

**СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
S-БЕНЗИЛЬНЫХ И S-ФЕНАЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
5-(4'-МЕТОКСИФЕНИЛ)-4-ФЕНИЛ-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОЛА**

М. А. ИРАДЯН¹, Н. С. ИРАДЯН¹ и Р. Т. ГРИГОРЯН²

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

¹Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

²Центр исследования строения молекулы НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

Факс (288337) E-mail: nanraifok 54 @ mail. Ru

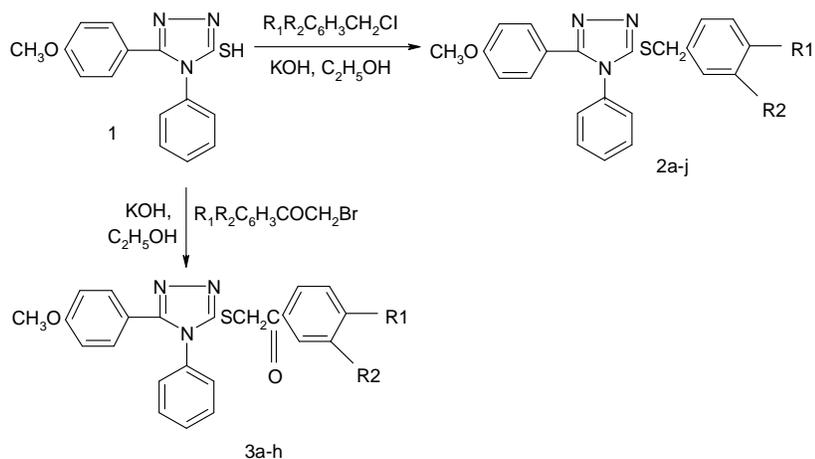
Поступило 10 VI 2010

Синтезированы производные 5-(4'-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола, содержащие в качестве заместителя у атома серы замещенный бензильный или фенацильный радикалы. Показано, что реакция с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом приводит к 1-бензилзамещенному 3-(4'-метоксифенил)-4-фенил-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тиону. Исследована диссоциативная ионизация соединений при электронном ударе. В масс-спектрах обнаружены фрагменты, доказывающие S- или N-замещение в 3-тио-1,2,4-триазолах.

Библ. ссылок 10.

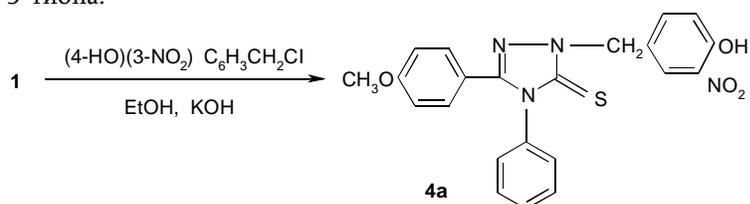
Известно, что 1,2,4-триазол-3-тиол существует в тион-, тиольной таутомерных формах, и в зависимости от условий реакция может протекать как по SH-, так и по NH-группе. Например, 4,5-замещенные 1,2,4-триазол-3-тиолы в присутствии гидроксида натрия или калия реагируют с алкил- и арилалкилгалогенидами в тиольной форме [1,2], а реакция гидрокси- и аминометилирования 1,2,4-триазолов протекает за счет NH-группы гетероцикла [3].

Взаимодействием 5-(4'-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола (1) с бензил- и фенацилгалогенидами в присутствии эквимольного количества едкого кали синтезированы бензильные (2) и фенацильные (3) производные.



