

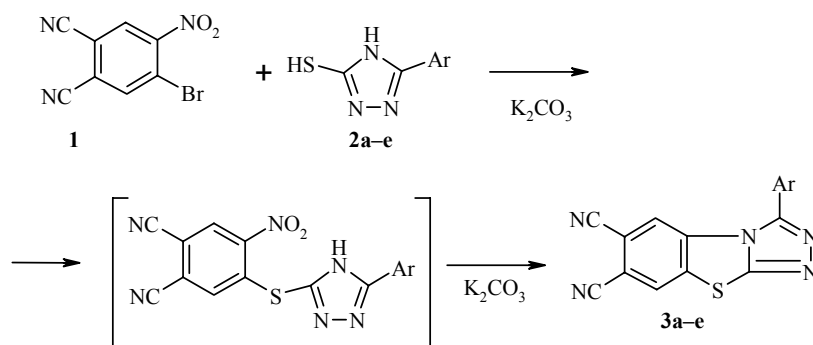
И. Г. Абрамов, А. В. Смирнов, Л. С. Каландадзе, Н. П. Герасимова,  
Н. А. Ножнин, В. Н. Сахаров

СИНТЕЗ 3-АРИЛ[1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4-*b*][1,3]БЕНЗОТИАЗОЛ-  
6,7-ДИКАРБОНИТРИЛОВ ИЗ 5-АРИЛ-4Н-ТРИАЗОЛ-2-ТИОЛОВ  
И 4-БРОМ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛА

В результате последовательного взаимодействия в присутствии  $K_2CO_3$  5-арил-4Н-триазол-2-тиолов с 4-бром-5-нитрофталонитрилом по атому брома и нитрогруппе синтезированы новые 3-арилзамещенные [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрилы.

**Ключевые слова:** 3-арил[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрилы, 4-бром-5-нитрофталонитрил, 4-триазол-3-тиол, внутримолекулярное нуклеофильное замещение.

Взаимодействие активированных нитрогалогенбензолов с триазолами и тиофенолами в присутствии различных оснований широко применяется в органическом синтезе [1–4]. Некоторые особенности нуклеофильного замещения атома брома и нитрогруппы в 4-бром-5-нитрофталонитриле (**1**) различными моно- и бифункциональными реагентами рассмотрены в работах [3–5]. Было показано, что в этих реакциях в первую очередь замещается высокоподвижный атом брома соединения **1**, и нам удалось получить широкий круг производных, содержащих разнообразные заместители. В данной работе изучено взаимодействие сильно активированного субстрата **1** с 5-арил-4Н-триазол-2-тиолами **2а–е**, которое привело к не описанным ранее 3-арилзамещенным [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрилам **3а–е** (см. схему).



**2–4 а** Ar = Ph, **б** Ar = 4-пиридил, **с** Ar =  $C_6H_4Br-4$ , **д** Ar =  $C_6H_4OMe-3$ , **е** Ar =  $C_6H_3(t-Bu)_2-3,5$

Исходные известные 4Н-триазол-3-тиолы **2а–е**, содержащие в положе-

нии 5 различные арильные заместители, были синтезированы, как описано ранее [6]. Главная их особенность – одновременное присутствие двух активных нуклеофильных центров (SH и NH), способных после депротонизации вступать с бромнитрофталонитрилом **1** в реакции нуклеофильного замещения, при которых образуется система триазолобензотиазола.

С учетом известных данных [3, 4], можно полагать, что при взаимодействии соединений **1** и **2** в присутствии карбоната калия вначале происходит депротонизация тиола **2** с образованием *in situ* соответствующего S-нуклеофила. Последний, вступая в гетерофазную реакцию нуклеофильного замещения атома брома в нитробромиде **1**, образует интермедиат **4**, содержащий достаточно активный N-нуклеофильный центр. В присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> он вступает в реакцию замещения нитрогруппы, находящейся в той же молекуле, что приводит к замыканию пятичленного цикла и образованию целевого продукта **3**.

Синтезированные динитрилы **3a–e** – кристаллические вещества, состав и строение которых подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектров. В ИК спектрах этих соединений имеются характеристические полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи C≡N, в области 2240, а в случае динитрила **3d** – также связи C–O в области 1260 см<sup>-1</sup>. В спектрах всех полученных продуктов отсутствуют полосы поглощения групп NO<sub>2</sub> (1560, 1340 см<sup>-1</sup>) и NH (3130–3300 см<sup>-1</sup>), характерные для спектров исходных соединений **1** и **2** соответственно [7]. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют сигналы протонов бензольного цикла и заместителя Ar, положение и интенсивность которых соответствуют предложенным структурам.

Таким образом, использование 4-бром-5-нитрофталонитрила **1** в реакциях с различными бифункциональными нуклеофилами позволяет синтезировать новые *орто*-дицианозамещенные соединения ряда триазолобензотиазола, которые после соответствующей функционализации могут быть превращены в ангидриды, имиды, аминокизоиндолы или использованы для получения фталоцианинов и гексазоцикланов, обладающих уникальными фотофизическими свойствами [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H 5% растворов образцов в DMSO-d<sub>6</sub> записаны на приборе Bruker DRX-500, внутренний стандарт TMS.

