

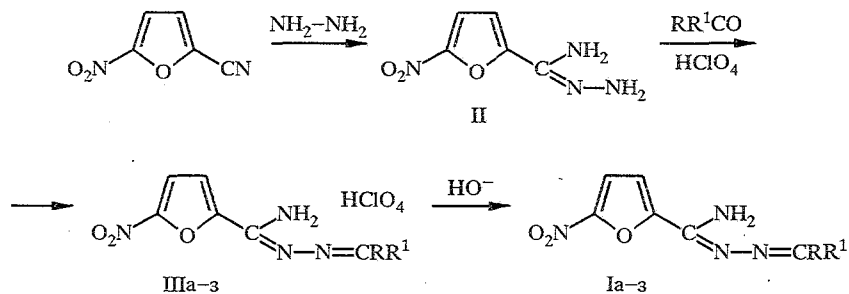
Е. Б. Усова, Г. Д. Крапивин, В. Е. Заводник, В. Г. Кульневич

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5-ФУРИЛ(АРИЛ)- $\Delta^2$ -1,2,4-ТРИАЗОЛИНОВ И  $-\Delta^2$ -1,3,4-ТИАДИАЗОЛИНОВ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2-АЦЕТИЛАМИНО-5-ФЕНИЛ- $\Delta^2$ -1,3,4-ТИАДИАЗОЛИНА

Показано, что при ацилировании арилиденамидразонов 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты в зависимости от структуры арилиденового фрагмента образуются 3-(5-нитро-2-фурил)- $\Delta^2$ -1,2,4-триазолины или 5-(5-нитро-2-фурил)-1,2,4-триазол. Реакцией тиосемикарбазонов ароматических и фурановых альдегидов и кетонов получены  $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолины. Обсуждены схемы замыкания триазолинового, триазольного и тиадиазолинового циклов. Описана молекулярная структура 2-ацетиламино-4-ацетил-5-фенил- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолина.

Ранее нами реакцией S-(5-нитрофурурил) тиосемикарбазониевых солей с ангидридами карбоновых кислот были получены 3-(5-нитрофурурил)- $\Delta^2$ -1,2,4-триазолины [1, 2]. С целью получения соединений, у которых нитрофурановый цикл непосредственно связан с триазолиновым, осуществлено ацилирование арилиденамидразонов 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты (I). Амидразоны I, как и тиосемикарбазониевые соли, содержат 1,5-амбифильный фрагмент [3], обуславливающий возможность построения 1,2,4-триазолинового цикла. Известно образование триазолинов при плавлении соответствующих амидразонов [4], однако такой подход неприемлем для синтеза нитрофурилтриазолинов.

Исходные арилиденамидразоны Ia—з синтезировали по схеме, включающей получение амидразона 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты (II) и его последующую конденсацию с карбонильными соединениями.



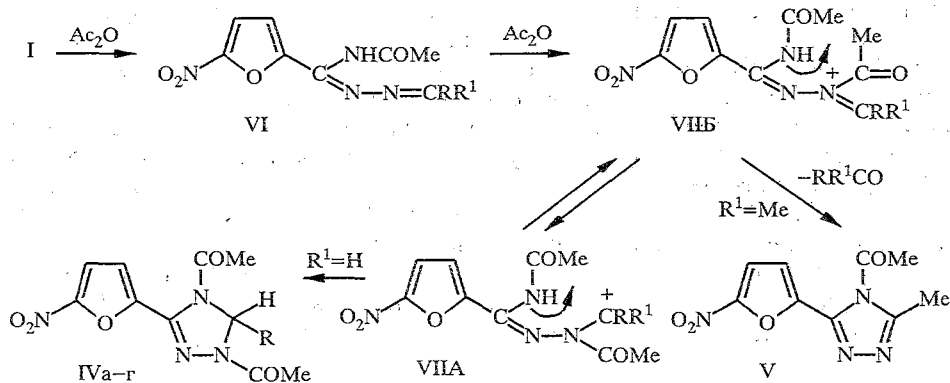
I, IIIa—e R<sup>1</sup> = H; I, IIIж,з R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; I, IIIa R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б R = 4-CH<sub>3</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
в R = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; г, ж R = 2-фурил; д, з R = 5-метил-2-фурил; е R = 5-нитро-2-фурил

Амидразон II образуется при взаимодействии 5-нитро-2-цианофурана с гидразингидратом в этаноле. Соединение II — высокоплавкие кристаллы красного цвета, труднорастворимые в большинстве органических растворителей, но хорошо растворимые в кислых водных растворах. Поэтому конденсацию амидразона II и соответствующего карбонильного соединения проводили в кислом водно-спиртовом растворе. Свободные основания Ia—з выделяли обработкой перхлоратов IIIa—з водным раствором гидроксида натрия.

