

**В. Новиковайте, З. И. Бересневичюс\***

**СИНТЕЗ АЗОЛОВ НА БАЗЕ  
N,N'-БИС(ГИДРАЗИНОКАРБОНИЛЭТИЛ)-1,4- ФЕНИЛЕНДИАМИНА**

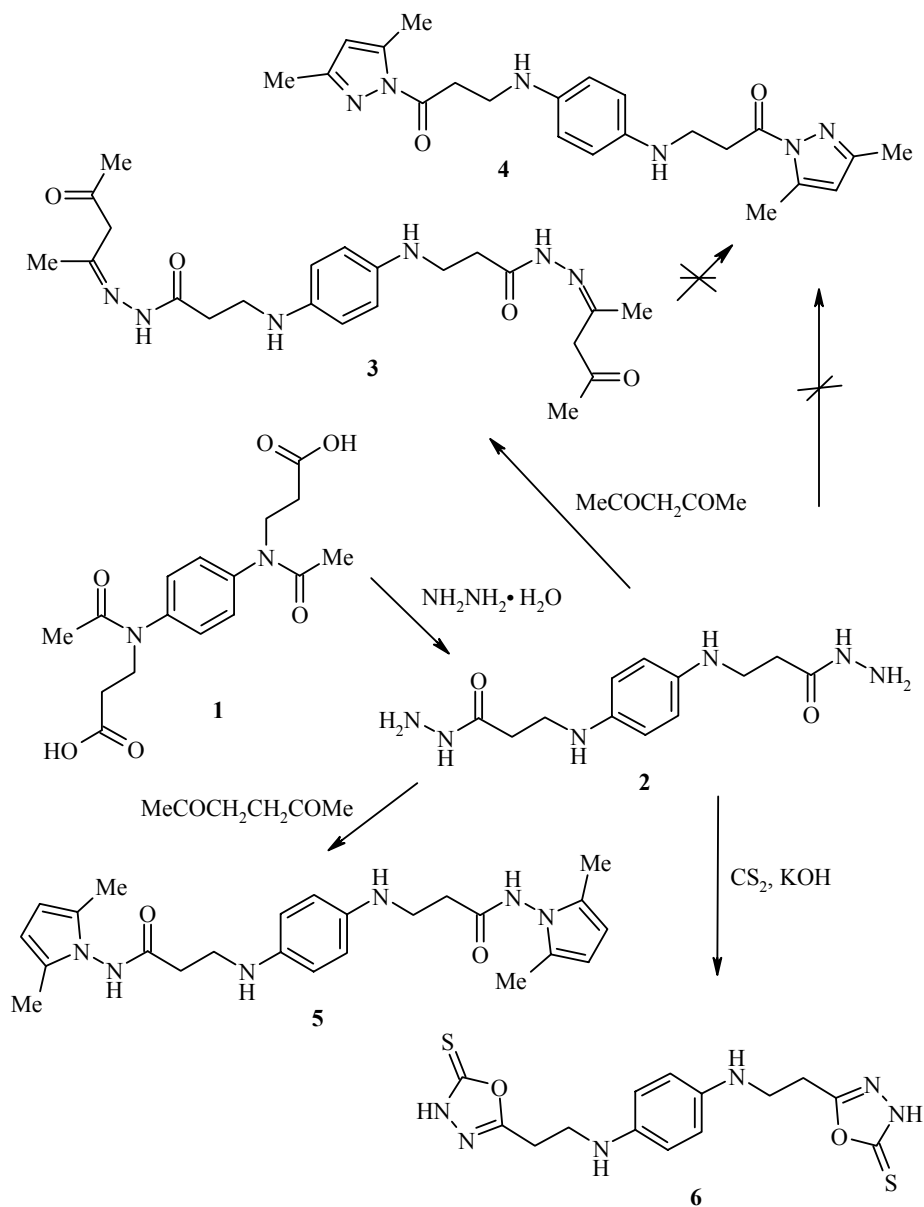
Конденсацией N,N'-бис(гидразинокарбонилэтил)-1,4-фенилендиамин с 2,4-пентандионом, 2,5-гександионом, фенилизоцианатами или фенилизотиоцианатами (с последующей обработкой полученных семикарбазидов щелочью), сероуглеродом получены, соответственно, N,N'-бис[(1-метил-3-оксобутилиден)гидразинокарбонилэтил]-, N,N'-бис[(2,5-диметилпиррол-1-ил)карбамоилэтил]-, N,N'-бис(фенил-уреидокарбамоилэтил)-, N,N'-бис(фенилкарбамоил)-N,N'-бис(фенилуреидокарбамоилэтил)-, N,N'-бис[(4,5-дигидро-5-оксо-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)этил]-1,4-фенилендиамины и их тиоаналоги.