2. $R^1 = R^2 = H$ (**2a**), $R^1 = F$, $R^2 = H$ (**2b**), $R^1 = Cl$, $R^2 = H$ (**2c**), $R^1 = CH_3O$, $R^2 = H$ (**2d**), $R^1 = 2-CH_3O$, $R^2 = 5-Cl$ (**2e**), $R^1 = 2-C_4H_9O$, $R^2 = 5-Cl$ (**2f**), $R^1 = CH_3O$, $R^2 = Br$ (**2g**), $R^1 = CH_3O$, $R^2 = NO_2$ (**2h**), $R^1 = C_4H_9O$, $R^2 = NO_2$ (**2i**). $R^1 = C_5H_{11}O$, $R^2 = NO_2$ (**2j**). 3. $R^1 = R^2 = H$ (**3a**), $R^1 = F$, $R^2 = H$ (**3b**), $R^1 = Cl$, $R^2 = H$ (**3c**), $R^1 = Br$, $R^2 = H$ (**3d**), $R^1 = H$, $R^2 = NO_2$ (**3e**), $R^1 = CH_3O$, $R^2 = Br$ (**3f**), $R^1 = C_2H_5O$, $R^2 = Cl$ (**3g**), $R^1 = C_4H_9O$, $R^2 = NO_2$ (**3h**).

Изучены ЯМР 1H , ^{13}C , ИК- и масс-спектры соединений. В спектрах ЯМР 1H триазолов **2,3** сигнал от SCH_2 -группы наблюдается в области 4.33 – 4.40 м.д. для бензильных и 4.79 – 4.93 м.д. – для фенацильных производных. Однако в спектре ЯМР 1H производного, полученного взаимодействием **1** с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом, сигнал бензильной CH_2 -группы сдвинут в слабое поле и резонирует при 5.43 м.д. Известно, что химические сдвиги сигнала протонов NCH_2 -группы проявляются на 1 м.д. в более слабом магнитном поле, чем сигнал от SCH_2 -группы [1], следовательно, соединению **4a** можно приписать строение 1-(4-гидрокси-3-нитробензил)замещенного 4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-5-тиона.



Дополнительные данные, доказывающие строение **4a**, получены из спектра ЯМР ^{13}C , в котором разница хим. сдвигов сигналов от ядер атомов углерода NCH_2 - и SCH_2 -групп более выражена. Сигнал от NCH_2 -группы (соединение **4a**) в спектре ЯМР ^{13}C проявляется при 50.40 м.д., а

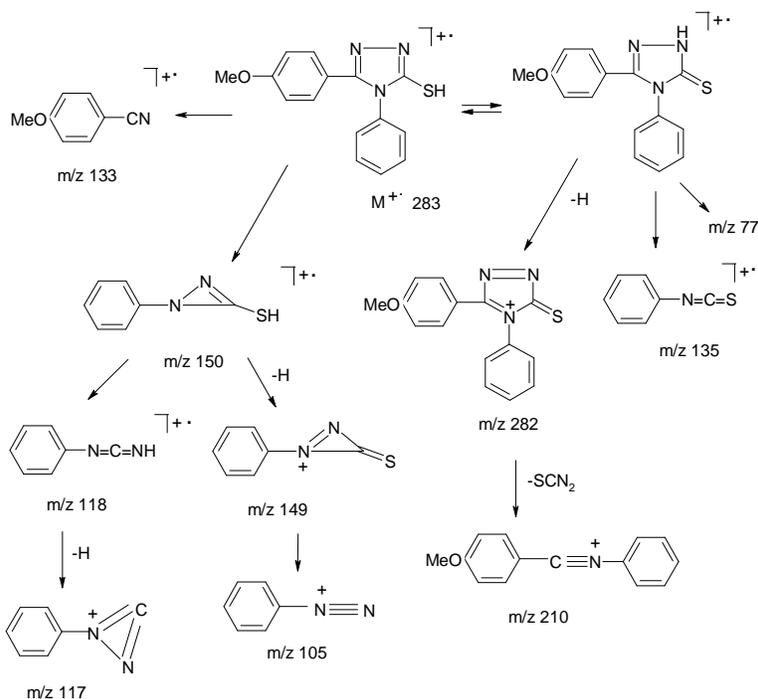
сигнал от метиленовой группы, связанной с атомом серы (соединение **2h**), – при 34.50 м.д.