Соединения Ia—з — глубокоокрашенные высокоплавкие кристаллические вещества, малорастворимые в большинстве органических растворителей (табл. 1). ИК спектры амидразонов Ia—з содержат набор полос, характеризующих поглощение NH-связей (3300...3600) и C=N-групп (1600...1620 см<sup>-1</sup>).

В спектрах ПМР присутствуют сигналы, соответствующие нитрофурановым и арильным (фурильным) протонам. Наличие в слабых полях сигнала азометинового протона (8,22...8,68 м. д.) свидетельствует об ациклическом строении соединений I [5].

Мы изучили ацилирование амидразонов Ia—з и установили, что они реагируют с уксусным ангидридом по-разному. Нагревание в уксусном ангидриде при 100 °С амидразонов Ia—в, д, производных альдегидов и содержащих донорный арилиденный фрагмент, приводит к триазиолинам IVa—г. Соединения Iж, з, производные кетонов, реагируют с уксусным ангидридом при более высокой температуре (140 °С) и при этом циклизуются в триазол V, высвобождая молекулу соответствующего кетона. (Кетоны идентифицированы методом ТСХ.) Триазол V получен также встречным путем — ацилированием амидразонов II. Соединения Iг, е в принятых нами условиях в реакцию не вступают.



IV a R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б R = 4-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; в R = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; г R = 5-метил-2-фурил

Нам представляется, что ацилирование соединений I протекает через образование моноацилпроизводных VI. Выделить соединения VI не удалось, однако подобные продукты получены и охарактеризованы при ацилировании тиосемикарбазониевых солей [2, 6, 7].

Последующее ацилирование VI по азометиновому атому азота приводит к интермедиату VII, который является 1,3-биэлектрофильным реагентом благодаря присутствию в нем позитивированных карбонильного и азометинового атомов углерода, конкурирующих за нуклеофильный атом азота.

В том случае, когда R<sup>1</sup> = H, более высокая электрофильность азометинового углерода в сравнении с электрофильностью карбонильного атома углерода обуславливает нуклеофильную атаку амидным атомом азота азометинового углерода, завершающуюся образованием триазиолинового цикла IV.

При R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> электрофильность азометинового углерода интермедиата VII несколько меньше, что делает возможным конкурентное взаимодействие с амидным атомом азота карбонильного углерода, приводящее к замыканию энергетически более выгодного ароматического триазольного кольца V. Более жесткий температурный режим способствует участию в реакции карбонильного атома углерода.

Триазолины IVa—г — высокоплавкие кристаллические вещества, растворимые в большинстве органических растворителей (табл. 2).

Уменьшение цепи сопряжения в триазиолинах IVa—г, связанное с переходом  $sp^2$ -гибридизованного азометинового углерода в  $sp^3$ -гибридизованный, проявляется в гипсохромном смещении длинноволнового максимума поглощения соединений IVa—г в сравнении с таковым соответствующих амидразонов Ia—в, д. ИК спектры соединений IVa—г содержат две интенсивные полосы поглощения в области 1670...1725 и 1650...1660  $см^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями амидных карбонильных групп. В спектрах ПМР триазиолинов IVa—г сигнал азометинового протона отсутствует, а имеется сигнал протона 5-Н триазиолинового цикла в области 7,18...7,38 м. д.