**Ключевые слова:** гидразиды, 1,3,4-оксадиазолы, пиразолы, пирролы, 1,2,4-триазолы, циклизация.

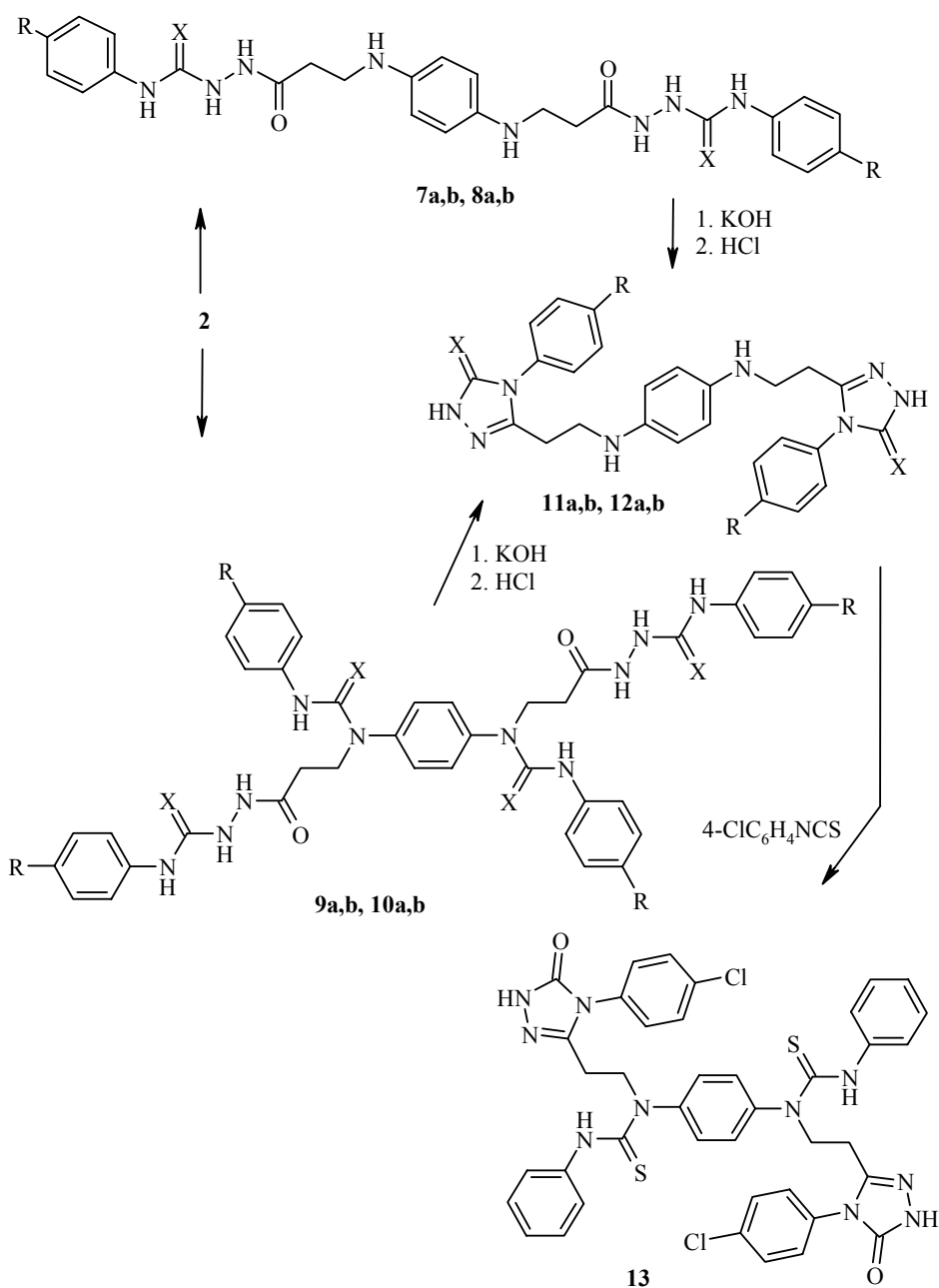
Химические свойства и биологическая активность гидразидов и семикарбазидов, как и продуктов их гетероциклизации интересуют многих исследователей. В частности, некоторые производные семикарбазидов проявляют антимикробную активность [1, 2], триазольное кольцо входит в структуру ряда антимикробных лекарственных препаратов [3]. С целью получения производных замещенных β-аминокислот, нередко проявляющих определенную биоактивность [4–7], и в продолжение [8] исследований в области синтеза соединений, имеющих в своей структуре по два гетероцикла, в настоящей работе приводится синтез азолов исходя из N,N'-бис(гидразинокарбонилэтил)-1,4-фенилендиамин.

