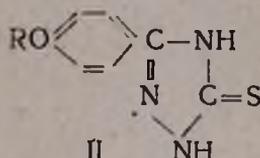
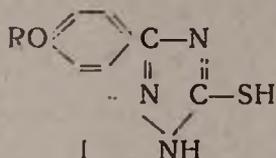


А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикян

Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4

Сообщение II. Некоторые 3-(*n*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны 3-(*n*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4, которые существуют в двух таутомерных формах (I) и (II).



По данным спектрального анализа, в указанных соединениях в основном превалирует форма (II). Несмотря на сильное смещение таутомерного равновесия в сторону этой формы, доказательством существования второго таутомера служит их способность растворяться в щелочах и алкилироваться за счет меркапто-группы через соответствующий меркаптид.

Введение алкильных радикалов различного состава и строения в лабильную сульфгидрильную группу фиксирует в пятом положении триазолового кольца алкилсульфидные остатки и представляет таким образом возможность изучить зависимость свойств полученных соединений от количества метиленовых звеньев и расположения их в алкильном радикале.

Алкилирование произведено общим для такого типа соединений методом; при этом исходный триазол вводился в реакцию с алкилгалогенидом в присутствии метилата натрия, а продукт реакции выделялся путем экстрагирования растворителем, преимущественно бензолом. После отгонки растворителя, выделившееся алкилпроизводное перекристаллизовывалось из соответствующего растворителя.

Хлоргидраты алкилмеркаптотриазолов получены в сухом эфире обработкой эфирным раствором хлористого водорода.

В экспериментальной части описан общий для всех соединений способ получения алкилмеркаптотриазолов и их хлористоводородных солей. Перечень полученных соединений приведен в таблицах 1—8.

Элементарные анализы произведены С. Н. Тонакян и Р. А. Мегроян.

| R | Выход в % | Т. пл. в °С | А н а л и з | | | | | | Т. пл. хлоргидратов в °С |
|---|-----------|-------------|-------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|--------------------------|
| | | | % С | | % Н | | % S | | |
| | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | |
| $\text{CH}_2\text{—}$ | 68,3 | 186 | 56,17 | 56,44 | 5,53 | 5,80 | 13,62 | 13,27 | 195 |
| $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ | 68,5 | 160 | 57,83 | 57,89 | 6,02 | 6,15 | 12,85 | 13,08 | 136 |
| $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ | 60,0 | 132 | 59,31 | 59,52 | 6,46 | 6,30 | 12,16 | 12,01 | 150 |
| $\text{CH}_2\text{—CH—}$ CH_3 | 72,4 | 150 | 59,31 | 59,09 | 6,46 | 6,60 | 12,16 | 12,39 | 147 |
| $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ | 64,6 | 129 | 60,64 | 60,83 | 6,85 | 7,02 | 11,55 | 11,21 | 145 |
| $\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ CH_3 | 76,3 | 119 | 60,64 | 60,48 | 6,85 | 7,00 | 11,55 | 11,40 | 99—100 |
| $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ | 68,9 | 126—127 | 61,86 | 61,62 | 7,22 | 7,02 | 10,99 | 10,82 | 140 |
| $\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ C_6H_5 | 65,4 | 120 | 61,86 | 61,75 | 7,22 | 7,01 | 10,99 | 11,19 | 146 |

Таблица 1

| R | Выход п % | Т. пл. в °С | А н а л и з | | | | | | Т. пл. хлоргидратов в °С |
|---|-----------|-------------|-------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|--------------------------|
| | | | C | | H | | S | | |
| | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | |
| | | | % | % | % | % | % | % | |
| CH ₃ — CH ₂ —CH ₂ — | 76,9 | 124—125 | 54,29 | 54,19 | 4,98 | 5,32 | 14,48 | 14,35 | 190 |
| CH ₃ —CH ₂ — | 68,3 | 128 | 56,17 | 56,33 | 5,53 | 5,68 | 13,62 | 13,33 | 123 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ — | 60,0 | 147 | 57,83 | 57,71 | 6,02 | 6,03 | 12,85 | 12,86 | 151 |
| CH ₃ — CH— | 52,0 | не крист. | 57,83 | 57,99 | 6,07 | 6,10 | 12,85 | 12,55 | 153 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 60,4 | 126 | 59,31 | 59,08 | 6,46 | 6,51 | 12,16 | 12,50 | 90 |
| CH ₃ — CH—CH ₂ — | 70,0 | 129 | 59,31 | 59,60 | 6,46 | 6,73 | 12,16 | 12,25 | 117 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 69,1 | 90 | 60,64 | 60,80 | 6,85 | 7,00 | 11,55 | 11,71 | 144 |
| CH ₃ — CH—CH ₂ —CH ₂ — | 61,3 | 93 | 60,64 | 60,92 | 6,85 | 6,80 | 11,55 | 11,35 | 110 |

