

УДК 547.759.3 + 547.873

А.И. Васькевич, А.В. Туров, В.И. Станинец

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АЛЛИЛ- И 3-ЦИННАМИЛТИО-1,2,4-ТРИАЗИНО[5,6-*b*]ИНДОЛОВ С АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

3-Аллилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индол под действием *n*-толил- и фенилсульфенилхлоридов в нитрометане в присутствии перхлората лития подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием 1-арилтиометил-1,2-дигидро-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолов. В случае 4-нитрофенилсульфенилхлорида циклизация 3-аллилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола проходит по двум направлениям, с образованием продуктов ангулярного и линейного строения — 1-(4-нитрофенилтиометил)-1,2-дигидро-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола и 3-(4-нитрофенилтиометил)-2,3-дигидро-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола. Взаимодействие 3-циннамилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола с ArSCl в среде хлороформа приводит к 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидро-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолам.

Для получения функционально замещенных гетероциклических систем в последнее время применяются реакции внутримолекулярной циклизации олефинов [1]. Как реагенты в этих реакциях могут быть использованы сульфенилхлориды. Так как RSCl относят к слабым электрофилам, то в малополярных средах происходит простое присоединение этих реагентов к кратной связи, через промежуточное образование интермедиатов с низкой степенью разделения зарядов — тесной ионной пары или сульфурана. Увеличение ионизирующей способности среды (использование высокополярных растворителей, добавок сильных электролитов) способствует возрастанию эффективной электрофильности RSCl, что в свою очередь приводит к увеличению полярности интермедиата — образуются разделенная ионная пара или эписульфониевый ион, которые ответственны за реализацию неаддитивного направления реакции (перегруппировок, циклизации, участия внешнего нуклеофила).

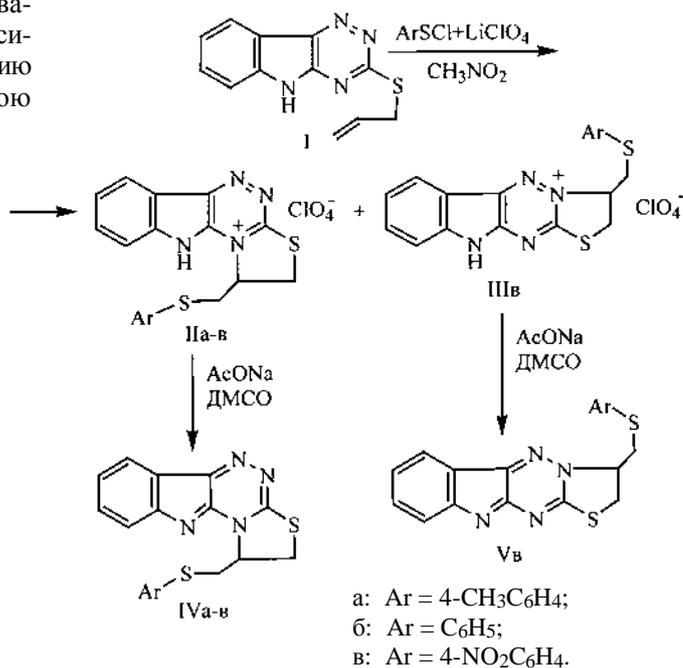
В последних работах мы сообщали об образовании новых производных тиазолино- и тригидро-1,2,4-триазинопиримидинонов при взаимодействии алкенилтиопиримидинонов с гетарил- и арилсульфенилхлоридами [2, 3].

В настоящей работе предпринята попытка использовать реакцию ArSCl (4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCl, 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCl) с 3-алкенилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолами для получения конденсированных производных 1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолов.

Реакцией 3-аллилтио-*as*-триазиноиндола

(I) с ArSCl в условиях "допинг-присоединения" [4—6] (нитрометан как растворитель и добавка перхлората лития) получены тиазолино-триазиноиндолы (II а–в). При использовании 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SCl, кроме ангулярного соединения II в, выделен также продукт циклизации линейного строения (III в). Перхлораты соединений II а–в, III в действием ацетата натрия превращены в основания (IV а–в, V в) (схема).