Дигидразид **2** синтезирован [9] гидразинолизом N,N'-бис(метоксикарбонилэтил)-1,4-фенилендиамин, а также действием в мягких условиях гидразином на N,N'-диацетил-N,N'-бис(метоксикарбонилэтил)-1,4-фенилендиамин, полученный без выделения эстерификацией дикислоты **1**. Известно [8], что при конденсации гидразидов с 2,4-пентандионом образуются производные пиразола, а в реакции с 2,5-гександионом – диметилпирролы. При нагревании дигидразид **2** с ацетилацетоном в присутствии уксусной или соляной кислот или без них происходит осмоление и из реакционной смеси не удается выделить индивидуальные вещества, а при комнатной температуре гладко протекает образование дигидразона **3**, который, однако, циклизовать в производное пиразола **4** не удалось.

В ИК спектре гидразона **3** имеются полосы поглощения валентных колебаний амидной и кетонной карбонильных групп при 1638 и 1625 см<sup>-1</sup>, а в спектре ЯМР <sup>1</sup>N при 1.77 и 1.99 м. д. проявляются две неэквивалентные метильные группы. Реакция дигидразид **2** с 2,5-гександионом проходит легко и из реакционной смеси с выходом 75% выделено пиррольное



производное **5**. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5** имеются сигналы метиленовых групп. Сигналы протонов четырех метильных групп пиррольного цикла проявляются в виде синглета при 1.99 м. д., а сигналы протонов метиновых групп пиррольного цикла дают синглет при 5.64 м. д. В ИК спектре карбонильные группы поглощают при  $1664 \text{ см}^{-1}$ . Бис-производное 2-тиоксо-1,3,4-оксадиазола **6** синтезировано кипячением щелочного раствора сероуглерода в спирте с гидразидом **2** с последующим подкислением соляной кислотой раствора образовавшейся калиевой соли производного гидразинокарбодитиоата. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **6**  $sp^2$ -гибридизированные атомы углерода групп  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{S}$  проявляются при 162.75 и 177.70 м. д. соответственно.