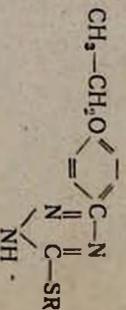
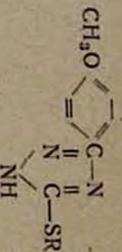
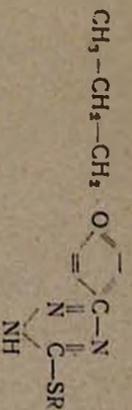


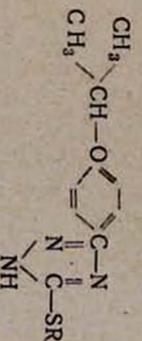
Таблица 2

Таблица

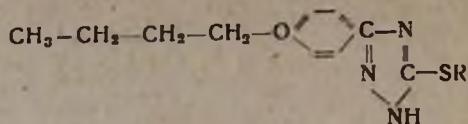


| R | Выход в % | Т. пл. в °С | Анализ | | | Т. пл. хлорид-ратов в °С | | | |
|---|-----------|-------------|-----------|---------|---------|--------------------------|-------|-------|-----|
| | | | вычислено | найдено | найдено | | | | |
| CH ₃ — | 45,0 | 117 | 57,83 | 57,50 | 6,02 | 5,77 | 12,85 | 13,09 | 185 |
| CH ₃ —CH ₂ — | 68,7 | 143 | 59,31 | 58,99 | 6,46 | 6,67 | 12,16 | 12,43 | 170 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ — | 43,5 | 90 | 60,64 | 60,88 | 6,85 | 7,09 | 11,55 | 11,85 | 134 |
| CH ₃ —CH— | 50,0 | 118 | 60,64 | 60,76 | 6,85 | 6,70 | 11,55 | 11,55 | 149 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 52,5 | 134 | 61,86 | 61,54 | 7,22 | 7,35 | 10,99 | 10,71 | 117 |
| CH ₃ —CH—CH ₂ — | 67,4 | 130 | 61,86 | 61,70 | 7,22 | 7,37 | 10,99 | 11,10 | 121 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 69,2 | 97 | 62,95 | 62,87 | 7,54 | 7,72 | 10,49 | 10,41 | 145 |
| CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ — | 62,0 | 103 | 62,95 | 63,16 | 7,54 | 7,24 | 10,49 | 10,44 | 141 |

Таблица 4

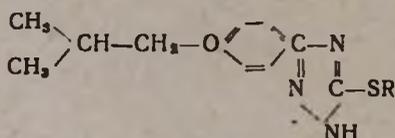


| R | Выход в % | Т. пл. в °С | Анализ | | | Т. пл. хлорид-ратов в °С | | | |
|---|-----------|-------------|-----------|---------|---------|--------------------------|-------|-------|---------|
| | | | вычислено | найдено | найдено | | | | |
| CH ₃ — | 56,0 | 157 | 57,86 | 58,01 | 6,02 | 6,20 | 12,85 | 12,91 | 152 |
| CH ₃ —CH ₂ — | 52,2 | 115 | 59,31 | 58,99 | 6,46 | 6,21 | 12,16 | 12,25 | 125 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ — | 57,0 | 110 | 60,64 | 60,80 | 6,55 | 7,00 | 11,55 | 11,44 | 116 |
| CH ₃ —CH— | 61,5 | 105 | 60,64 | 60,88 | 6,85 | 6,98 | 11,55 | 11,25 | 112—113 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 68,0 | 107 | 61,86 | 61,77 | 7,22 | 6,99 | 10,99 | 10,88 | 135 |
| CH ₃ —CH—CH ₂ — | 58,5 | 93—94 | 61,86 | 61,66 | 7,22 | 7,07 | 10,99 | 11,09 | 99 |
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 66,1 | 110 | 62,95 | 63,08 | 7,54 | 7,40 | 10,49 | 10,23 | 95 |
| CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ — | 63,8 | 131 | 62,95 | 62,85 | 7,54 | 7,54 | 10,49 | 10,81 | 119—120 |