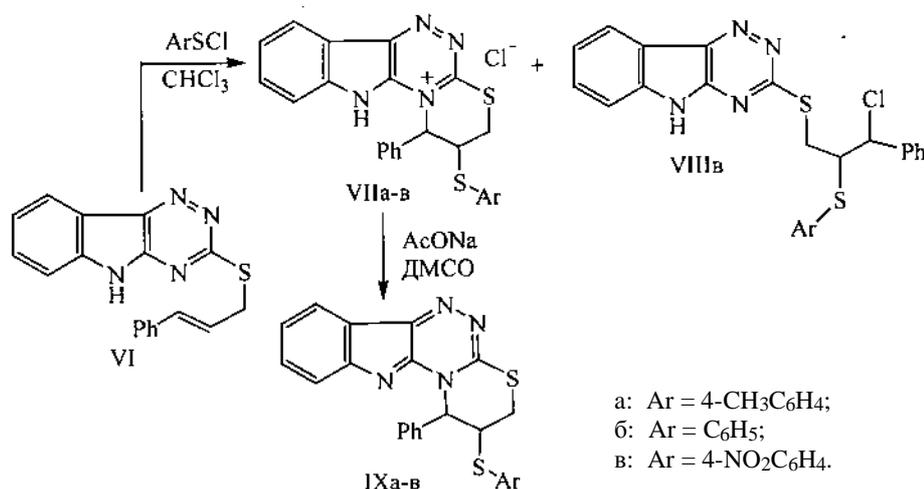
3-Циннамилтиотриазиноиндол (VI) вступает в реакцию гетероциклизации с арилсульфенил-



© А.И. Васькевич, А.В. Туров, В.И. Станинец, 2007

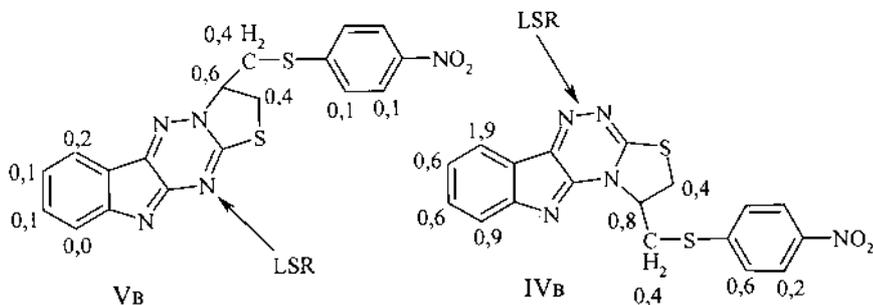
хлоридами в хлороформе. В этом случае арилсульфенилциклизация протекает с образованием шестизвенного гетероцикла и приводит к тиазино-триазиноиндолам ангулярного строения. Снижение селективности процесса наблюдается при использовании *n*-нитрофенилсульфенилхлорида. Кроме тиазинотриазиноиндола (VII в), выделено 18 % продукта присоединения (VIII в).

Как и в предыдущем случае, обработкой солеобразных продуктов гетероциклизации (VII а-в) ацетатом натрия получены основания (IX а-в):



Для установления строения продуктов использовались данные ЯМР <sup>1</sup>H, УФ- и ИК-спектроскопий.

Определение направления циклизации в изомерных соединениях IV в и V в методами ЯЭО или гетероядерной корреляционной спектроскопии оказалось невозможным, поэтому с этой целью мы использовали лантаноидный сдвигающий реагент (ЛСР) Eu(ФОД)<sub>3</sub>. Ниже приведены найденные величины удельных лантаноидных индуцированных сдвигов (ЛИС) для протонов изомерных соединений:



Известно, что координация ЛСР с гетероциклическими соединениями, содержащими атом

азота пиридинового типа, происходит достаточно эффективно, однако она в значительной степени зависит от наличия пространственных помех вблизи центра координации. Если сравнить структурные формулы изомеров IV в и V в, то видно, что в молекуле соединения IV в в триазиновом цикле имеется два соседних атома азота, достаточно доступных для координации с ЛСР. Напротив, в молекуле V в по обе стороны от атомов азота пиридинового типа имеются заместители, которые могут воспрепятствовать координации с

ЛСР. Таким образом, для молекулы IV в следует ожидать более эффективной координации и, соответственно, больших величин ЛИС. Именно это мы и наблюдаем в эксперименте. Сильнее всего в присутствии ЛСР смещается сигнал одного из ароматических протонов, ближайшего к координационному центру молекулы.

