н-6), 8.25 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=8.9$), 9.29 с (1H, Н-2), 12.18 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1400, 1350, 1250, 1200
в	1.39 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.43 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 7.42 д (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.2$), 7.63 т (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.2$), 7.71 с (1H, Н-6), 7.73–7.79 м (2H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 9.29 с (1H, Н-2), 12.29 с (1H, NH–N=)	3200–2950, 1700, 1600, 1550, 1500, 1400, 1380, 1330, 1260, 1210
г	1.36 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 4.43 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 7.42 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.8$), 7.49 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.8$), 7.78 с (1H, Н-6), 9.27 с (1H, Н-2), 12.28 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1510, 1490, 1460, 1320, 1240, 1180
д	1.37 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 3.71 с (3H, CH_3O), 4.41 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 7.02 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 7.49 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 7.70 с (1H, Н-6), 9.27 с (1H, Н-2), 12.36 с (1H, NH–N=)	3200–2950, 1685, 1530, 1480, 1450, 1430, 1310, 1240
е	1.30 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.6$), 4.37 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.6$), 7.10 м (1H, C_6H_5), 7.41–7.53 м (7H, C_6H_5), 7.77 с (1H, Н-6), 8.16 м (2H, C_6H_5), 12.37 с (1H, NH–N=)	3250–2900, 1685, 1610, 1540, 1480, 1440, 1430, 1330
є	1.32 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.7$), 2.26 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.36 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.7$), 7.12–7.46 м (5H, C_6H_5), 7.72 с (1H, Н-6), 12.33 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1490, 1420, 1400
ж	1.31 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.5$), 2.29 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.35 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.5$), 7.63 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$), 7.79 с (1H, Н-6), 8.27 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$), 12.30 с (1H, NH–N=)	3200–2900, 1690, 1610, 1530, 1460, 1350, 1240

групи в положенні 3 1,2,4-триазольного ядра речовин III є та IV є позначається на підвищенні виходу (відповідно 76 і 44 %), а фенільної групи в тому ж положенні — на деякому його зменшенні — до 68 (III е) і 35 % (IV е). Необхідно також відзначити, що час перетворення тіоетерів III а–ж в [1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазоли IV а–ж під дією POCl_3 також залежить від природи замісників у фенільному кільці арилгідразонного фрагмента III а–ж: при наявності донорних замісників (сполуки III г,д) для завершення циклізації потрібно 30 год, а в разі акцепторних III б,в достатньо 5 год. Така різниця в реакційній здатності тіоетерів III пояснюється, можливо, тим, що електрондонорні групи, що знаходяться в арильному кільці тіоетерів III г,д, збільшують електронну густину на карбонільній групі і тим самим зменшують її реакційну здатність відносно нуклеофільної частини молекули, якою в даному випадку є NH-група 1,2,4-триазольного циклу. В той же час наявність електроноакцепторних груп в арилгідразонному фрагменті тіоетерів III б,в збільшує позитивний заряд на карбонільному атомі вуглецю, що сприяє атаці NH-групи на карбонільну групу.

Відомо, що внаслідок sp^2 -гібридизації імінного атома азоту і загальмованості обертання навколо зв'язку $\text{C}=\text{C}$ гідразони β -дикарбонільних сполук можуть існувати у вигляді *син-* і *анти-*форм, кожна з яких може знаходитися в формі *s-цис-* і *s-транс-*конформацій [12]. Але, виходячи із даних спектроскопії ЯМР ^1H , для сполук IV а–ж можна констатувати утворення тільки однієї конформації. Раніше [13] ми отримали 1-етил-4-тіоціанато-3-оксо-2-арилгідразобутаноати і показали, що вони циклізуються під дією HCl в залежності від природи замісника в фенільному кільці або в 2-іміно-5-(1-арилгідразоно-2-етоксиоксаліл)-4,5-дегідро-1,3-оксатіолани, або в 2-хлор-4-(1-арилгідразоно-2-етоксиоксаліл)-1,3-тіазоли. Методом рентгеноструктурного аналізу було показано, що 1,3-оксатіолани знаходяться в *син-s-цис-*формі, стабілізованій внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{C}=\text{O}$, а 1,3-тіазоли — в *анти-s-транс-*формі, стабілізованій внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{N}$. Було також встановлено, що в ІЧ-спектрах 1,3-оксатіоланів смуга поглинання карбонільної групи, яка приймає участь у водневому зв'язку, знаходиться в області 1670 см^{-1} і менше, тоді як неасоційована карбонільна група в ІЧ-спектрах

1,3-тіазолів коливається в області 1700 см^{-1} і більше. На основі цих даних можна зробити висновок, що в ІЧ-спектрах синтезованих нами 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-*R*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-5-іл)ацетатів IV спостерігається смуга поглинання неасоційованої групи $\text{C}=\text{O}$ ($1685\text{—}1700\text{ см}^{-1}$). Слід також відзначити, що в спектрах ЯМР ^1H сигнал протона групи $\text{Ar-NH-N}=\text{C}$ сполук IV, який знаходиться в слабкому полі 12.18—12.36 м.д., зникає після додавання D_2O . Тому є підстави вважати, що сполуки IV утворюються в *анти-s-транс-*формі, яка є найстійкішою внаслідок стабілізації внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{N}$.

