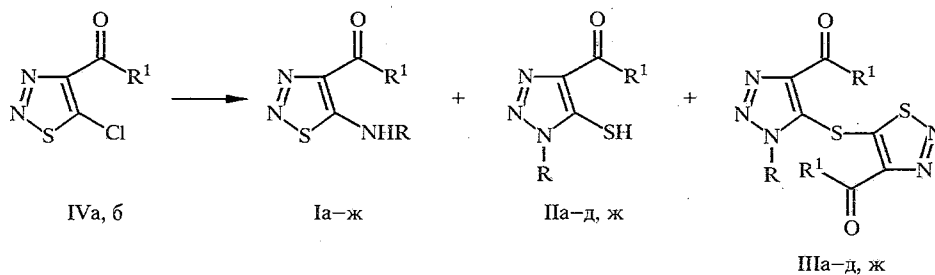


Ю. Ю. Моржерин, Е. В. Тарасов, В. А. Бакулев

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В 1,2,3-ТИАДИАЗОЛАХ

Реакцией нуклеофильного замещения атома галогена в 5-галогено-1,2,3-тиадиазолах (IV) получены 5-амино- (I, V), гидразино- (VI, VII, IX, X) и меркапто- (VIII) 1,2,3-тиадиазолы. Показано, что при взаимодействии с аминами образуется смесь 5-амино-1,2,3-тиадиазолов (I) и 5-меркапто-1,2,3-триазолов (II), а также продукта взаимодействия соединений I и IV; селективность этого процесса зависит только от типа растворителя.

Реакции нуклеофильного замещения галогена в положении 5 1,2,3-тиадиазолов являются удобным методом синтеза новых соединений этого ряда [1—5]. Однако все они включают использование таких сильных оснований, как жидкий аммиак и гидразингидрат, что приводит к протеканию параллельного процесса — перегруппировки Димрота [6, 7] и образованию смеси продуктов I—III. Как было показано независимо в двух лабораториях [4, 5], 1,2,3-тиадиазол IIж получается с хорошим выходом при обработке хлортиадиазола IVб двумя эквивалентами гидразингидрата, а при использовании трехкратного избытка гидразингидрата протекает перегруппировка Димрота с образованием продукта IIж. Использование промежуточного количества нуклеофила приводит к продукту IIIж. В данной работе мы показали, что, в отличие от реакции с гидразингидратом, характер взаимодействия 5-хлоро-1,2,3-тиадиазолов IV с аминами зависит не от соотношения реагентов, а только от природы используемого растворителя.



I—III R¹ = NHMe, a R = *i*-Pr, б Bu, в *cyclo*-C₆H₁₁, г CH₂Ph, д *t*-Bu, е Ph;
ж R¹ = OEt, R = NH₂; IV a R¹ = NHMe, б OEt

Аналогично реакции с гидразингидратом [2] взаимодействие хлортиадиазолов IV и аминов в этаноле приводит к смеси продуктов I—III. Однако соотношение продуктов I—III в реакционной смеси не зависит от количества амина, а целиком определяется природой растворителя.