Фенацилтиопроизводные **3**, так же, как и 3-фенацилтио-4-фенил-5-феноксиметил-4H-1,2,4-триазолы [1], имеют кетонное строение, что доказывается наличием в ИК-спектрах соединений **3** интенсивного поглощения C=O-группы в области 1660-1690 см^{-1} , а в ЯМР ^1H спектрах – наличием сигнала SCH₂-группы.

Масс-спектрометрический метод позволяет определить не только молекулярную массу вещества, но и дает представление о наличии в структуре определенных функциональных групп [4,5].

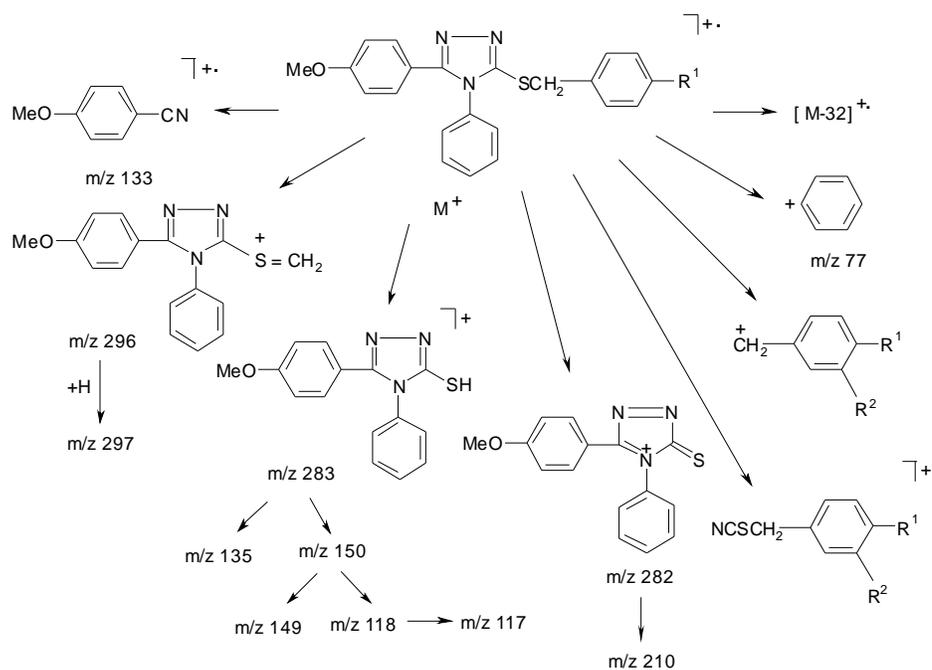
Для выяснения S- или N-замещения в триазоле **1**, на основе данных масс-спектров на отдельных примерах изучена диссоциативная ионизация соединений **1-3**, **4a**.

В масс-спектре соединения **1** пик молекулярного иона является максимальным. Высокую интенсивность (69%) имеет также пик иона (M - H)⁺, что согласуется с литературными данными [6]. Дальнейшая диссоциативная ионизация **1** протекает с выбросом фенильного карбкатиона (m/z 77) и распадом триазольного кольца с образованием ионов с m/z 133, 135, 150, 210. При элиминировании 4-метоксифенилциана от молекулярного иона положительный заряд может быть локализован как в группе (ион с m/z 133), так и на гетероциклическом остатке (ион с m/z 150). Ниже приведена общая схема распада соединения **1** с учетом того, что в газовой фазе оно находится в тион-, тиольной таутомерных формах.



Пик молекулярного иона в масс-спектрах бензильных производных **2a-c** является максимальным, но в спектре **2h** M^+ имеет интенсивность только 6%.