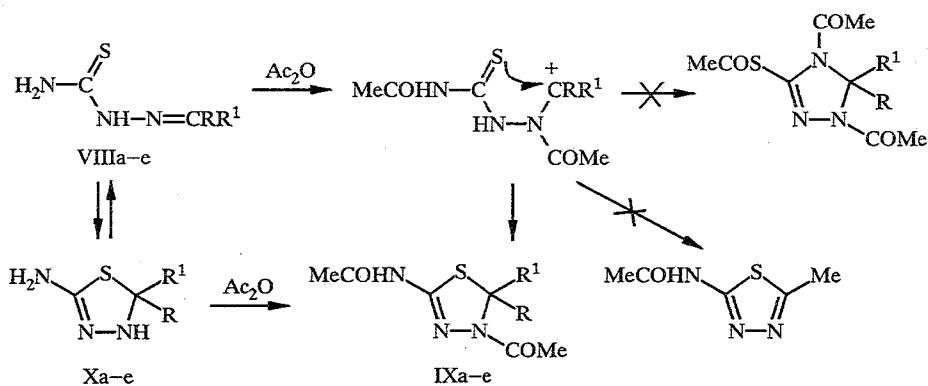
Триазол V — бесцветное кристаллическое соединение, в ИК спектре которого имеются интенсивная полоса поглощения амидного карбонила (1725) и характерная полоса поглощения связей С—Н фуранового цикла (3110  $см^{-1}$ ). Спектр ПМР содержит синглеты двух метильных групп и два дублетных сигнала  $\beta$ -протонов фуранового цикла.

Подобно арилиденамидразонам 1,5-«амбифилами» являются также тиосемикарбазоны, но, в отличие от соединений I, они имеют два терминальных нуклеофильных центра (тионную серу и амидный атом азота), способных принимать участие в циклизации. По аналогии с соединениями I проведено ацилирование тиосемикарбазонов VIIa—e. Реакция с уксусным ангидридом тиосемикарбазонов как альдегидов, так и кетонов приводит только к  $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолинам IXa—e, что определяется, по всей видимости, большей нуклеофильностью атома серы. Независимость результата реакции ацилирования тиосемикарбазонов VIII от природы и структуры арилиденового фрагмента, возможно, объясняется [8] участием в реакции циклической таутомерной формы X, структура которой закрепляется ацилированием атомов азота.

Таблица 1.

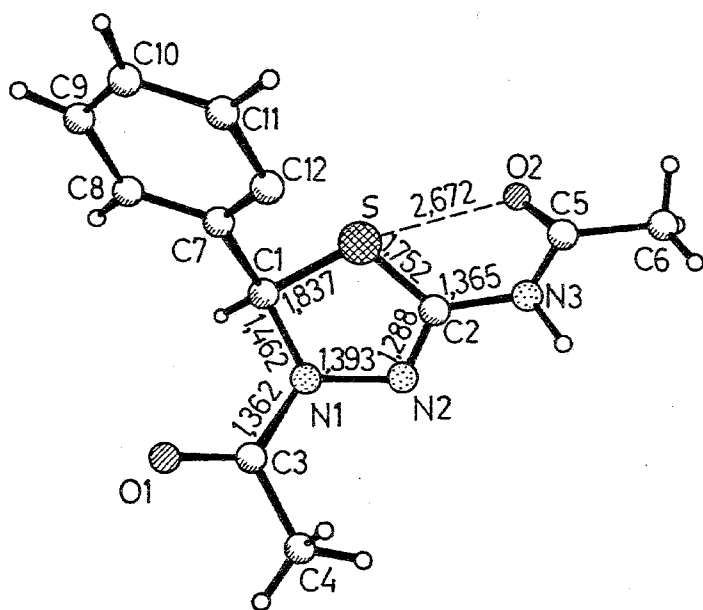
Физико-химические характеристики синтезированных соединений Ia—з, IVa—г, IXa—e