7, 9, 11 X = O; 8, 10, 12 X = S; 7-12 a R = H, b R = Cl

С целью получения азолов, содержащих фенильные заместители, проведены реакции гидразида **2** с фенилизотиоцианатами, причем, в зависимости от соотношения реагирующих веществ, получены дифенилкарбамоил- (**7**) или тетрафенилкарбамоилпроизводные **9**, а при взаимодействии дигидразида с фенилизотиоцианатами – соответствующие тиоаналоги **8** и **10**.

Нагреванием фенилсемикарбазидов **7** и фенилтиосемикарбазидов **8** со щелочью с последующим подкислением реакционной смеси выделены оксотриазолы **11** и триазолтионы **12**. Циклизация N,N'-бис(фенилкарбамоил)-N,N'-бис(фенилуреидокарбамоилэтил)-1,4-фенилендиаминов **9** в тех же условиях сопровождается отщеплением фенилкарбамоилгруппы и получают те же самые соединения **11**. Аналогичные реакции протекают и при нагревании тиопроизводных **10**, в тех же условиях дающих фенилзамещенные триазолы **12**. Действием 4-хлорфенилтиоизоцианата на триазол **12b** в метаноле получен N,N'-бис{[4,5-дигидро-5-оксо-4-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазол-3-ил]этил}-N,N'-дифенилтиокарбамоил-1,4-фенилендиамин (**13**). Направление тиокарбамоилирования соединения **12b** подтверждается отсутствием в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигнала водородов аминных групп, соседних с фениленовым радикалом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Varian 300 (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на спектрометре Perkin–Elmer Spectrum Bx FT-IR в таблетках KBr. Масс-спектры сняты на приборе Waters (micromas) ZQ 2000; хемоионизация ( $\text{APCI}^+$ , 20 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе Exeter Analytical CE-440 Elemental. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol 254 и Silufol UV-254.

**N,N'-Бис(гидразинокарбонилэтил)-1,4-фенилендиамин (2).** А. К раствору 2 г (6 ммоль) N,N'-диацетил-N,N'-бис(карбоксиэтил)-1,4-фенилендиамина (**1**) в 20 мл метанола прибавляют 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кипятят 24 ч. Реакционную смесь охлаждают, прибавляют карбонат натрия, фильтруют, жидкие фракции отгоняют, прибавляют 0.6 г (12 ммоль) гидразингидрата и оставляют на 48 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром. Выход 0.85 г (43%), т. пл. 186.9–187.6 °С (из 2-пропанола).

Б. Из 5 г (20 ммоль) N,N'-бис(метоксикарбонилэтил)-1,4-фенилендиамина согласно [9] получают 4.5 г (90%) соединения **2**, т. пл. 188–189 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3126–3308 (NH,  $\text{NH}_2$ ), 3031 (CH Ar), 2838–2946 (CH алиф.), 1643 (CO), 815 (*n*-замещенный бензол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.27 (4H, т, *J* = 7.0,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.14 (4H, т, *J* = 7.0,  $\text{NHCH}_2$ ); 4.20 (4H, ш. с,  $\text{NH}_2$ ); 4.70 (2H, ш. с, NH); 6.45 (4H, с, H Ar); 9.03 (2H, с,  $\text{NHNH}_2$ ). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 281 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  (100).

**N,N'-Бис[(1-метил-3-оксобутилен)гидразинокарбонилэтил]-1,4-фенилендиамин (3).** К раствору 1.5 г (5.4 ммоль) дигидразида **2** в 20 мл метанола по каплям прибавляют 1.6 г (16 ммоль) ацетилацетона и перемешивают 24 ч при 20 °С. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 1.61 г (68%), т. пл. 172–173 °С (из смеси ДМФА–вода). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3384 (NH), 3312 (NH), 3034 (CH Ar), 2922–2952 (CH алиф.), 1638 (CO), 1625 (CO), 841 (*n*-замещенный бензол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.77 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.96 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.74 (4H, т, *J* = 7.0,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.18 (4H, т, *J* = 7.0,  $\text{NHCH}_2$ ); 3.35 (4H, с,  $\text{CH}_2\text{C}$ ); 4.74 (2H, ш. с, NH); 6.25 (2H, с,  $\text{NHN=}$ ); 6.47 (4H, с, H Ar). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 467 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  (100). Найдено, %: C 59.85; H 7.40; N 19.01.  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 59.44; H 7.26; N 18.91.