Диссоциативная ионизация **2a-c,h** характеризуется элиминированием фенольного карбокатиона (m/z 77), катиона тропилия, иона с m/z 296 и распадом триазольного кольца. При выбросе бензильного радикала от M^+ положительный заряд может быть локализован как на гетероцикле (ионы с m/z 282, 283), так и в арильной группе (катион тропилия). Дальнейший распад ионов с массовыми числами 282, 283 в масс-спектрах **2,3,4a** полностью соответствует распаду соединения **1**. В масс-спектрах **2a,b,h** присутствует пик иона $R^1R^2C_6H_3CH_2SCN^+$, интенсивность которого в спектрах невысокая и составляет 11% (**2a**, m/z 149), 3% (**2b**, m/z 167), 4% (**2h**, m/z 224), и отсутствует в масс-спектре **2c**. Приведена общая схема фрагментации соединений **2a-c,h**.

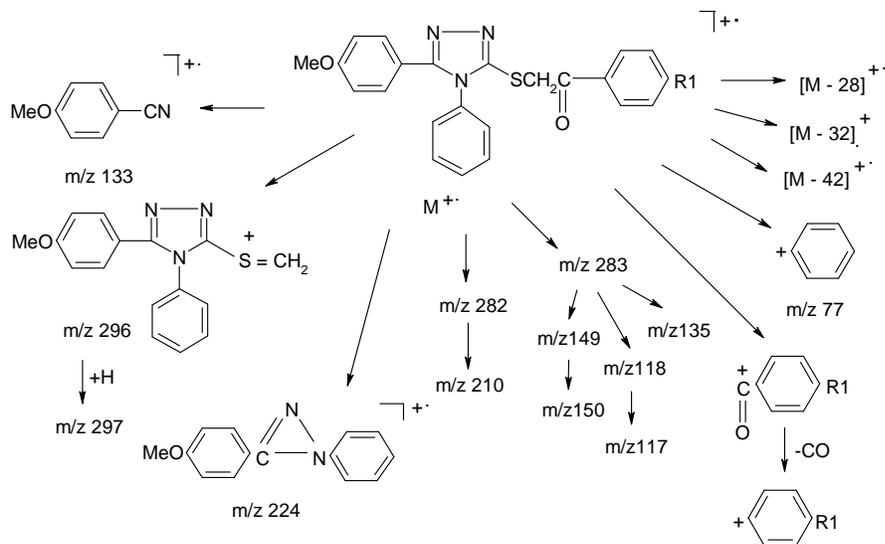


2a ($R^1 = R^2 = H$), **2b** ($R^1 = F$, $R^2 = H$), **2c** ($R^1 = Cl$, $R^2 = H$), **2h** ($R^1 = CH_3O$, $R^2 = NO_2$)

В масс-спектрах феноцильных производных **3a-c** максимальным является пик фенолкарбонильного катиона; для **3e** интенсивность этого иона составляет 74%.

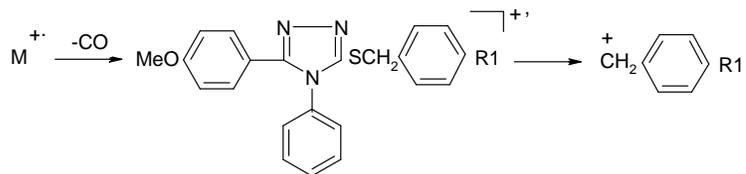
При диссоциативной ионизации **3a-c,e** наблюдается элиминирование фенольного карбокатиона (m/z 77), феноцильного радикала, образование ионов с m/z 296, 297, распад кольца триазола. При выбросе фенолкар-

бонильного радикала положительный заряд фиксируется в арильной группе или на гетероцикле. В масс-спектрах **3a-c,e** наблюдается также пик иона с массовым числом 224, полученного элиминированием $R^1C_6H_4COCH_2SCN$ от M^+ . Интенсивность иона с m/z 224 составляет 7(**3a**), 3(**3b**), 5(**3c**) и 7%(**3e**). В этом случае положительный заряд полностью фиксируется на гетероциклическом остатке. Приведена общая схема диссоциативной ионизации соединений **3a-c,e**.



$R^1 = H$ (**3a**), F (**3b**), Cl (**3c**), 3-NO₂ (**3e**).