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$ , °C	УФ спектр (этанол), $\lambda_{max}$ , нм (lg $\epsilon$ )	ИК спектр, $\nu$ , $см^{-1}$	Выход, %
Ia	$C_{12}H_{10}N_4O_3$	167...169	307 (4,16), 380 (4,17)	1615, 3300, 3400, 3600	84
Iб	$C_{13}H_{12}N_4O_4$	153...155	305 (4,14), 397 (4,13)	1605, 3300, 3400	80
Iв	$C_{14}H_{15}N_5O_3$	196...197	338 (4,15), 432 (4,14)	1615, 3280, 3380, 3610	78
Iг	$C_{10}H_8N_4O_4$	173...174	311 (4,18), 393 (4,21)	1600, 3380, 3480	75
Id	$C_{11}H_{10}N_4O_4$	148...150	312 (4,15), 402 (4,20)	1620, 3380, 3500	74
Ie	$C_{10}H_7N_5O_3$	210...212	295 (4,08), 418 (4,43)	1600, 3360, 3440, 3500	70
Iж	$C_{11}H_{10}N_4O_4$	143...144	311 (4,08), 402 (4,20)	1600, 3450, 3520, 3600	80
Iз	$C_{12}H_{12}N_4O_4$	145...146	312 (4,17), 409 (4,17)	1600, 3300, 3400	82
IVa	$C_{16}H_{14}N_4O_5$	141...143	338 (4,16)	1725, 1735	67
IVб	$C_{17}H_{16}N_4O_6$	189...190	288 (4,08), 360 (3,99)	1650, 1670	40
IVв	$C_{18}H_{19}N_5O_5$	206...208	270 (4,04), 366 (3,98)	1660, 1680	55
IVг	$C_{15}H_{14}N_4O_6$	156...158	270 (4,35), 360 (4,02)	1660, 1700	60
IXa	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	192...193		1610, 1680, 1695, 3200	75
IXб	$C_{11}H_{13}N_3O_3S$	173...174		1610, 1675, 1690, 3200	74
IXв	$C_{10}H_{10}N_4O_5S$	205...206		1600, 1660, 3200	72
IXг	$C_{11}H_{13}N_3O_3S$	160...162		1605, 1670, 3200	78
IXд	$C_{12}H_{15}N_3O_3S$	170...171		1610, 1670, 3200	74
IXe	$C_{12}H_{13}N_3O_2S$	227...228		1600, 1680, 3200	71



VIII, IXa—e,  $R^1 = \text{H}$ ; г, д  $R^1 = \text{CH}_3$ ; VIII, IXa, г  $R = 2$ -фурил; б, д  $R = 5$ -метил-2-фурил; в  $R = 5$ -NO<sub>2</sub>-2-фурил; е  $R = \text{C}_6\text{H}_5$

Тиадiazолины IXa—e — кристаллические вещества с четкими температурами плавления. В ИК спектрах ацилпроизводных IXa—e имеются интенсивные полосы поглощения амидных карбониллов (1660...1695), азометиновой связи (1600...1610 см<sup>-1</sup>). В большинстве случаев ИСО двух ацетильных групп проявляется одной полосой. Спектры ПМР соединений IXa—e содержат в сильном поле два синглета ацетильных протонов, набор сигналов, принадлежащих заместителю R, и характерный синглет 5-Н протона при 6,45...6,90 м. д., подтверждающий тиадiazолиновую структуру [2]. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения IXд имеется отвечающий циклической структуре сигнал в области 74,1 м. д., обусловленный резонансом sp<sup>3</sup>-гибридизованного атома углерода, связанного с электроноакцепторными атомами серы и азота [9, 10].



Проекция пространственной модели молекулы 2-ацетиламино-4-ацетил-5-фенил- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадiazолина (IXe)

Структура одного из синтезированных соединений — 2-ацетиламино-4-ацетил-5-фенил- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолина (IXe) исследована методом РСА.

Тиадиазолиновый цикл, как и триазолиновый [2], имеет конформацию конверта. Кратная связь в гетероцикле находится между 2 и 3 атомами кольца, обеспечивая расположение атомов S, C(2), N(2) и N(1) в одной плоскости (плоскость 1, среднее отклонение 0,0033 Å). Атом C(1) выходит из этой плоскости на 0,35 Å, в результате угол между плоскостями конверта составляет 19,9°. Атомы N(3) и C(3) принадлежат плоскости 1, но связанные с ними плоские ацетиламинная N(3), C(5), C(6), O(2) и ацетильная C(3), C(4),