**N,N'-Бис[(2,5-диметилпиррол-1-ил)карбамоилэтил]-1,4-фенилендиамин (5).** Смесь 1 г (3.6 ммоль) дигидразида **2**, 50 мл 2-пропанола, 1 мл (8 ммоль) 2,5-гександиона и 1 мл уксусной кислоты кипятят 3 ч. Охлаждают, выделившиеся

кристаллы отфильтровывают. Выход 1.17 г (75%), т. пл. 222–223 °С (из ДМСО). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3354 (NH), 3266 (NH), 3027 (CH Ar), 2836–2977 (CH алиф.), 1664 (CO), 804 (*n*-замещенный бензол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.99 (12H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.52–2.54 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.27–3.31 (4H, м,  $\text{NHCH}_2$ ); 4.84 (2H, ш. с, NH); 5.64 (4H, с, CH); 6.52 (4H, с, H Ar); 10.62 (2H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 437  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 65.76; H 7.34; N 18.99.  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 66.03; H 7.39; N 19.25.

**$\text{N},\text{N}^1$ -Бис[(2-тиоксо-2,3-дигидро-1,3,4-оксадиазол-5-ил)этил]-1,4-фенилендиамин (6)**. К раствору 1.68 г (30 ммоль) KOH в 50 мл этанола по каплям прибавляют 2.28 г (30 ммоль)  $\text{CS}_2$ , смесь 15 мин перемешивают при комнатной температуре, прибавляют раствор 2.8 г (10 ммоль) дигидразида **2** в 20 мл этанола и полученную смесь кипятят при перемешивании 24 ч. Жидкие фракции отгоняют, оставшуюся массу растворяют в воде, добавляют HCl до pH 5. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 1.02 г (28%), т. пл. 351–352 °С (из этанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3185 (NH), 3072 (CH Ar), 2869 (CH алиф.), 1623 (C=N), 1163 (C=S), 818 (*n*-замещенный бензол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.93 (4H, т,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 3.33 (4H, т,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ); 6.50 (4H, с, H Ar); 8.56–9.50 (4H, м, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.42; 40.50; 114.19; 139.55; 162.75; 177.70. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 365  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (70). Найдено, %: C 46.33; H 4.65; N 23.32.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 46.14; H 4.43; N 23.06.

**$\text{N},\text{N}'$ -Бис(фенилуридокарбамоилэтил)-1,4-фенилендиамин (7a)**. Смесь 1.5 г (5 ммоль) дигидразида **2**, 1.5 г (13 ммоль) фенилизоцианата и 10 мл метанола выдерживают 24 ч при комнатной температуре, отфильтровывают образовавшиеся кристаллы. Выход 1.1 г (40%), т. пл. 155–156 °С (из этанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.28 (4H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.15 (4H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{NHCH}_2$ ); 4.26 (2H, ш. с, ArNH); 6.46 (4H, с, H Ar); 6.93–7.01 (2H, м, H Ar'); 7.22–7.28 (3H, м, H Ar'); 7.44–7.50 (5H, м, H Ar'); 8.04 (2H, с, NH); 8.72 (2H, с, NH); 9.04 (2H, с, NHAr). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 519  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (80). Найдено, %: C 60.68; H 5.40; N 21.99.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 60.22; H 5.83; N 21.61.