В масс-спектрах **3a,b** наблюдается выброс от M^+ частицы с массой 28, что может соответствовать отщеплению от молекулы N_2 или CO. Известно, что в производных 1,2,4-триазолов при ЭУ отщепление N_2 не происходит [7] и только в незамещенном 1,2,4-триазоле и в изомерных 1(3)-метил-1,2,4-триазолах наблюдается элиминирование N_2 от молекулярного иона [8,9]. Образование иона $[M-28]^+$ в соединениях **3a,b**, вероятно, является результатом скелетной перегруппировки в молекулярном ионе, которая происходит с элиминированием CO и образованием новой связи.



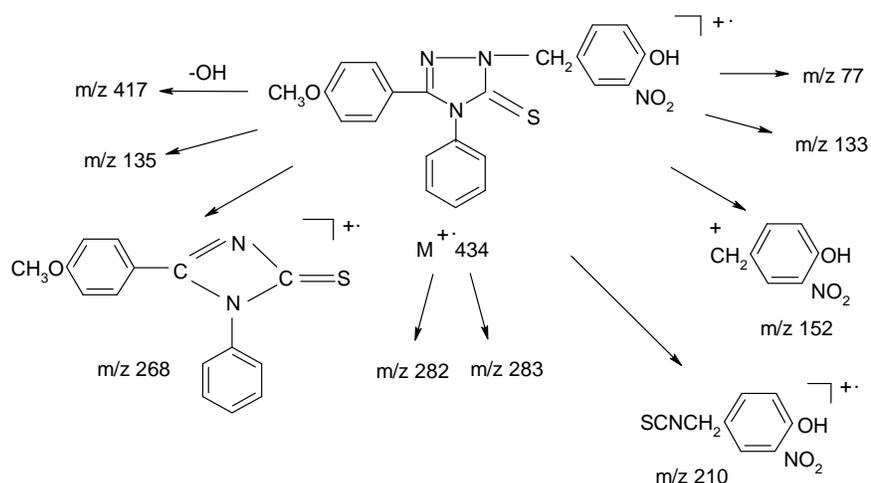
$R^1 = H$ (**3a**), F (**3b**)

В пользу этого варианта свидетельствует наличие в масс-спектрах **3a,b** пиков ионов с m/z 91 (**3a**) и 109 (**3b**), соответствующих массам ионов тропиля.

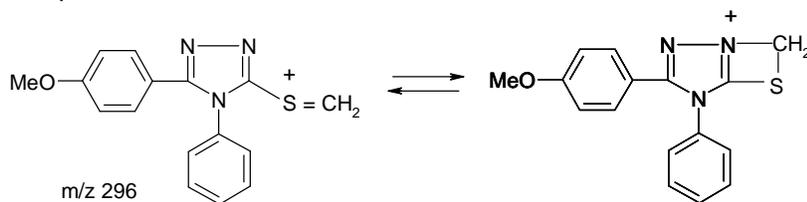
В масс-спектрах феноцильных производных **3a-c,e** наблюдается также выброс частицы с массовым числом 42, что можно объяснить элиминированием $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ -группы от молекулярного иона.

Выброс осколка в 32 а.е.м. в масс-спектрах **2,3** и предположение, что это соответствует элиминированию серы от M^+ , нуждаются в дальнейшем изучении.

Масс-спектрометрический распад **4a** близок к распаду бензильных производных **2**. Отличительными особенностями являются небольшая интенсивность катиона тропиля (m/z 152, 9 %) и сильный выброс (4-НО)(3- NO_2) $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ от M^+ -иона с m/z 268 (46%), образование которого также доказывает строение **4a**. Приведена схема распада соединения **4a**.



Общим для масс-спектров бензильных(**2**) и феноцильных(**3**) производных является ион с m/z 296. Интенсивность его в спектрах **2a,b,c,h** 11, 4, 7 и 34% , а в спектрах **3a,b,c,e** составляет 30, 41, 20 и 26 %, соответственно. Образование и интенсивность иона с m/z 296 можно объяснить более устойчивым его циклическим состоянием.