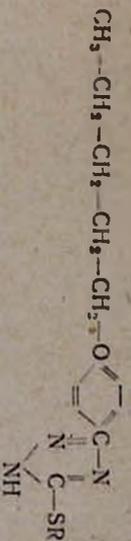
| Р | Выход в % | Т. пл. в °С | А н а л и з | | | | | | Т. пл. хлоргидратов в °С |
|---|-----------|-------------|-------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|--------------------------|
| | | | % С | | % Н | | % S | | |
| | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | |
| CH ₃ - | 70,3 | 159 | 59,31 | 59,06 | 6,46 | 6,18 | 12,16 | 12,13 | 154 |
| CH ₃ -CH ₂ - | 77,9 | 113 | 60,64 | 60,33 | 6,85 | 6,58 | 11,55 | 11,72 | 127 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - | 70,7 | 116 | 61,86 | 62,09 | 7,22 | 7,50 | 10,99 | 10,77 | 125 |
| CH ₃ \ CH- | 72,0 | 118 | 61,86 | 61,65 | 7,22 | 6,94 | 10,99 | 11,32 | 127 |
| CH ₃ \ CH-CH ₂ - | 70,9 | 115 | 62,95 | 63,06 | 7,54 | 7,40 | 10,49 | 10,25 | 104 |
| CH ₃ \ CH-CH ₂ - | 63,0 | 117 | 62,95 | 63,09 | 7,54 | 7,29 | 10,49 | 10,21 | 102 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 68,7 | 110 | 63,95 | 64,30 | 7,83 | 7,52 | 10,03 | 9,90 | 113 |
| CH ₃ \ CH-CH ₂ -CH ₂ - | 67,0 | 125 | 63,95 | 63,85 | 7,83 | 7,85 | 10,03 | 9,89 | 120 |

Таблица 6



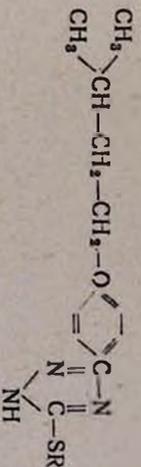
| R | Выход в % | Т. пл. в °С | А н а л и з | | | | | | Т. пл. хлоргидратов в °С |
|---|-----------|-------------|-------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|--------------------------|
| | | | % С | | % Н | | % S | | |
| | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | |
| CH ₃ - | 83,3 | 175 | 59,31 | 59,20 | 6,46 | 6,58 | 12,16 | 11,97 | 187 |
| CH ₃ -CH ₂ - | 84,2 | 119 | 60,64 | 60,94 | 6,85 | 6,62 | 11,55 | 11,49 | 143 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - | 60,1 | 110 | 61,86 | 61,58 | 7,22 | 6,92 | 10,99 | 11,15 | 140 |
| CH ₃ \ CH- | 82,1 | 95 | 61,86 | 61,77 | 7,22 | 7,16 | 10,99 | 11,19 | 165 |
| CH ₃ \ CH-CH ₂ - | 70,0 | 115 | 62,95 | 62,61 | 7,54 | 7,13 | 10,49 | 10,71 | 134 |
| CH ₃ \ CH-CH ₂ - | 71,3 | 118 | 62,95 | 63,21 | 7,54 | 7,39 | 10,49 | 10,53 | 126 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 62,0 | 110 | 63,95 | 63,81 | 7,83 | 7,99 | 10,03 | 9,81 | 120 |
| CH ₃ \ CH-CH ₂ -CH ₂ - | 67,9 | 134 | 63,95 | 64,09 | 7,83 | 7,69 | 10,03 | 10,21 | 131 |