**$\text{N},\text{N}'$ -Бис[(4-хлорфенил)уридокарбамоилэтил]-1,4-фенилендиамин (7b)**. Из 0.5 г (1.8 ммоль) дигидразида **2** и 0.65 г (4 ммоль) 4-хлорфенилизоцианата аналогично **7a** получают 0.38 г (38%) соединения **7b**. Т. пл. 144–145 °С (из этанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.43 (4H, т,  $J = 6.6$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.21 (4H, т,  $J = 6.6$ ,  $\text{NHCH}_2$ ); 4.72 (2H, ш. с, ArNH); 6.51 (4H, с, H Ar); 7.29–7.51 (8H, м, H Ar'); 8.13 (2H, д,  $J = 10.0$ ,  $\text{NHNHCO}$ ); 8.89 (2H, д,  $J = 10.0$ ,  $\text{NHNHCO}$ ); 9.78 (2H, с, ArNH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 588  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (50). Найдено, %: C 53.68; H 4.40; N 19.31.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 53.16; H 4.80; N 19.07.

**$\text{N},\text{N}'$ -Бис(фенилтиоуреидокарбамоилэтил)-1,4-фенилендиамин (8a)**. Из 1 г (3.6 ммоль) дигидразида **2**, 1.2 г (9 ммоль) фенилтиоизоцианата аналогично соединению **7a** с выходом 1.40 г (71%) получают соединение **8a**. Т. пл. 165–166 °С (из этанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.67 (4H, т,  $J = 6.6$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.33–3.36 (4H, м,  $\text{NHCH}_2$ ); 4.36 (2H, т,  $J = 6.6$ , ArNH); 6.55–7.53 (14H, м, H Ar + H Ar'); 9.63 (4H, ш. с,  $\text{NHNHCS}$ ); 10.02 (2H, ш. с, NHAr). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 552  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 56.98; H 5.40; N 20.21.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 56.71; H 5.49; N 20.35.

**$\text{N},\text{N}^1$ -Бис(фенилкарбамоил)- $\text{N},\text{N}^1$ -бис(фенилуридокарбамоилэтил)-1,4-фенилендиамин (9a)**. Смесь 1 г (3 ммоль) дигидразида **2**, 2.1 мл (18 ммоль) фенилизоцианата в 20 мл метанола выдерживают 24 ч при комнатной температуре. Отфильтровывают выделившиеся кристаллы, промывают метанолом. Выход 0.6 г (22%), т. пл. 170–171 °С (из смеси ДМФА–вода). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.52–2.57 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 3.98 (4H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{NHCH}_2$ ); 6.94–7.01 (4H, м, H Ar'); 7.22–7.28 (8H, м, H Ar'); 7.45–7.47 (8H, м, H Ar'); 7.50 (4H, с, H Ar); 7.87 (2H, ш. с,

NHNHCO); 8.06 (2H, ш. с, NHNHCO); 8.76 (2H, с, NHAr); 9.83 (2H, с, NHAr). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 758  $[M + H]^+$  (50). Найдено, %: С 63.98; Н 5.30; N 18.31.  $C_{40}H_{40}N_{10}O_6$ . Вычислено, %: С 63.48; Н 5.33; N 18.51.

**N,N'-Бис[(4-хлорфенил)карбамоил]-N,N'-бис[(4-хлорфенил)уреидокарбамоилэтил]-1,4-фенилендиамин (9b)**. Из 0.5 г (1.8 ммоль) дигидразида **2**, 1.5 г (10 ммоль) 4-хлорфенилизоцианата в 10 мл метанола аналогично синтезу соединения **9a** получают 0.25 г (16%) соединения **9b**, т. пл. 211–212 °С (из смеси ДМФА–вода). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.52–2.56 (4H, м,  $CH_2CO$ ); 3.97 (4H, т,  $J = 6.3$ ,  $NHCH_2$ ); 7.28–7.34 (8H, м, H Ar'); 7.47–7.50 (12H, м, H Ar + H Ar'); 7.96 (2H, ш. с, NHNHCO); 8.13 (2H, ш. с, NHNHCO); 8.86 (2H, с, NHAr); 9.83 (2H, с, NHAr). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 895  $[M + H]^+$  (50). Найдено, %: С 53.98; Н 4.40; N 15.31.  $C_{40}H_{36}Cl_4N_{10}O_6$ . Вычислено, %: С 53.70; Н 4.06; N 15.66.