Анализируя масс-спектры исследованных соединений, можно сделать вывод, что для доказательства S-замещения в триазолах **2a-c,e** ха-

рактистичными могут служить ионы с m/z 296, 297, а для N-замещения (соединение **4a**) – ион с m/z 268.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре «FTIR NEXUS», (cm^{-1} , спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на «Varian Mercury-300 VX» в ДМСО- d_6 , б, м.д., J (Гц), внутренний эталон – ТМС; масс-спектры – на спектрометре «MX-1321 А» с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизации 60 эВ, m/z (Иотн., %). Температура плавления определена на микронагревательном столике “Бюэтиус” в °С. ТСХ 1-3, **4a** проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе растворителей бензол–этилацетат, 1:1, для соединений **3e,f,g,h** – бензол–этилацетат, 1:2. Проявление – УФ-светом.

5-(4'-Метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (1) получен аналогично[10]. Т. пл. 268-270°С (с сублимацией), Rf 0.70. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.77 (с, 3H, OCH₃), протоны бензольных колец – 6.77 (м, 2H), 7.19 (м, 2H), 7.24-7.31 (м, 2H), 7.45-7.53 (м, 3H), 13.82 (ш, 1H, SH). Масс-спектр, m/z (Иотн., %): 283 (100) M⁺, 282(69), 210(5), 152 (10), 150(8), 149(11), 148(10), 135(9), 134(9), 133(22), 118(6), 117(9), 105(9), 103(8), 90 (9), 78(10), 77(26), 65(12), 64(10), 51(10).

Общая методика синтеза S-замещенных производных 5-(4'-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола (2,3). Растворяют 0.22 г (0.004 моля) едкого кали в 30 мл этанола, затем при нагревании растворяют 1.13 г (0.004 моля) соединения 1, к охлажденному раствору добавляют 0.004 моля соответствующего бензилхлорида или фенацилбромида и оставляют на ночь. Смесь кипятят 2-3 ч и снова оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают. В случае отсутствия осадка этанол отгоняют, вещество осаждают водой. Полученный осадок растворяют в 15 мл ДМФА, подщелачивают этанольным раствором КОН, добавляют воду, выпавший осадок отфильтровывают.

3-Бензилтио-5-(4"-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол (2a) получен аналогично **2,3**. Выход 1.12 г (74.97%), т. пл. 193-194°С (из этанола), Rf 0.45. Найдено, %: N 11.21; S 8.46. C₂₂H₁₉N₃OS. Вычислено, %: N 11.25; S 8.58. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.40 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.25 (м, 2H), 7.13 – 7.35 (м, 7H), 7.43-7.50 (м, 3H). Масс-спектр, m/z (Иотн., %): 373(100) M⁺, 341(10), 340(9), 296(10), 283(10), 282(16), 262(45), 210(16), 208(19), 207(44), 187(18), 186(41), 185(13), 184(14), 171(10), 169(14), 168(34), 150(10), 149(11), 137(14), 135(19), 133(8), 129(12), 128(10), 118(9), 117(6), 115(13), 105(9), 91(45), 77(35), 72(14).

5-(4"-Метоксифенил)-3-(4'-фторбензил)тио-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол (2b) получен аналогично **2,3**. Выход 1.2 г (76.63 %), т.пл. 158-159°С (из этанола), Rf 0.45. Найдено, N 10.53; S 7.92. C₂₂H₁₈FN₃OS. Вычислено, %: N

10.73; S 8.19. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.77 (с, 3H, OCH_3), 4.39 (с, 2H, SCH_2), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.25 (м, 2H), 6.98 (м, 2H), 7.37 (м, 2H), 7.15 – 7.21 (м, 2H), 7.44 – 7.51 (м, 3H).

Масс-спектр, m/z (Иотн., %): 391(100) M^+ , 359(4), 296(4), 283(20), 282(38), 263(7), 250 (4), 226(11), 225(57), 224(4), 210(19), 195(5), 167(3), 150(4), 149(9), 135(20), 133(8), 118(4), 117(6), 109(75), 83(21), 77(39), 51(17).