Таблица 7



| R | Выход в % | Т. пл. в °С | Анализ | | | | | | |
|---|-----------|-------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----|
| | | | % С | | % Н | | % S | | |
| | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | |
| CH ₃ — | 54,0 | 199 | 60,64 | 60,77 | 6,85 | 6,79 | 11,56 | 11,39 | 182 |
| CH ₂ —CH ₂ — | 64,7 | 117 | 61,86 | 61,80 | 7,22 | 7,33 | 10,99 | 11,05 | 121 |
| CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 62,5 | 97 | 62,95 | 63,16 | 7,64 | 7,52 | 10,49 | 10,49 | 125 |
| CH ₂ —CH— | 68,5 | 103 | 62,95 | 63,20 | 7,54 | 7,64 | 10,49 | 10,85 | 123 |
| CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 66,1 | 105 | 63,95 | 64,19 | 7,83 | 7,95 | 10,03 | 9,84 | 126 |
| CH ₂ —CH—CH ₂ — | 77,2 | 110 | 63,95 | 63,64 | 7,83 | 7,55 | 10,03 | 9,85 | 101 |
| CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 61,2 | 115 | 64,86 | 65,06 | 8,11 | 7,77 | 9,61 | 9,38 | 132 |
| CH ₂ —CH—CH ₂ —CH ₂ — | 53,1 | 106 | 64,86 | 64,90 | 8,11 | 8,10 | 9,61 | 9,68 | 135 |

Таблица 8



| R | Выход в % | Т. пл. в °С | Анализ | | | | | | |
|---|-----------|-------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----|
| | | | % С | | % Н | | % S | | |
| | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | |
| CH ₃ — | 76,9 | 140—141 | 60,64 | 60,89 | 6,85 | 6,69 | 11,55 | 11,29 | 176 |
| CH ₂ —CH ₂ — | 88,0 | 103—104 | 61,86 | 62,06 | 7,22 | 7,50 | 10,99 | 10,86 | 134 |
| CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 68,0 | 114 | 62,95 | 62,41 | 7,54 | 7,23 | 10,49 | 10,79 | 146 |
| CH ₂ —CH— | 64,1 | 104 | 62,95 | 63,17 | 7,54 | 7,80 | 10,49 | 10,27 | 142 |
| CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 60,4 | 124 | 63,95 | 64,22 | 7,83 | 7,67 | 10,03 | 10,04 | 139 |
| CH ₂ —CH—CH ₂ — | 63,6 | 122 | 63,95 | 63,99 | 7,83 | 7,67 | 10,03 | 10,22 | 115 |
| CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — | 57,6 | 112 | 64,86 | 65,03 | 8,11 | 8,19 | 9,61 | 9,94 | 133 |
| CH ₂ —CH—CH ₂ —CH ₂ — | 60,0 | 109 | 64,86 | 65,11 | 8,11 | 7,97 | 9,61 | 9,54 | 140 |

Экспериментальная часть

3-(*n*-Алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 150 мл сухого метанола и 1,15 г (0,05 г-ат) металлического натрия. К образовавшемуся алкоголяту прибавляют 0,05 моля 3-(*n*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазола-1, 2, 4. Для растворения последнего реакцию смесь нагревают в течение 2 часов, после чего прилив 0,05 моля алкилгалогенида снова нагревают от 2 до 3 часов. Полученный раствор фильтруют, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток экстрагируют, преимущественно бензолом. При удалении растворителя выделяется алкилпроизводное, которое перекристаллизовывают из соответствующего растворителя.

Хлоргидраты 3-(*n*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазола-1,2,4. Алкилпроизводное растворяют в сухом эфире и при помешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода. Выпавший в осадок хлоргидрат отсасывают и тщательно промывают сухим эфиром.

В ы в о д

Синтезированы 3-(*n*-алкоксифенил)-5-метил-, этил-, пропил-, изо-пропил-, бутил-, изобутил-, амил-, изоамилмеркаптотриазолы-1,2,4.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 12 VII 1957

Ա. Լ. ՄԵՆՉՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ԴՈՒԽԻԼՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԼԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: Մի բանի 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-ալկիլմերկապտո-1,2,4-տրիազոլների
Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդման մեջ [1] մեր նկարագրած 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլների համար ենթադրվող երկու իզոմեր ձևերից հիմնականը, սպեկտրալ անալիզի տվյալներով, հանդիսանում է երկրորդ ձևը (II): Մյուս տառուտոմեր ձևի դոլության լավագույն ապացույցը կարող է հանդիսանալ սուլֆհիդրիլային խմբի հաշվին, համապատասխան մերկապտիդի միջոցով, ալկիլման ենթարկվելու նրանց ընդունակությունը:

Սուլֆհիդրիլային խմբերի միջ տարբեր բաղադրության ու կառուցվածքի ալիլ ռադիկալների մուտքը հնարավորություն կտար պարզելու ստացված միացությունների հատկություններում տեղի ունեցող փոփոխությունները՝ կապված ռադիկալում պարունակվող մեթիլենային խմբերի քանակից և շիթալում նրանց դասավորությունից:

Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохилян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 357 (1957).