Для определения направления циклизации в других продуктах использовали данные УФ- и ИК-

спектроскопии. В УФ-спектрах ангулярного соединения IV в максимум поглощения наблюдается в области 280 нм, а для линейного тиазинотриазиноиндола III в — при 263 нм. Для продукта IV б максимум поглощения проявился при 281 нм, что доказывает его ангулярное строение.

В ИК-спектре для линейного продукта V в характерно наличие полос поглощения в диапазоне 1585—1575 см<sup>-1</sup> и при 1190 см<sup>-1</sup>, тогда как для ангулярных соединений IV а-в и IX а-в — при 1550—1510 и 1200 см<sup>-1</sup>.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub> с внутренним стандартом TMS и Mercury-400 (400 МГц), для веществ IV в, V в — в CDCl<sub>3</sub>. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100.

Синтез 3-аллилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола (I) опи-

сан в работе [7].

Взаимодействие соединения I с ArS-Cl в нит-

рометане с добавкой перхлората лития. К суспензии 0.24 г (1 ммоль) вещества I в 10 мл нитрометана при 15–20 °С и перемешивании прибавляли раствор 0.11 г (1 ммоль) LiClO<sub>4</sub> в 10 мл нитрометана, прикапывали раствор 1.1 ммоль AgSCl в 10 мл нитрометана. Смесь перемешивали 5–6 ч и оставляли на 12 ч. Отфильтровывали LiCl, фильтрат упаривали в вакууме, остаток растирали в эфире. Выпавший осадок фильтровали (перхлораты II а, б), промывали эфиром. При использовании 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCl перхлорат II в выпадал из реакционной смеси. Осадок II в фильтровали, промывали эфиром. Фильтрат упаривали, остаток растирали в эфире и отфильтровывали (перхлорат III в).

*Перхлорат 1-(4-толилтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индола (II а).* Выход 0.32 г (69 %), т.пл. 120–122 °С (метанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1610; 1580; 1220; 1110 (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.68 с (3H, CH<sub>3</sub>); 3.60–3.67 м (1H, CH); 3.91–4.01 м (2H, CH<sub>2</sub>); 4.17–4.25 м (1H, CH); 5.64–5.72 м (1H, CH); 6.71 д (2H, аром.,  $J=8.1$  Гц); 7.19 д (2H, аром.,  $J=8.1$  Гц); 7.63 т (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.72 д (1H, аром.,  $J=8.4$  Гц); 7.91 т (1H, аром.,  $J=7.2$  Гц); 8.14 д (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц).

Найдено, %: С 49.02; Н 3.54; Cl 7.53; N 12.02; S 13.58. C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 49.08; Н 3.69; Cl 7.63; N 12.05; S 13.79.

*Перхлорат 1-фенилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индола (II б).* Выход 0.28 г (62 %), т.пл. 232–234 °С (метанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1615; 1585; 1435; 1340; 1220; 1100. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.72–3.78 м (1H, CH); 3.89–3.95 м (2H, CH<sub>2</sub>); 4.19–4.26 м (1H, CH); 5.57–5.66 м (1H, CH); 6.89 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.09 т (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.39 д (2H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.62 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.73 д (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.92 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 8.23 д (1H, аром.,  $J=8.1$  Гц).

Найдено, %: С 47.66; Н 3.24; Cl 7.77; N 12.36; S 14.17. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 47.95; Н 3.35; Cl 7.86; N 12.43; S 14.22.

*Синтез 1-арилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индолов (IV а–в) и 3-арилтиометил-2,3-дигидротиазоло[3',2':2,3]-[1,2,4]триазино[5,6-б]индола (V в).* Растворяли в 10 мл ДМСО 0.5 ммоль соединения (II а–в, III в), прибавляли насыщенный водный раствор ацетата натрия, оставляли на 2–3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из соответствующего растворителя.

*1-(4-Толлилтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',*

*3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индол (IV а).* Выход 0.15 г (82 %), т.пл. 142–144 °С (ацетон). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1540; 1485; 1425; 1350; 1285; 1200; 1145. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.70 с (3H, CH<sub>3</sub>); 3.57 м (1H, CH); 3.68–3.88 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.96–4.02 м (1H, CH); 5.31–5.39 м (1H, CH); 6.73 д (2H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.18 д (2H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.30 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.54–7.66 м (2H, аром.); 7.87 д (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц).

Найдено, %: С 62.44; Н 4.31; N 15.23; S 17.47. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 62.61; Н 4.42; N 15.37; S 17.59.