Таким чином, нами розроблено метод синтезу невідомих раніше 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-*R*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-5-іл)ацетатів, будову яких доказано за допомогою ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії, а склад — елементним аналізом.

Спектри ЯМР ^1H зареєстровано на приладі Varian-300 в розчині $\text{DMCO-}d_6$, робоча частота — 300 МГц, внутрішній стандарт — ТМС. ІЧ-спектри записано на приладі UR-20 в таблетках KBr.

*Гідроброміди 2-арилгідразоно-1-етил-3-оксо-4-(3-*R*-1*H*-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів III а–д.* Розчин 0.01 моль 2-арилгідразоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноату (I) і 0.01 моль 3-*R*-4,5-дигідро-1*H*-1,2,4-триазол-5-тіону (II) в 5 мл етанолу кип'ятили із зворотним холодильником 2—4 год, охолоджували, розчинник упарювали в вакуумі водоструминного насосу. Масло, що утворилось, закристалізувалось на протязі 3—5 діб. Кристали переносили на фільтр, промивали гарячим бензолом (2×10 мл), сушили і перекристалізували з етанолу.

*2-Арилгідразоно-1-етил-2-(2-*R*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-5-іл)ацетати IV.* Розчин 0.01 моль гідроброміду III а–д в 4 мл свіжопереганого POCl_3 кип'ятили на масляній бані 5—30 год. Розчинник упарювали в вакуумі водоструминного насосу, залишок нейтралізували 20 %-м водним розчином NaHCO_3 . Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою (3×10 мл), сушили і перекристалізували з етанолу.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие 3-*R*-4,5-дигидро-1*H*-1,2,4-триазол-5-тионов с 2-арилгидразоно-1-этил-4-бром-3-оксобутаноатами. Установлено, что при этом образуются гидробромиды 2-арилгидразоно-3-оксо-1-этил-4-(3-*R*-1*H*-1,2,4-триазол-5-илсульфанил)бутано-

атов, которые при кипячении с оксохлоридом фосфора (V) циклизуются в 2-арилгидразоно-1-этил-2-(2-R-[1,3]-тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-5-ил)ацетаты.

SUMMARY. The interaction of 3-R-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-thiones with 2-arylhydrazono-1-ethyl-4-bromo-3-oxobutanoates was investigated. It was established that the result of this reaction is the formation of hydrobromides of 2-arylhydrazono-1-ethyl-3-oxo-4-(3-R-1H-1,2,4-triazol-5-ilsulfanyl)butanoates, which were transformed in 2-arylhydrazono-1-ethyl-2-(2-R [1,3]thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazol-5-il)acetates under reflux with phosphor (V) oxochloride.

1. Potts K.T., Husain S. // J. Org. Chem. -1971. -**36**. -P. 10—13.
2. Kano S., Noguchi T. // Chem. Abstr. -1972. -**76**. -25295g.
3. Kano S. // Ibid. -1972. -**77**. -126492v.
4. Henichart J.P., Houssin R., Bernier J.Z. // J. Hete

rocycl. Chem. -1986. -**23**. - P. 1531—1533.

5. Tamura Y., Ikeda M., Hayashi H. // Chem. Abstr. -1975. -**83**. -206279v.
6. Tamura Y., Ikeda M., Hayashi H. // Ibid. -1975. -**83**. -206280p.
7. Ramachandraiah G., Reddy K.K. // Indian J. Chem. Sect B. -1985. -**24**, № 8. -P. 808—810.
8. Erol D.D., Calis U., Demirdamar R., Yulug N. // J. Pharm. Sci. -1995. -**84**. -P. 462—465.
9. Лозинский М.О., Кукоца С.Н., Кудря Т.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1969. -**5**. -С. 1432—1434.
10. Боднар В.Н., Пироженко В.В., Неплюев В.М., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 8. -С. 132—135.
11. Боднар В.Н., Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -**8**. -С. 1169—1172.
12. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Изд-во Наука, 1974. -С. 56.
13. Лозинский М.О., Боднар В.Н., Соколова Ю.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1988. -**7**. -С. 1612—1618.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 01.04.2004