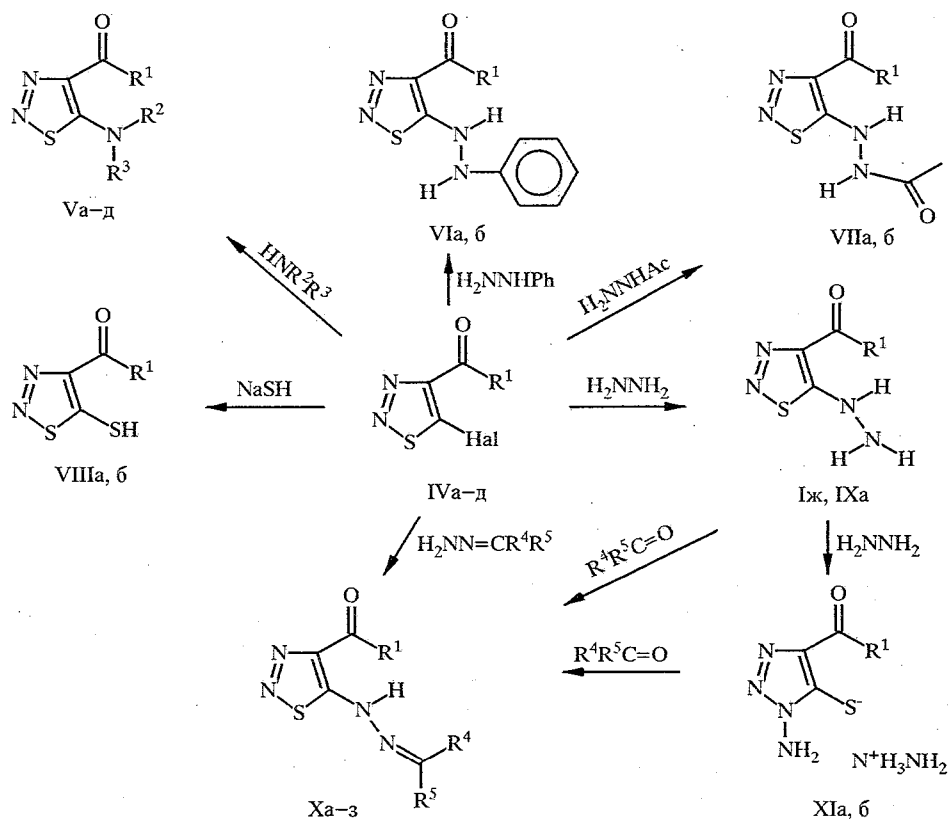
В полярных растворителях (см. табл. 1) наряду с нуклеофильным замещением происходит перегруппировка Димрота, а также частичное взаимодействие продукта этой перегруппировки с исходным соединением, в результате образуется смесь трех соединений I—III. Использование в качестве растворителя воды (100 °С) или ДМФА приводит к образованию исключительно 5-меркапто-1,2,3-триазола II или бисгетероцикла III соответственно. В таких апротонных растворителях, как хлороформ и *n*-гептан, перегруппировка Димрота не происходит и в данном случае может быть выделен чистый 5-амино-1,2,3-тиадиазол I. Перегруппировка Димрота также не происходит при реакции хлортиадиазола IVa с таким слабым

Выходы продуктов реакции IVa с изопропиламином

Метод		Выходы соединений, %		
Растворитель	T, °C	Ia	IIa	IIIa
Ацетонитрил	82	12	43	44
Вода	25	0	48	51
Вода	100	0	99	0
Этанол	25	2	53	42
Этанол	78	0	47	49
ДМФА	25	0	3	95
Хлороформ	61	99	0	0
n-Гептан	98	99	0	0

основанием, как анилин — здесь образуется только 5-аминотиадиазол Ie независимо от применяемого растворителя.

Для определения границ применимости данной реакции замещения мы изучили реакции хлортиадиазолов IV с другими нуклеофилами. Было показано (см. схему), что данная реакция представляет собой удобный препаративный метод синтеза различных 5-замещенных 1,2,3-тиадиазолов.



IV Hal = Cl, а R¹ = NHMe, б OEt, в NH₂; Hal = Br, г R¹ = NH₂, д NHMe; VI—IX, XI а R¹ = OEt, б NH₂; V а R¹ = OEt, R² = H, R³ = CH₂CH₂OH, б R² = R³ = Me; в R¹ = NH₂, R² = H, R³ = CH₂CH₂OH, г R² = R³ = Me; д R¹ = NHMe, R² = R³ = Me; X R¹ = NH₂, R⁴ = H, R⁵ = C₆H₄R⁶, XIa R⁶ = H, б NO₂, в OMe, г R⁴ = R⁵ = Me; д R¹ = OEt, R¹ = H, R⁵ = C₆H₄R⁶, R⁶ = H, е NO₂, ж OMe, з R⁴ = R⁵ = Me

Спектры ЯМР ^{13}C гетероциклов I—III, δ , м. д.