**N,N'-Бис(фенилтиокарбамоил)-N,N'-бис(фенилтиоуреидокарбамоилэтил)-1,4-фенилендиамин (10a)**. Из 1 г (3.6 ммоль) дигидразида **2**, 3 г (22 ммоль) фенилизоцианата в 20 мл метанола после 24 ч выдерживания реакционной смеси при комнатной температуре аналогично соединению **9a** выделяют 1.15 г (39%) соединения **10a**. Т. пл. 157–158 °С (из смеси ДМФА–вода). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.52–2.57 (4H, м,  $CH_2CO$ ); 3.98 (4H, т,  $J = 6.9$ ,  $NHCH_2$ ); 6.94–7.01 (4H, м, H Ar'); 7.25 (8H, т,  $J = 7.5$ , H Ar'); 7.46 (8H, д,  $J = 7.5$ , H Ar'); 7.51 (4H, с, H Ar); 7.86 (2H, ш. с, NHNHCO); 8.05 (2H, ш. с, NHNHCO); 8.73 (2H, с, NHAr); 9.83 (2H, с, NHAr). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 822  $[M + H]^+$  (60). Найдено, %: С 58.98; Н 4.44; N 17.31.  $C_{40}H_{40}N_{10}O_2S_4$ . Вычислено, %: С 58.51; Н 4.91; N 17.06.

**N,N'-Бис[(4,5-дигидро-5-оксо-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)этил]-1,4-фенилендиамин (11a)**. А. Кипятят 0.55 г (1 ммоль) соединения **7a** в 15 мл 10% КОН в течение 4 ч. Охлаждают, добавляют 18% HCl до pH 4, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, кристаллизуют из смеси ДМФА–вода, 1:10. Получают 0.25 г (49%) соединения **11a**, т. пл. 195–196 °С.

Б. Кипятят 0.75 г (1 ммоль) соединения **9a** в 15 мл 10% раствора КОН 4 ч. Выделяют аналогично методу А. Выход 0.32 г (67%), т. пл. 197–198 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.60 (4H, т,  $J = 7.3$ ,  $NHCH_2CH_2$ ); 3.08 (4H, т,  $J = 7.3$ ,  $NHCH_2$ ); 4.85 (2H, ш. с, ArNH); 6.19 (4H, с, H Ar); 7.40–7.58 (10H, м, H Ar'); 11.72 (2H, с, NHN). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 505  $[M + Na]$  (50). Найдено, %: С 64.98; Н 5.50; N 23.31.  $C_{26}H_{26}N_8O_2$ . Вычислено, %: С 64.72; Н 5.43; N 23.22.

**N,N'-Бис[(4,5-дигидро-5-оксо-4-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазол-3-ил)этил]-1,4-фенилендиамин (11b)**. А. Из 0.7 г (1.2 ммоль) соединения **7b** кипячением в 20 мл 10% КОН аналогично соединению **11a** получают 0.22 г (33%) соединения **11b**. Т. пл. 187–188 °С (из смеси ДМФА–вода).

Б. Из 0.67 г (0.75 ммоль) соединения **9b** аналогично методу А получают 0.22 г (52%) соединения **11b**. Т. пл. 188–189 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.61 (4H, т,  $J = 7.4$ ,  $NHCH_2CH_2$ ); 3.09 (4H, т,  $J = 7.4$ ,  $NHCH_2$ ); 4.86 (2H, ш. с, ArNH); 6.19 (4H, с, H Ar); 7.47 (4H, д,  $J = 8.6$ , H Ar'); 7.60 (4H, д,  $J = 8.6$ , H Ar'); 11.75 (2H, с, NHN). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 552  $[M + H]^+$  (60). Найдено, %: С 56.60; Н 4.40; N 20.31.  $C_{26}H_{24}Cl_2N_8O_2$ . Вычислено, %: С 56.63; Н 4.39; N 20.32.