*1-Фенилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4]-[1,2,4]триазино[5,6-б]индол (IV б).* Выход 0.15 г (86 %), т.пл. 180–182 °С (ацетон). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1540; 1485; 1420; 1330; 1280; 1200. УФ-спектр:  $\lambda_{\max}$  281 (4.58);  $\lambda_{\max}$  345 (3.63). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.64–3.80 м (3H, CH+CH<sub>2</sub>); 3.97–4.04 м (1H, CH); 5.22–5.31 м (1H, CH); 6.95 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.13 т (2H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.29 т (1H, аром.,  $J=7.2$  Гц); 7.38 д (2H, аром.,  $J=7.2$  Гц); 7.57–7.66 м (2H, аром.); 7.97 т (1H, аром.,  $J=7.2$  Гц).

Найдено, %: С 61.34; Н 3.96; N 15.78; S 18.13. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 61.69; Н 4.03; N 15.99; S 18.30.

*1-(4-Нитрофенилтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индол (IV в).* Выход 0.09 г (46 %), т.пл. 191–193 °С (этанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1520; 1490; 1420; 1345; 1200. УФ-спектр:  $\lambda_{\max}$  280 (4.53);  $\lambda_{\max}$  334 (4.05).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. DMSO-*d*<sub>6</sub>: 3.64–3.69 м (1H, CH); 3.80–4.08 м (3H, CH+CH<sub>2</sub>); 5.37–5.46 м (1H, CH); 7.29 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.53–7.55 м (3H, аром.); 7.63 т (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.86 д (2H, аром.,  $J=8.7$  Гц); 7.96 д (1H, аром.,  $J=7.2$  Гц).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. CDCl<sub>3</sub>: 3.55–3.58 м (1H, CH); 3.64–3.76 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.88–3.93 м (1H, CH); 5.11 м (1H, CH); 7.30 т (1H, аром.,  $J=8.0$  Гц); 7.46 д (1H, аром.,  $J=12.0$  Гц); 7.62–7.71 м (2H, аром.); 7.92 д (1H, аром.,  $J=8.0$  Гц); 8.06 д (2H, аром.,  $J=12.0$  Гц).

Найдено, %: С 54.45; Н 3.03; N 17.65; S 16.13. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.67; Н 3.31; N 17.71; S 16.22.

*3-(4-Нитрофенилтиометил)-2,3-дигидротиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-б]индол (V в).* Выход 0.03 г (15 %), т.пл. 216–217 °С (этанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1585; 1515; 1465; 1445; 1340; 1190. УФ-спектр:  $\lambda_{\max}$  263 (4.38);  $\lambda_{\max}$  342 (4.18).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. DMSO-*d*<sub>6</sub>: 3.69–3.73 м (1H, CH); 3.88–3.90 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.98–4.04 м (1H, CH); 5.62–5.71 м (1H, CH); 7.35 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.66–7.77 м (3H, аром.); 7.99 д (2H, аром.,

$J=8.1$  Гц); 8.08 д (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.  $\text{CDCl}_3$ : 3.58–3.66 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.87–3.92 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.54–5.59 м (1H, CH); 7.36–7.41 м (1H, аром.); 7.68–7.72 м (4H, аром.); 8.10 д (2H, аром.,  $J=8.0$  Гц); 8.19 д (2H, аром.,  $J=8.0$  Гц).

Найдено, %: С 54.43; Н 3.15; N 17.66; S 16.19.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 54.67; Н 3.31; N 17.71; S 16.22.

*3-Циннамилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индол (VI)* получают аналогично соединению I. Выход 71 %, т.пл. 267–269 °С (этанол-ДМСО). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.16 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=7.2$  Гц); 6.46–6.56 м (1H, CH); 6.78 д (1H, CH,  $J=15.6$  Гц); 7.21–7.49 м (6H, аром.); 7.59 д (1H, аром.,  $J=8.1$  Гц); 7.70 т (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 8.32 д (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 12.70 с (1H, NH).

Найдено, %: С 67.81; Н 4.35; N 17.49; S 10.01.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 67.90; Н 4.43; N 17.60; S 10.07.