Соединение	Тиадиазолы		Триазолы		Другие сигналы
	C ₄	C ₅	C ₄	C ₅	
Ia	138,0	162,1			48,7 (CH), 25,9 (NMe), 22,0 (2Me), 160,2 (C=O)
IIa			142,6	130,5	51,0 (CH), 25,5 (NMe), 22,1 (2Me), 159,1 (C=O)
IIIa	148,7	159,0	142,9	128,8	51,9 (CH), 25,8 (NMe), 25,4 (NMe), 22,4 (2Me), 160,0 (C=O)

5-Хлоротиадиазолы IVa—в легко реагируют не только с такими сильными нуклеофилами, как амины, гидразины, гидросульфид натрия, но и с такими слабыми, как гидразоны. Соединения Ха—з также были получены из IX и XI; найдены условия селективного образования всех этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборах Bruker WR-80 и VXR-400 в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры записаны на спектрометре IR-75 в таблетках KBr. Масс-спектры получены на приборе Varian MAT-311A, ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия электронов 70 эВ. Контроль протекания реакций и чистоты соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах хлороформ, хлороформ—гексан, 15 : 1, хлороформ—этанол, 15 : 1. Температуры плавления не корректированы.

Данные элементного анализа на С, Н, N и S всех синтезированных соединений соответствуют расчетным.

Соединения IVб [8], Iж, XIa и Xд [4, 5] были получены по описанным в литературе методикам.

4-N-Метилкарбамоил-5-хлоро-1,2,3-тиадиазол (IVa, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}_3\text{OS}$) получен из 4-N-метилкарбамоил-5-N-нитрозоамино-1,2,3-тиадиазола с 73% выходом по методике [3]; $T_{\text{пл}}$ 83 °C; ИК спектр: 3365, 3255, 2960 и 2870 (NH), 1620 cm^{-1} (C—O); Спектр ПМР: 2,85 (3H, с, NMe), 9,0 м. д. (1H, с, NH).

4-Карбамоил-5-хлоро-1,2,3-тиадиазол (IVв, $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClN}_3\text{OS}$) получен аналогично с выходом 95%, $T_{\text{пл}}$ 131 °C; ИК спектр: 3400, 3225 и 3165 (NH), 1650 cm^{-1} (C—O).

4-Карбамоил-5-бром-1,2,3-тиадиазол (IVг, $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrN}_3\text{OS}$). К суспензии 4 г (2,7 ммоль) 4-карбамоил-5-амино-1,2,3-тиадиазола в 200 мл 1N H_2SO_4 при 0 °C добавляют по каплям раствор 7,5 г (0,1 моль) нитрита натрия в 20 мл воды, реакционную массу перемешивают 10 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 40 мл воды и порциями добавляют к 30 мл водной HBr при перемешивании при 0...5 °C в течение дня. Продукт экстрагируют эфиром (3 × 100 мл), эфирные вытяжки сушат сульфатом натрия, эфир упаривают и продукт перекристаллизовывают из смеси хлороформ—гексан. $T_{\text{пл}}$ 156 °C; ИК спектр: 3400, 3225 и 3165 (NH), 1650 cm^{-1} (C=O); масс-спектр, m/z ($I > 10\%$): 209 (3), 207 (3), 181 (60), 179 (55), 153 (32), 151 (32), 138 (100), 137 (18), 136 (94), 100 (17), 84 (42), 72 (83), 68 (13).