**N,N'-Бис[(5-тиоксо-4-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-3-ил)этил]-1,4-фенилендиамин (12a)**. А. Из 0.55 г (1.2 ммоль) соединения **8a** кипячением в 10 мл 10% КОН в течение 3 ч аналогично соединению **11a** получают 0.27 г (53%) соединения **12a**. Т. пл. 219–220 °С (из смеси ДМФА–вода).

Б. Из 1 г (1.2 ммоль) соединения **10a** кипячением в течение 4 ч в 20 мл 10% КОН аналогично соединению **11a** получают 0.58 г (92%) соединения **12a**. Т. пл. 219–220 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.63 (4H, т,  $J = 7.0$ ,  $NHCH_2CH_2$ ); 3.11 (4H, т,  $J = 7.0$ ,  $NHCH_2$ ); 4.88 (2H, ш. с, ArNH); 6.17 (4H, ш. с, H Ar); 7.42–7.58 (10H, м, H Ar'); 13.67 (2H, с, NHN). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 516  $[M + H]^+$  (50).

Найдено, %: С 60.75; Н 5.40; N 21.31.  $C_{26}H_{26}N_8S_2$ . Вычислено, %: С 60.68; Н 5.09; N 21.77.

**N,N'-Бис{[4,5-дигидро-4-(4-хлорфенил)-5-оксо-1,2,4-триазол-3-ил]этил}-N,N'-бис(фенилтиокарбамоил)-1,4-фенилендиамин (13)**. Смесь 0.2 г (40 ммоль) триазола **11b**, 0.2 г (1.5 ммоль) фенилизотиоцианата и 5 мл метанола выдерживают 24 ч при 20 °С. Отфильтровывают выделившиеся кристаллы, промывают этанолом. Выход 0.21 г (70%), т. пл. 245–246 °С (из смеси ДМФА–вода). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.90 (4H, т,  $J = 7.3$ ,  $NHCH_2CH_2$ ); 4.31 (4H, т,  $J = 7.3$ ,  $NCH_2$ ); 7.14–7.59 (22H, м, H Ar + H Ar'); 8.37 (2H, с, NHAr); 11.80 (2H, с, NHN). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 823  $[M + H]^+$  (50). Найдено, %: С 58.60; Н 4.40; N 17.31.  $C_{40}H_{34}Cl_2O_2S_2$ . Вычислено, %: С 58.46; Н 4.17; N 17.04.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Zamani, K. Faghihi, T. Tofighi, M. R. Shariatzadeh, *Turk. J. Chem.*, **28**, 95 (2004).
2. M. Casic, M. Trkovnik, F. Casic, E. Has-Schon, *Molecules*, **11**, 134 (2006).
3. M. Wujec, M. Pitucha, M. Dobosz, U. Kosikowska, A. Malm, *Acta Pharm.*, **54**, 251 (2004).
4. K. Beresnevičiūtė, Z. J. Beresnevičius, E. Jakienė, G. Mikulskienė, J. Kihlberg, J. Broddefalk, *Cheminė Technologija*, **1**, No 3, 71 (1996).
5. З. И. Бересневичюс, В. Вилюнас, К. Кантминене, *ХГС*, 504 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 432 (2000)].
6. V. Mickevičius, Z. J. Beresnevičius, E. Jakienė, *Biologija*, **1**, 29 (1999).
7. M. Mickevičius, V. Mickevičius, Z. J. Beresnevičius, E. Jakienė, *Cheminė technologija*, **3**, No. 37, 50 (2005).
8. И. Тумосене, З. И. Бересневичюс, *ХГС*, 1353 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1148 (2007)].
9. Г. Махтеева, Дис. канд. хим. наук, Каунас, 1977.

Каунасский технологический университет,  
Каунас LT-50254, Литва  
e-mail: zigmuntas.beresnevicus@ktu.lt

Поступило 08.07.2008  
После доработки 25.04.2009