5-(4''-Метоксифенил)-4-фенил-3-(4'-хлорбензил)тио-4H-1,2,4-триазол (2c) получен аналогично **2,3**. Выход 0.95 г (58.22 %), т.пл. 185-186°C (из этанола), R_f 0.48. Найдено, % : N 10.53; S 7.69. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: N 10.30; S 7.86. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.77 (с, 3H, OCH_3), 4.38 (с, 2H, SCH_2), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.24 (м, 2H), 7.14 – 7.21 (м, 2H), 7.44 – 7.52 (м, 3H), 7.25 (м, 2H), 7.35 (м, 2H).

Масс-спектр, m/z (Иотн., %): 407 (100) M^+ , 372(15), 298(24), 296(7), 283(9), 282(8), 265 (15), 243(28), 242(11), 241(59), 233(11), 210(50), 201(29), 195(10), 186(19), 184(10), 182(11), 165(10), 136(15), 135(18), 133(15), 125(68), 119(9), 118(9), 117(6), 115(11), 104(10), 89(27), 77(77), 65(12), 63(15), 51(30).

3-(4'-Метоксибензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2d) получен аналогично **2,3**. Выход 0.96 г (59.48 %), т. пл. 163-165 °C (из этанола), R_f 0.38. Найдено, %: N 10.22; S 8.12. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 10.41; S 7.95. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.76 (с, 3H, OCH_3), 3.77 (с, 3H, OCH_3), 4.34 (с, 2H, SCH_2), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 4H), 7.14 – 7.27 (м, 6H), 7.43 – 7.49 (м, 3H).

3-(2'-Метокси-5'-хлорбензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2e) получен аналогично **2,3**. Выход 1.06 г (60.51 %), т.пл. 78-80 °C (из этанола), R_f 0.51. Найдено, % : N 9.36; S 7.51. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, % : N 9.59; S 7.32. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., G_d : 3.77 (с, 3H, OCH_3), 3.79 (с, 3H, OCH_3), 4.33 (с, 2H, SCH_2), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.25 (м, 2H), 6.86 (д, 1H, $J=8.7$), 7.19 (д.д., 1H, $J_1=8.7$, $J_2=2.6$), 7.15-7.19 (м, 2H), 7.43-7.50 (м, 3H), 7.34 (д, 1H, $J=2.6$).

3-(2'-Бутокси-5'-хлорбензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2f) получен аналогично **2,3**. Выход 1.1 г (57.29 %), т.пл. 126-127 °C (из этанола), R_f 0.72. Найдено, % : N 9.02; S 6.41. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, % : N 8.75; S 6.68. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., G_d : 0.94 (т, 3H, $J=7.3$, CH_3), 1.44 (м, 2H, SCH_2CH_3), 1.72 (м, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.77 (с, 3H, OCH_3), 3.93 (т, 2H, $J=6.3$, OCH_2), 4.34 (с, 2H, SCH_2), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.24 (м, 2H), 6.82 (д, 1H, $J=8.8$), 7.12 – 7.18 (м, 3H), 7.32 (д, 1H, $J=2.68$), 7.41 – 7.51 (м, 3H).

3-(3'-Бром-4'-метоксибензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2g) получен аналогично **2,3**. Выход 1.3 г (67,37%), т.пл. 125-126°C (из этанола), R_f 0.37. Найдено, %: N 8.67; S 6.71. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 8.71; S 6.65. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., G_d : 3.77 (с, 3H, OCH_3), 3.86 (с, 3H, OCH_3), 4.33 (с, 2H, SCH_2), протоны бензольных колец – 6.78