4-Метилкарбамоил-5-бromo-1,2,3-тиадиазол (IVд, $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrN}_3\text{OS}$) получен аналогично с выходом 65%, $T_{\text{пл}}$ 156 °C; ИК спектр: 3410, 3215 и 3150 (NH), 1650 cm^{-1} (C—O); масс-спектр, m/z ($I > 10\%$): 223 (21), 221 (19), 195 (47), 193 (46), 167 (11), 166 (20), 165 (21), 164 (18), 163 (10), 138 (100), 137 (24), 136 (94), 135 (14), 114 (16), 86 (63), 85 (28), 84 (67), 71 (48), 70 (32).

1,2,3-Тиадиазолы I, V, VI, VII (общая методика). К раствору 5-хлоро-1,2,3-тиадиазола IVa—в (0,01 моль) в CHCl_3 (40 мл) добавляют соответствующий амин (0,1 моль), реакционную массу кипятят 2 ч, затем промывают 1 N HCl (2 × 50 мл) и водой (3 × 50 мл). Растворитель упаривают при пониженном давлении и полученный продукт перекристаллизовывают из метанола.

4-N-Метилкарбамоил-5-изопропиламино-1,2,3-тиадиазол (Ia, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 99%, $T_{\text{пл}}$ 66 °C; ИК спектр: 3365, 3255 и 2960 (NH), 1620 cm^{-1} (C—O); спектр ПМР: 8,3...8,7 (2H, м,

2NH), 3,0...3,5 (1H, м, CH), 2,80 (3H, д, Me), 1,27 м. д. (6H, д, 2Me); спектр ЯМР ^{13}C приведен в таблице 2.

4-N-Метилкарбамоил-5-бутиламино-1,2,3-гиадиазол (Iб, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 98%, $T_{\text{пл}}$ 114 °C; ИК спектр: 3375, 3310 и 2950 (NH), 1620 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 7,8...8,2 (2H, м, 2NH), 2,7...3,2 (1H, м, CH), 2,79 (3H, д, Me), 0,7...1,8 м. д. (7H, м, C_3H_7).

4-N-Метилкарбамоил-5-циклогексиламино-1,2,3-гиадиазол (Iв, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 99%, $T_{\text{пл}}$ 130 °C; ИК спектр: 3355, 3280 и 2920 (NH), 1625 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,4...8,6 (2H, м, 2NH), 2,7...3,2 (1H, м, CH), 2,79 (3H, д, Me), 0,9...1,9 м. д. (10H, м, C_5H_{10}).

4-N-Метилкарбамоил-5-бензиламино-1,2,3-гиадиазол (Iг, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 98%, $T_{\text{пл}}$ 139 °C; ИК спектр: 3360 и 3330 (NH), 1620 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,08 (1H, т, NH), 8,51 (1H, к, NH), 7,33 (5H, с, Ph), 4,48 (2H, д, CH_2), 2,81 м. д. (3H, д, Me).

4-N-Метилкарбамоил-5-трет-бутиламино-1,2,3-гиадиазол (Iд, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 94%, $T_{\text{пл}}$ 80 °C; ИК спектр: 3380, 3300 и 2950 (NH), 1630 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,07 (1H, с, NH), 8,64 (1H, к, NH), 2,80 (3H, д, Me), 1,31 м. д. (9H, с, 3Me).

4-N-Метилкарбамоил-5-анилино-1,2,3-гиадиазол (Iе, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 88%, $T_{\text{пл}}$ 163 °C; ИК спектр: 3370, 3295 и 2920 (NH), 1625 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,9 (2H, м, 2NH), 7,2...7,5 (5H, м, Ph), 2,87 м. д. (3H, д, Me).

4-Этоксикарбонил-5-(2-гидроксиэтил)амино-1,2,3-гиадиазол (Va, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$). Выход 47%, $T_{\text{пл}}$ 48 °C; ИК спектр: 3330, 3250 и 2970 (NH), 1680 cm^{-1} (C=O).