Т а б л и ц а 2

Спектры ПМР синтезированных соединений Ia—з, IVa—г, IXa—e

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., J, Гц*					
	нитрофуран		R	R <sup>1</sup>	Ac	NH
	3-Н	4-Н <sup>2</sup>				
Ia	7,66	7,93	7,35...8,00 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	8,68		
Iб	7,20	7,48	6,90 (2H, д, 3-Н и 5-Н), 7,73 (2H, д, 2-Н и 6-Н), J <sub>2,3</sub> = J <sub>5,6</sub> = 9,0, 3,75 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	8,32		
Iв	7,17	7,50	6,67 (2H, д, 3-Н и 5-Н), 7,67 (2H, д, 2-Н и 6-Н), J <sub>2,3</sub> = J <sub>5,6</sub> = 9,0, 2,95 [6H, с, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	8,28		
Iг	7,65	7,87	6,58 (1H, д, д, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 3,6, 7,17 (1H, д, 3-Н), J <sub>3,5</sub> = 1,5, 7,80 (1H, д, д, 5-Н), J <sub>4,5</sub> = 2,0	8,45		
Id	7,45	7,85	6,37 (1H, д, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 3,6, 7,00 (1H, д, 3-Н), 2,30 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> )	8,22		
Ie	7,60	7,87	6,30 (1H, д, 3-Н), J <sub>3,4</sub> = 4,0, 6,40 (1H, д, 4-Н)	8,48		
Iж	7,65	7,82	6,37 (1H, д, д, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 3,6, 7,23 (1H, д, д, 3-Н), J <sub>3,5</sub> = 1,5, 7,32 (1H, д, д, 5-Н), J <sub>4,5</sub> = 2,0	2,48		
Iз	7,67	7,88	6,23 (1H, д, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 4,0, 7,30 (1H, д, 3-Н), 2,32 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> )	2,48		
IVa	6,90	7,30	7,68 (5H, с, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	7,38	2,17, 2,55	
IVб	7,20	7,33	6,85 (2H, д, 3-Н и 5-Н), 7,38 (2H, д, 2-Н и 6-Н), J <sub>2,3</sub> = J <sub>5,6</sub> = 9,0, 3,72 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )	7,13	2,06, 2,30	
IVв	7,25	7,50	7,70 (4H, с, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 3,48 [6H, с, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	7,18	2,08, 2,25	
IVг	7,42	7,85	6,18 (1H, д, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 3,6, 6,61 (1H, д, 3-Н), 2,30 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> )	7,35	2,21, 2,30	
IXa			6,25 (2H, д, 3-Н и 4-Н), 7,25 (1H, д, д, 5-Н), J <sub>3,4</sub> = J <sub>4,5</sub> = 1,4, J <sub>3,5</sub> = 1,2	6,81	2,12, 2,22	11,30
IXб			5,88 (1H, м, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 3,5, 6,08 (1H, д, 3-Н), 2,15 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> )	6,77	2,03, 2,10	11,32
IXв			6,53 (1H, д, 3-Н), J <sub>3,4</sub> = 4,0, 7,17 (1H, д, 4-Н)	6,72	2,16, 2,26	10,40
IXг			6,25 (2H, м, 3-Н и 4-Н), 7,30 (1H, м, 5-Н)	1,90	2,18, 2,23	10,70
IXд			5,60 (1H, д, 4-Н), J <sub>3,4</sub> = 3,6, 5,87 (1H, д, 3-Н), 1,95 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> )	1,68	1,95, 2,02	10,50
IXe			6,92 (5H, с, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	6,45	1,88, 2,02	10,80

\* Спектры соединений Ia—з записаны в CF<sub>3</sub>COOH, IV, IX — в CDCl<sub>3</sub>. КССВ  $\rho$ -протонов нитрофуранового цикла равна 4,0 Гц.

Координаты атомов (С, О, N, S  $\times 10^4$ ; H  $\times 10^3$ )  
и температурные факторы ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в молекуле IXe