*Взаимодействие соединения (VI) с  $\text{AgSCl}$  в хлороформе. Синтез 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолов (IX а–в) и 3-{2-(4-нитрофенилтио)-3-хлор-3-фенилпропилтио}-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола (VIII в).* К суспензии 0.32 г (1 ммоль) соединения VI в 10 мл хлороформа при 15–20 °С и перемешивании прикапывали раствор 1.1 ммоль  $\text{AgSCl}$  в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 12–16 ч. Упаривали растворитель, остаток растирали в пентане, отфильтровывали, промывали на фильтре пентаном и эфиром (соединения VII а–в, VIII в). Хлориды VII а,б растворяли в ДМСО и прикапывали насыщенный водный раствор ацетата натрия. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой, кристаллизовали. Соединение IX б очищали на колонке, элюент — ацетон : хлороформ (1:4). Смесь веществ VII в, VIII в разделяли при помощи колоночной хроматографии, элюент — хлороформ : ацетон : диэтиламин (28:4:1). Соль VII в растворяли в ДМСО и обрабатывали водным раствором бикарбоната калия.

*3-{2-(4-Нитрофенилтио)-3-хлор-3-фенилпропилтио}-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индол (VIII в).* Выход 0.09 г (18 %), т.пл. 196–198 °С (ацетон). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1610; 1510; 1430; 1355; 1200; 1095. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.75–3.82 м (1H, CH); 4.18–4.24 м (1H, CH); 4.66–4.76 м (1H, CH); 5.63 д (1H, CH,  $J=8.4$  Гц); 7.30–7.62 м (9H, аром.); 7.23 т (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 7.96 д (2H, аром.,  $J=8.4$  Гц); 8.33 д (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц).

Найдено, %: С 56.43; Н 3.42; Cl 6.77; N 13.58; S 12.55.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 56.74; Н 3.57; Cl 6.98; N 13.79; S 12.62.

*2-(4-Толлилтио)-1-фенил-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (IX а).* Выход 0.25 г (57 %), т.пл. 195–197 °С (этилацетат). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1540; 1460; 1420; 1370; 1200. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.31 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.22 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.79–4.81 м (1H, CH); 5.88 д (1H, CH,  $J=2.7$  Гц); 7.12 д (2H, аром.,  $J=6.9$  Гц); 7.22–7.28 м (3H, аром.); 7.37–7.44 м (3H, аром.); 7.51 д (2H, аром.,  $J=8.4$  Гц); 7.64–7.68 м (2H, аром.); 7.96 д (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц).

Найдено, %: С 68.07; Н 4.49; N 12.61; S 14.44.  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 68.15; Н 4.58; N 12.72; S 14.56.

*1-Фенил-2-фенилтио-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (IX б).* Выход 0.23 г (54 %), т.пл. 180–182 °С (ацетон). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1540; 1420; 1370; 1200; 1140. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.26 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.91 к (1H, CH,  $J=2.7$  Гц); 5.93 д (1H, CH,  $J=2.4$  Гц); 7.15 д (2H, аром.,  $J=6.9$  Гц); 7.27 т (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц); 7.34–7.47 м (6H, аром.); 7.63–7.68 м (4H, аром.); 7.97 д (1H, аром.,  $J=7.5$  Гц).

Найдено, %: С 67.47; Н 4.19; N 13.01; S 14.92.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 67.58; Н 4.25; N 13.13; S 15.03.

*1-Фенил-2-(4-нитрофенилтио)-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (IX в).* Выход 0.22 г (47 %), т.пл. 188–190 °С (ацетон). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1550; 1460; 1420; 1350; 1200; 1145; 1095. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.34–3.52 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.23 м (1H, CH); 6.13 м (1H, CH); 7.26–7.71 м (8H, аром.); 7.85 д (2H, аром.,  $J=8.7$  Гц); 7.95 д (1H, аром.,  $J=7.8$  Гц); 8.24 д (2H, аром.,  $J=9.0$  Гц).

Найдено, %: С 61.02; Н 3.56; N 14.77; S 13.52.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 61.13; Н 3.63; N 14.85; S 13.60.

**РЕЗЮМЕ.** 3-Алілтіо-1,2,4-триазино[5,6-*b*]індол під дією *n*-толіл- і фенілсульфенілхлоридів у нітрметані в присутності перхлорату літію вступає в реакцію внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням 1-арілтіометил-1,2-дигідротіазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]індолів. У випадку 4-нітрофенілсульфенілхлориду циклізація 3-алілтіо-1,2,4-триазино[5,6-*b*]індолу проходить по двом напрямкам, з утворенням продуктів ангулярної і лінійної будови 1-(4-нітрофенілтіометил)-1,2-дигідротіазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]індолу і 3-(4-нітрофенілтіометил)-2,3-дигідротіазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]індолу. Взаємодія 3-цінамілтіо-1,2,4-триазино[5,6-

b]індолу з ArSCl у середовищі хлороформу приводить до 1-феніл-2-арилтіо-1,2,3-тригідротіазино[2',3':3,4][1,2,4]тріазино[5,6-b]індолів.