4-Этоксикарбонил-5-диметиламино-1,2,3-гиадиазол (Vб, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$). Выход 87%, $T_{\text{пл}}$ 77 °C; ИК спектр: 2980, 2940, 1700 cm^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-(2-гидроксиэтил)амино-1,2,3-гиадиазол (Vв, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$). Выход 80%, $T_{\text{пл}}$ 238 °C; ИК спектр: 3330, 3250 и 3150 (NH), 1670 cm^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-диметиламино-1,2,3-гиадиазол (Vг, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}$). Выход 99%, $T_{\text{пл}}$ 158 °C; ИК спектр: 2990, 2930, 2870, 1680 cm^{-1} (C=O).

4-N-Метилкарбамоил-5-диметиламино-1,2,3-гиадиазол (Vд, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$). Выход 99%, $T_{\text{пл}}$ 112 °C; ИК спектр: 3360, 2930, 2860 и 2790 (NH, CH), 1630 cm^{-1} (C=O).

4-Этоксикарбонил-5-(2-фенил)гидразино-1,2,3-гиадиазол (VIа, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$). Выход 62%, $T_{\text{пл}}$ 222 °C; ИК спектр: 3450, 3330 и 3180 (NH), 1670 cm^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-(2-фенил)гидразино-1,2,3-гиадиазол (VIб, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}$). Выход 62%, $T_{\text{пл}}$ 199 °C; ИК спектр: 3400, 3300, 3000 и 2980 (NH), 1680 cm^{-1} (C=O).

4-Этоксикарбонил-5-(2-ацетил)гидразино-1,2,3-гиадиазол (VIIа, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$). Выход 42%, $T_{\text{пл}}$ 175 °C; ИК спектр: 3320 и 2980 (NH), 1690 и 1660 cm^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-(2-ацетил)гидразино-1,2,3-гиадиазол (VIIб, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$). Выход 92%, $T_{\text{пл}}$ 245 °C; ИК спектр: 3250 и 3150 (NH), 1680 и 1630 cm^{-1} (C=O).

4-Этоксикарбонил-5-меркапто-1,2,3-гиадиазол (VIIIа, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$). К раствору 5-хлоро-1,2,3-гиадиазола IVб (1,8 г, 0,01 моль) в этаноле (40 мл) добавляют гидросульфид натрия (5,6 г, 0,1 моль) и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют 1 N HCl (50 мл). После фильтрования продукт перекристаллизовывают из метанола. Выход 1,6 г (91%), $T_{\text{пл}}$ 65 °C; ИК спектр: 2990 (NH), 2525 (SH), 1685 cm^{-1} (C=O).

Аналогично получают следующие соединения.

4-Карбамоил-5-меркапто-1,2,3-гиадиазол (VIIIб, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$) с выходом 87%, $T_{\text{пл}}$ 214 °C; ИК спектр: 3440, 3290 и 3165 (NH), 2535 (SH), 1660 cm^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-гидразино-1,2,3-гиадиазол (IXб, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$) с выходом 87% (из IVв по методике [2]), $T_{\text{пл}}$ 213 °C; ИК спектр: 3250, 3170, 3130, 2960 и 2880 (NH), 1650 cm^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-бензилиденгидразино-1,2,3-гиадиазол (Xа, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}$). К раствору 5-хлоро-1,2,3-гиадиазола IVа (1,7 г, 0,01 моль) в этаноле (40 мл) добавляют бензилиденгидразин (1,2 г, 0,1 моль), кипятят 2 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывают из метанола. Выход 80%, $T_{\text{пл}}$ 230 °C, ИК спектр: 3370, 3255 (NH), 1630 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 11,8 (1H, с, NH), 8,65 (1H, с, CH), 8,0 (2H, с, NH_2), 7,3...7,8 м. д. (5H, м, Ph); спектр ЯМР ^{13}C : 165,5 (C_5), 163,3 (C=O), 148,7 (=CH), 133,4 (C_1), 132,9 (C_4), 130,2 (C_p), 128,8 (C_m), 126,9 м. д. (C_o).