Атом	x	y	z	U
S	3217(2)	4017(1)	4061(1)	49(1)*
O(1)	5844(5)	785(3)	3837(3)	56(2)*
O(2)	2598(6)	5880(3)	5153(4)	76(2)*
N(1)	4667(6)	2220(4)	4804(4)	42(2)*
N(2)	4506(6)	2855(3)	5811(4)	42(2)*
N(3)	3483(6)	4538(4)	6393(5)	45(2)*
C(1)	3715(7)	2597(4)	3781(5)	41(2)*
C(2)	3778(8)	3779(5)	5540(5)	48(3)*
C(3)	5694(7)	1302(5)	4758(5)	39(2)*
C(4)	6560(10)	946(6)	5854(7)	49(3)*
C(5)	2829(8)	5562(4)	6163(5)	52(3)*
C(6)	2502(16)	6247(6)	7238(8)	69(4)*
C(7)	2324(7)	2099(4)	3665(5)	40(2)*
C(8)	2031(8)	1637(5)	2603(5)	47(3)*
C(9)	720(10)	1186(5)	2513(7)	64(3)*
C(10)	-170(10)	1133(6)	3465(8)	70(4)*
C(11)	135(9)	1578(6)	4532(7)	69(3)*
C(12)	1394(9)	2046(5)	4620(6)	59(3)*
H(1)	435(6)	248(4)	308(4)	4(1)
H(3)п	397(8)	433(5)	712(6)	8(3)
H(8)	275(7)	168(4)	190(5)	6(2)
H(9)	49(6)	97(4)	173(5)	5(2)
H(10)	-109(6)	90(4)	350(4)	4(2)
H(11)	-55(9)	159(6)	528(7)	12(3)
H(12)	165(6)	237(4)	542(5)	5(2)
H(41)	585(9)	82(6)	644(7)	12(3)
H(42)	692(8)	155(5)	628(6)	10(3)
H(43)	726(8)	38(6)	576(6)	10(3)
H(61)	149(12)	637(8)	722(9)	16(6)
H(62)	273(9)	679(6)	707(7)	10(3)
H(63)	284(11)	593(7)	792(8)	16(4)

\* Эквивалентные изотропные факторы  $U$  определены как одна треть проекции ортогонализированного ( $U_{ij}$ ) тензора.

O(1) группы повернуты относительно плоскости 1 на 9,6 и 13,4° так, что атомы кислорода O(1) и O(2) выходят из плоскости 1 по другую сторону от атома C(1). Обращает на себя внимание тот факт, что и в этой молекуле, как и молекуле 2-ацетиламинотиазола [8], реализуется «O,S-цис»-конформация взаимного расположения атомов серы и кислорода амидной группы O(2).

Плоскость бензольного цикла почти перпендикулярна плоскости 1 (двугранный угол между плоскостями равен 94,2°). Торсионный угол H(1)—C(1)—C(7)—C(8), характеризующий степень заслонения бензольного кольца  $\beta$ -C—H связью, равен 5,5° (см. рисунок).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры записаны на спектрофотометре Spcorgd M-40. ИК спектры записаны в вазелиновом масле на приборе JR-71. Спектры ПМР получены на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker AM-300 в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС.

Данные элементного анализа на С, Н, N для соединений Ia—з, IVa—г, IVa—е соответствуют вычисленным.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Nicolet P3 при монохроматизированном MoK $\alpha$  - излучении,  $\Delta/2\Delta$  - сканирование. Моноклинные кристаллы соединения IXe получены перекристаллизацией из этанола. Параметры элементарной ячейки:  $a = 8,921(2)$ ,  $b = 12,936(3)$ ,  $c = 12,273(3)$  Å,  $\gamma = 79,46(2)^\circ$ ,  $V = 1279,0$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа P 2<sub>1</sub>/b,  $Z = 4$ . Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL [12] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до фактора расхождения  $R = 0,048$  ( $R_w = 0,048$ ) для 957 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Координаты атомов приведены в табл. 3.

**5-Нитро-2-цианофуран.** К 40 мл хлористого тионила по частям добавляют 7 г (0,044 моль) оксима 5-нитрофурурола. Смесь перемешивают при комнатной температуре до полного растворения оксима. Часть хлористого тионила отгоняют, оставшееся количество упаривают при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 4,9 г (80%) 5-нитро-2-цианофурана.  $T_{пл}$  65...67 °С.

**Амидразон 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты (II, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>).** К раствору 2,1 г (15 ммоль) 5-нитро-2-цианофурана в 30 мл этанола при перемешивании и комнатной температуре по каплям добавляют 0,9 г (18 ммоль) гидразингидрата. Смесь выдерживают в холодном месте в течение суток. Осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом. Получают 1,2 г (71,5%) соединения II.  $T_{пл}$  220 °С (разл.).