Соединение **1** получено по методике работы [9].

**3-Арил[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрилы (3a–e)** (общая методика). К 30 мл ДМФА добавляют 1.77 г (0.01 моль) тиола **2a–e**, 2.8 г (0.02 моль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 2.52 г (0.01 моль) динитрила **1**. Полученную смесь интенсивно перемешивают 1.5 ч при 90 °С. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу выливают в 100 мл воды, отфильтровывают выпавший осадок, промывают 50 мл воды и кристаллизуют из 50% водного ДМФА.

**3-Фенил[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрила (3a)** – желтый кристаллический порошок с т. пл. >300 °С. Выход 2.17 г (62%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 9.00 (1H, с, Н-8); 8.65 (1H, с, Н-5); 8.10 (2H, д, J = 8.0, H<sub>A</sub>-2,6); 7.60 (3H, м, H<sub>A</sub>-3,4,5). Найдено, %: С 63.59; Н 2.33; N 23.30; S 10.66. С<sub>16</sub>Н<sub>7</sub>Н<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 63.78; Н 2.34; N 23.24; S 10.64.

**3-(4-Пиридил)[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрил (3b)**. Выход 55%, т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 9.00 (1H, с, Н-8); 8.73 (2H, д, J = 8.2,

H<sub>Het</sub>-2,6); 8.68 (1H, с, H-5); 8.03 (2H, д,  $J = 8.2$ , H<sub>Het</sub>-3,5). Найдено, %: С 59.48; Н 2.00; N 27.71; S 10.62. C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 59.59; Н 2.00; N 27.80; S 10.60.

**3-(4-Бромфенил)[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрил (3с).** Выход 66%, т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 8.99 (1H, с, H-8); 8.62 (1H, с, H-5); 8.10 (2H, д,  $J = 8.0$ , H<sub>Ar</sub>-2,6); 7.65 (2H, д,  $J = 8.0$ , H<sub>Ar</sub>-3,5). Найдено, %: С 50.42; Н 1.58; N 18.38; S 8.44. C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>BrN<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 50.54; Н 1.59; N 18.42; S 8.43.

**3-(3-Метоксифенил)[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрил (3д).** Выход 71%, т. пл. 269–271 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 8.98 (1H, с, H-8); 8.58 (1H, с, H-5); 7.87 (1H, д,  $J = 8.2$ , H<sub>Ar</sub>-6); 7.49 (1H, с, H<sub>Ar</sub>-2); 7.36 (1H, д, д,  $J_1 = 8.1$ ,  $J_2 = 8.2$ , H<sub>Ar</sub>-5); 7.07 (2H, д,  $J = 8.1$ , H<sub>Ar</sub>-4); 3.70 (3H, с, OMe). Найдено, %: С 61.47; Н 2.75; N 21.09; S 9.69. C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>OS. Вычислено, %: С 61.62; Н 2.74; N 21.14; S 9.68.

**3-(3,5-Ди-*трет*-бутилфенил)[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]бензотиазол-6,7-дикарбонитрил (3е).** Выход 75%, т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 8.98 (1H, с, H-8); 8.61 (1H, с, H-5); 8.00 (2H, с, H<sub>Ar</sub>-2,6); 7.50 (1H, с, H<sub>Ar</sub>-4); 1.40 (18H, с, 6Me). Найдено, %: С 69.52; Н 5.61; N 17.01; S 7.77. C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 69.71; Н 5.61; N 16.94; S 7.75.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Terrier, *Nucleophilic Aromatic Displacement: the Influence of the Nitro Group*, VSH Publ., New York, 1991.
2. И. Г. Абрамов, В. В. Плахтинский, М. Б. Абрамова, А. В. Смирнов, Г. Г. Красовская, *ХГС*, 1513 (1999).
3. G. Abramov, M. V. Dorogov, S. A. Ivanovskii, A. V. Smirnov, M. B. Abramova, *Mendeleev Commun.*, 78 (2000).
4. И. Г. Абрамов, С. А. Ивановский, А. В. Смирнов, М. В. Дорогов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, **43**, № 1, 120 (2000).
5. И. Г. Абрамов, А. В. Смирнов, М. Б. Абрамова, С. А. Ивановский, В. В. Плахтинский, *ХГС*, 1219 (2000).
6. В. И. Келарев, Р. А. Караханов, С. Ш. Гасанов, Г. В. Морозова, К. П. Куатбекова, *ЖОрХ*, **29**, 388 (1993).
7. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, пер. с англ., Мир, Москва, 1976, 541.
8. S. A. Siling, S. V. Shamshin, A. B. Grachev, O. Yu. Tsiganova, V. I. Yuzhakov, I. G. Abramov, A. V. Smirnov, A. G. Vitukhnovsky, A. S. Averkushkin, Bui Chi Lap, *Oxidation Commun.*, **4**, 481 (2000).
9. С. А. Ивановский, М. В. Дорогов, И. Г. Абрамов, А. В. Смирнов, Пат. РФ 2167855; *Б. И.*, № 15, 248 (2001).

Ярославский государственный  
технический университет,  
Ярославль 150023, Россия  
e-mail: abramov@ystu.yar.ru

Поступило в редакцию 14.03.2002  
После доработки 20.10.2003