Данное соединение также было получено с выходом 60...70% при реакции эквимольных соотношений IXб или XIб и бензальдегида в этаноле.

Аналогично получают следующие соединения.

4-Карбамоил-5-(4-нитробензилиден)гидразино-1,2,3-тиадиазол (Хб, $C_{10}H_8N_6O_3S$) с выходом 86% (из IVв), 73% (из IXб), 68% (из XIб), $T_{пл}$ 244 °С, ИК спектр: 3320, 3250 и 3100 (NH), 1660 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 11,9 (1H, с, NH), 8,7 (1H, с, CH), 7,8...8,4 м. д. (7H, м, Ph и NH₂); спектр ЯМР ¹³C: 165,4 (C₅), 163,1 (C=O), 147,8 (C_p), 146,1 (CH), 139,5 (C_i), 133,5 (C₄), 127,7 (C_m), 124,1 м. д. (C_o).

4-Карбамоил-5-(4-метоксибензилиден)гидразино-1,2,3-тиадиазол (Хв, $C_{11}H_{11}N_5O_2S$) с выходом 87% (из IVв), 65% (из IXб), 88% (из XIб), $T_{пл}$ 247 °С, ИК спектр: 3345, 3200 и 3150 (NH), 1635 см^{-1} (C=O).

4-Карбамоил-5-изопропилиденгидразино-1,2,3-тиадиазол (Хг, $C_6H_9N_5OS$) с выходом 92% (из IVв), 75% (из IXб), 60% (из XIб), $T_{пл}$ 246 °С, ИК спектр: 3170, 2880 и 2760 (NH), 1640 см^{-1} (C=O).

4-Этоксикарбонил-5-бензилиденгидразино-1,2,3-тиадиазол (Хд, $C_{12}H_{12}N_4O_2S$) с выходом 78% (из IVв), 65% (из IXб), 70% (из XIб), $T_{пл}$ 208 °С, ИК спектр: 3340, 3060 и 2950 (CH), 1685 см^{-1} ; спектр ЯМР ¹³C: 167,7 (C₅), 161,3 (C=O), 149,7 (CH), 133,0 (C_i), 130,6 (C_p), 129,8 (C₄), 128,9 (C_m), 127,0 (C_o), 60,7 (OCH₂), 14,2 м. д. (CH₃).

4-Этоксикарбонил-5-(4-нитробензилиден)гидразино-1,2,3-тиадиазол (Хе, $C_{12}H_{11}N_5O_4S$) с выходом 85% (из IVв), 62% (из IXб), 78% (из XIб), $T_{пл}$ 240 °С, ИК спектр: 3140, 3110 и 2975 (CH), 1685 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,64 (1H, с, CH), 7,4...7,7 (4H, м, Ph), 4,42 (2H, к, CH₂), 1,38 м. д. (3H, т, CH₃).

4-Этоксикарбонил-5-(4-метоксибензилиден)гидразино-1,2,3-тиадиазол (Хж, $C_{13}H_{14}N_4O_3S$) с выходом 82% (из IVв), 69% (из IXб), 60% (из XIб), $T_{пл}$ 237 °С, ИК спектр: 3160, 3080 и 3060 (CH), 1670 см^{-1} (C=O).

4-Этоксикарбонил-5-изопропилиденгидразино-1,2,3-тиадиазол (Хз, $C_8H_{12}N_4O_2S$) с выходом 98% (из IVв), 92% (из IXб), 88% (из XIб), $T_{пл}$ 152 °С, ИК спектр: 3160, 3080 и 3060 (CH), 1670 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 10,0 (1H, с, NH), 4,5 (2H, к, CH₂), 2,05 (6H, с, 2CH₃), 1,4 м. д. (3H, с, CH₃); спектр ЯМР ¹³C: 167,5 (C₅), 161,6 (C=O), 157,7 (CMe₂), 129,9 (C₄), 60,5 (OCH₂), 24,2 (Me), 16,7 (Me), 13,8 м. д. (Me).