**SUMMARY.** 3-Allylthio-1,2,4-triazino[5,6-b]indole undergoes the reaction of intramolecular cyclization by action of *p*-tolyl- and phenylsulfenyl chlorides in nitromethane in presence of LiClO<sub>4</sub> with formation of 1-arylthiomethyl-1,2-dihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-b]indoles. If *p*-nitrophenylsulfenyl chloride was used as a reagent, the cyclization of 3-allylthio-1,2,4-triazino[5,6-b]indole proceeds in two pathways and angular and liner products: 1-(4-nitrophenylthiomethyl)-1,2-dihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-b]indole and 3-(4-nitrophenylthiomethyl)-2,3-dihydrothiazolo[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-b]indole were obtained. The reaction of 3-cinnamylthio-1,2,4-triazino[5,6-b]indole with ArSCl in chloroform leads to 1-phenyl-2-arylthio-1,2,3-trihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-b]indoles.

Институт органической химии НАН Украины, Киев  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.07.2006

УДК 547.221 + 547.26

**В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович**

### **S-АРИЛ- И S-(БЕНЗТИАЗОЛИЛ-2)-S-(ДИАЛКИЛАМИНО)ДИФТОРСУЛЬФУРАНЫ**

Взаимодействие арил- и бензтиазолил-2-трифторсульфуранов с N-триметилсилилдиалкиламинами приводит к образованию S-арил- и S-(бензтиазолил-2)-S-(диалкиламино)дифторсульфуранов. Исследована устойчивость этих соединений, а также их гидролиз и реакция с аренсульфидами.

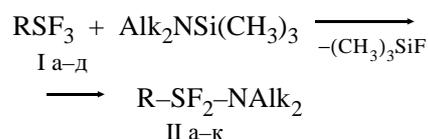
Известно, что диалкиламино- и перфторалкилтрифторсульфураны взаимодействуют с диалкиламинами или их триметилсилильными производными с образованием S-органил-S-(диалкиламино)дифторсульфуранов [1—3]. Аналогичные реакции арил- и гетерилтрифторсульфуранов, которые до последнего времени были труднодоступными или неизвестными соединениями, не изучены.

Разработанный нами недавно [4] метод синтеза арил- и гетерил-трифторсульфуранов позволил начать систематическое изучение химических свойств соединений этого типа. В настоящей работе представлены результаты исследования реакций органилтрифторсульфуранов (I) с N-триметилсилил-диалкиламинами.

Нами установлено, что фенил-, *пара*-толил-, 4-нитрофенил-, 4-фторфенил- и (бензтиазолил-2)-трифторсульфураны взаимодействуют с N-триме-

1. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефиоров Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. -Киев: Наук. думка, 1990.
2. Васькевич А.И., Геваза Ю.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1251—1255.
3. Васькевич А.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 3—4. -С. 44.
4. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -240, № 4. -С. 858—861.
5. Зефиоров Н.С., Садовая Н.К., Магаррамов А.М., Бодриков И.В. // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 2. -С. 245—250.
6. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Там же. -2002. -38, № 6. -С. 807—810.
7. Vishnu Ji Ram. // Arch. Pharm. (Weinheim). -1980. -313. -P.108—113.

тилсилилдиалкиламинами при 0—5 °С в растворе ацетонитрила, образуя с выходами, близкими к количественным, S-органил-S-(диалкиламино)дифторсульфураны (II а–к):



I: а – R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б – 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; в – 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; г – 4-NiO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; д – бензтиазолил-2; II: а – R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Alk<sub>2</sub> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; б – R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Alk<sub>2</sub> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; в – R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Alk<sub>2</sub> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; г – R = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; д – R = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Alk<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; е – R = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Alk<sub>2</sub> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; ж – R = 2-бензтиазолил-, Alk = CH<sub>3</sub>; з – R = 2-бензтиазолил-, Alk = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>; и – R = 2-бензтиазолил-, Alk = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; к – R = 2-бензтиазолил-, Alk = O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Образование дифторсульфуранов (II) подтверждается данными спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F. Так,