**1-Бензилиденамидразон 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты (Ia).** К раствору 1,68 г (0,01 моль) амидразона II в 30 мл 15% водного раствора хлорной кислоты добавляют по частям 1,06 г (0,01 моль) бензальдегида. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой, переносят в раствор 0,4 г (0,01 моль) NaOH в 50 мл воды. Взвесь перемешивают 20 мин, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе. Получают 2,2 г соединения Ia.

Аналогично получают амидразоны Ib,г,д,ж,з (табл. 1, 2).

**1-(5-Нитро-2-фурурилиден)амидразон 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты (Ie).** К раствору 1,7 г (0,01 моль) амидразона II в 30 мл 15% водного раствора хлорной кислоты добавляют по каплям раствор 1,4 г (0,01 моль) 5-нитрофурурола в 20 мл этанола. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Выпавшее масло постепенно закристаллизовывается. Осадок отфильтровывают, промывают водой, обрабатывают как описано выше и получают 2 г соединения Ie.

Аналогично получают соединение Iv (табл. 1, 2).

**1,4-Диацетил-3-(5-нитро-2-фурил)-5-фенил- $\Delta^2$ -1,2,4-триазаолин (IVa).** Раствор 1 г (4 ммоль) амидразона Ia в 10 мл уксусного ангидрида нагревают при 100 °С в течение 0,5 ч. Раствор охлаждают, ангидрид гидролизуют, осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 0,8 г соединения IVa.

Аналогично получают триазаолины IVб—г (табл. 1, 2).

**4-Ацетил-3-метил-5-(5-нитро-2-фурил)-1,2,4-триазол (V).** А. Раствор 0,8 г (3 ммоль) амидразона Iж в 20 мл уксусного ангидрида кипятят 2...3 мин, охлаждают, ангидрид гидролизуют, осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,5 г (70%) соединения V.  $T_{пл}$  220 °С (разл.). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 228 (4,0), 340 (4,05) нм. ИК спектр: 1725, 3110 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 2,73 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>), 2,84 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO), 7,23 и 7,38 м. д. — дублеты  $\beta$ -протонов нитрофуранового цикла,  $J_{3,4} = 4,0$  Гц.

Б. Раствор 0,85 г (5 ммоль) амидразона II в 20 мл уксусного ангидрида нагревают при 100 °С в течение 0,5 ч. Раствор охлаждают, ангидрид гидролизуют, промывают осадок водой. Получают 0,9 г (75%) соединения V.

**2-Ацетиламино-4-ацетил-5-метил-5-(5-метил-2-фурил)- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолин (IXд).** Раствор 2,8 г (0,01 моль) тиосемикарбазона VIIIд в 25 мл уксусного ангидрида кипятят 10...15 мин, охлаждают, ангидрид гидролизуют, осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,1 г соединения IXд. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 13,50 (5-CH<sub>3</sub>), 23,60 и 22,46 (CH<sub>3</sub>CO), 25,79 (5-CH<sub>3</sub> в фурановом цикле), 74,01 (5-С), 106,46, 107,71, 150,09 и 152,25 (3-С, 4-С, 2-С, 5-С фуранового цикла), 144,02 (С=N), 169,62 и 169,92 м. д. (CH<sub>3</sub>CO).

Аналогично получают тиадиазолины IXа—г,е.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Кульневич В. Г., Заводник В. Е. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1570.
2. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Кульневич В. Г., Заводник В. Е. // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 931.
3. Бабаев Е. В. // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 937.
4. Robev S. K. // Compt. rend. Acad. bulg. Sci. — 1983. — Vol. 36. — P. 1315.
5. Пинсон В. В., Хрусталеv В. А., Зеленин К. Н., Матвеева З. М. // ХГС. — 1984. — № 10. — С. 1415.
6. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 699.
7. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // Журн. структ. химии. — 1992. — Т. 33. — С. 149.
8. Овчаренко В. В., Лашин В. В., Терентьев П. Б. // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 991.
9. Зеленин К. Н., Хрусталеv В. А., Алексеев В. В., Шарбатян П. А., Лебедев А. Т. // ХГС. — 1982. — № 7. — С. 904.
10. Зеленин К. Н., Алексеев В. В., Хрусталеv В. А. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20. — С. 169.
11. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1063.
12. *Sheldrick G. M.* Computational crystallography. — New York; Oxford: Oxford University Press, 1982. — P. 506.

Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 11.10.94