1-Амино-4-карбамоил-5-меркапто-1,2,3-триазол (XIб, $C_3H_5N_5OS \cdot N_2H_4$) (по методике [4, 5]) из IVв с выходом 99%, $T_{пл}$ 164 °С.

5-Меркапто-1,2,3-триазолы IIа—д (общая методика). К раствору 5-хлоро-1,2,3-тиадиазола IVа—в (0,01 моль) в воде (40 мл) добавляют соответствующий амин (0,1 моль), реакционную массу кипятят 1 ч, после охлаждения добавляют 10 мл 1 N HCl. После фильтрования продукт перекристаллизовывают из метанола.

1-Изопропил-4-N-метилкарбамоил-5-меркапто-1,2,3-триазол (IIа, $C_7H_{12}N_4OS$). Выход 99%, $T_{пл}$ 181 °С; ИК спектр: 3220, 3090 и 2940 (NH), 1640 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,43 (1H, с, NH), 4,84 (1H, септет, CH), 2,71 (3H, д, Me), 1,46 м. д. (6H, д, 2Me); спектр ЯМР ¹³C приведен в таблице 2.

1-Бутил-4-N-метилкарбамоил-5-меркапто-1,2,3-триазол (IIб, $C_8H_{14}N_4OS$). Выход 97%, $T_{пл}$ 122 °С; ИК спектр: 3200, 3050 и 2950 (NH), 1650 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,9 (1H, с, NH), 4,30 (2H, т, CH₂), 2,76 (3H, д, Me), 0,7...1,9 м. д. (7H, м, C₃H₇).

1-Циклогексил-4-N-метилкарбамоил-5-меркапто-1,2,3-триазол (IIв, $C_{10}H_{16}N_4OS$). Выход 95%, $T_{пл}$ 190 °С; ИК спектр: 3190, 3080 и 2960 (NH), 1645 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,0...9,5 (1H, м, NH), 4,4...4,9 (1H, м, CH), 2,84 (3H, д, Me), 0,9...2,1 м. д. (10H, м, C₅H₁₀).

1-Бензил-4-N-метилкарбамоил-5-меркапто-1,2,3-триазол (IIг, $C_{11}H_{12}N_4OS$). Выход 99%, $T_{пл}$ 199 °С; ИК спектр: 3200, 3070 и 2950 (NH), 1650 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,1 (1H, с, NH), 7,2 (5H, с, Ph), 5,78 (2H, с, CH₂), 2,86 м. д. (3H, д, Me).

1-трет-Бутил-4-N-метилкарбамоил-5-меркапто-1,2,3-триазол (IIд, $C_8H_{14}N_4OS$). Выход 90%, $T_{пл}$ 185 °С; ИК спектр: 3380, 3190 и 3080 (NH), 1640 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,15 (1H, к, NH), 2,87 (3H, д, Me), 1,74 м. д. (9H, с, 3Me).

Бисгетероциклы IIIа—д (общая методика). К раствору 5-хлоро-1,2,3-тиадиазола IVа (0,01 моль) в ДМФА (10 мл) добавляют соответствующий амин (0,1 моль), перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем добавляют 10 мл воды. После фильтрования продукт перекристаллизовывают из метанола.

4-N-Метилкарбамоил-5-(4'-метилкарбамоил-1'-изопропил-1'-2'-3'-триазолил-5')меркапто-1,2,3-тиадиазол (IIIа, $C_{11}H_{14}N_7O_2S_2$). Выход 98%, $T_{пл}$ 210 °С; ИК спектр: 3370, 2975 и 2930 (NH), 1660 см^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,12 (1H, к, NH), 8,71 (1H, к, NH), 5,02 (1H, септет, CH), 2,88 (3H, д, Me), 1,51 м. д. (6H, д, 2Me); спектр ЯМР ¹³C приведен в таблице 2.

4-N-Метилкарбамоил-5-(4'-метилкарбамоил-1'-бутил-1',2',3'-триазолил-5')меркапто-1,2,3-тиадиазол (ШБ, $C_{12}H_{17}N_7O_2S_2$). Выход 89%, $T_{пл}$ 112 °С; ИК спектр: 3190, 3040 и 2960 (NH), 1615 и 1610 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,9...9,1 (1H, м, NH), 8,54 (1H, к, NH), 3,3 (2H, к, CH), 2,80 (3H, д, Me), 2,74 (3H, д, Me), 0,7...1,9 м. д. (7H, м, C_3H_7).

4-N-Метилкарбамоил-5-(4'-метилкарбамоил-1'-циклогексил-1',2',3'-триазолил-5')меркапто-1,2,3-тиадиазол (ШВ, $C_{14}H_{19}N_7O_2S_2$). Выход 92%, $T_{пл}$ 180 °С; ИК спектр: 3420, 3370 и 3340 (NH), 1660 и 1655 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 8,9...9,1 (1H, к, NH), 8,54 (1H, к, NH), 4,4...4,9 (1H, м, CH), 2,88 (3H, д, Me), 2,73 (3H, д, Me), 0,7...2,1 м. д. (10H, м, C_5H_{10}).

4-N-Метилкарбамоил-5-(4'-метилкарбамоил-1'-бензил-1',2',3'-триазолил-5')меркапто-1,2,3-тиадиазол (ШГ, $C_{15}H_{15}N_7O_2S_2$). Выход 92%, $T_{пл}$ 155 °С; ИК спектр: 3365 и 3330 (NH), 1660 и 1650 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,05 (1H, к, NH), 8,75 (1H, к, NH), 7,18 (5H, с, Ph), 5,78 (2H, с, CH_2), 2,86 (3H, д, Me), 2,72 м. д. (3H, д, Me).

4-N-Метилкарбамоил-5-(4'-метилкарбамоил-1'-трет-бутил-1',2',3'-триазолил-5')меркапто-1,2,3-тиадиазол (ШД, $C_{12}H_{17}N_7O_2S_2$). Выход 87%, $T_{пл}$ 180 °С; ИК спектр: 3190, 3040 и 2960 (NH), 1650 и 1640 cm^{-1} (C=O); спектр ПМР: 9,15 (1H, к, NH), 8,67 (1H, к, NH), 2,88 (3H, д, Me), 2,72 (3H, д, Me), 1,72 м. д. (9H, с, 3Me).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modarai B., Ghauderhari M. H., Massoumi H., Shafiee A., Lalezari J., Badali A. // J. Heterocycl. Chem. — 1974. — Vol. 11. — P. 343.
2. Masuda K., Adachi J., Nomura K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1979. — N 4. — P. 956.
3. Masuda K., Adachi J., Nomura K., Takahata H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1979. — N 10. — P. 2349.
4. Labbe G., Vuerstede E. // J. Heterocycl. Chem. — 1989. — Vol. 26. — P. 1811.
5. Моржерин Ю. Ю., Бакулев В. А. // Ароматическое нуклеофильное замещение. Всесоюз. конф.: Сб. докл. — Новосибирск, 1989. — С. 174.
6. Kindt-Larsen T., Pedersen C. // Acta Chem. Scand. — 1962. — Vol. 16. — P. 1800.
7. Regitz M., Scherer H. // Chem. Ber. — 1969. — Bd 102. — P. 417.
8. Goerdeler J., Gnad G. // Chem. Ber. — 1966. — Bd 99. — P. 1618.

Кафедра технологии органического синтеза
Уральского государственного технического
университета — УПИ, Екатеринбург 620002

Поступило в редакцию 28.02.94