(м, 2H), 7.25 (м, 2H), 6.89 (д, 1H, J=8.5), 7.14-7.19 (м, 2H), 7.44-7.50 (м, 3H), 7.30 (д.д., 1H, J₁ = 8.5, J₂ = 2.1), 7.49 (д, 1H, J=2.1).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2h) получен аналогично **2,3**. Выход 1.24 г (69.12 %), т.пл. 142-143°C (из этанола), Rf 0.23. Найдено, %: N 12.55; S 7.02. C₂₃H₂₀N₄O₄S. Вычислено, %: N 12.49; S 7.15. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.77 (с, 3H, OCH₃), 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.41 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.25 (м, 2H), 7.15-7.21 (м, 2H), 7.43-7.53 (м, 3H), 7.17 (д, 1H, J = 8.7), 7.65 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.2), 7.81 (д, 1H, J = 2.2). ЯМР ¹³C, м.д.: 34.5 (SCH₂), 54.5 (OCH₃), 56.0 (OCH₃), 113.4, 113.4, 118.6, 125.1, 127.0, 128.8, 129.2, 129.3, 129.4, 133.8, 134.4, 138.9, 150.0, 151.2, 153.8, 159.9. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 448(6)M⁺, 432(4), 402(4), 298(27), 297(100), 296(34), 283(12), 282(38), 265(11), 224(4), 210(16), 188(15), 166(38), 150(6), 149(7), 135(21), 133(12), 118(10), 117(9), 91(43), 90(25), 77 (38), 65(10), 51(17).

3-(4'-Бутокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2i) получен аналогично **2,3**. Выход 1.2 г (61.15 %), т.пл. 123-124°C (из этанола), Rf 0.43. Найдено, %: N 11.19; S 6.63. C₂₆H₂₆N₄O₄S. Вычислено, %: N 11.42; S 6.54. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.98 (т, 3H, J = 7.3, CH₃), 1.50 (м, 2H, CH₂CH₃), 1.77 (м, 2H, CH₂CH₂CH₃), 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.11 (т, 2H, J = 6.3, OCH₂), 4.40 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.25 (м, 2H), 7.14 (д, 1H, J = 8.6), 7.17-7.21(м, 2H), 7.44-7.51 (м, 3H), 7.62 (дд, 1H, J₁ = 8.6, J₂ = 2.3), 7.80 (д, 1H, J = 2.3).

3-(4'-Амилокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (2j) получен аналогично **2,3**. Выход 1.5 г (74.31 %), т.пл. 126-127°C (из этанола), Rf 0.39. Найдено, %: N 10.84; S 6.28. C₂₇H₂₈N₄O₄S. Вычислено, %: N 11.10; S 6.35.

1-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)-3-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-5-тион (4a) получен аналогично **2,3** из 0.45 г (0.008 моля) едкого кали, 35 мл этанола, 1.13 г (0.004 моля) **1** и 0.75 г (0.004 моля) 4-гидрокси-3-нитробензилхлорида. Выход 1.1 г (63.29%), т.пл. 243-244°C (из диметилформамида), Rf 0.81. Найдено, %: N 12.76; S 7.21. C₂₂H₁₈N₄O₄S. Вычислено, %: N 12.89; S 7.38. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.77 (с, 3H, OCH₃), 5.43 (с, 2H, NCH₂), протоны бензольных колец – 6.78 (м, 2H), 7.18 (м, 2H), 7.15 (д, 1H, J = 8.6), 7.26-7.34 (м, 2H), 7.47-7.54 (м, 3H), 7.76 (д.д., 1H, J₁ = 8.6, J₂ = 2.1), 8.16 (д, 1H, J = 2.1), 10.65 (с, 1H, OH).

ЯМР ¹³C, м.д.: 50.4 (NCH₂), 54.6 (OCH₃), 113.5, 116.9, 119.5, 125.1, 126.5, 128.1, 128.8, 128.9, 129.2, 134.8, 134.9, 136.0, 148.9, 152.8, 160.6, 167.8. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 434(100)M⁺, 417(8), 401(14), 285(10), 284(13), 283(60), 282(39), 268(46), 259(10), 222(9), 210(17), 209(10), 186(13), 167(10), 152(9), 150(9), 135(12), 133(8), 118(5), 117(7), 106(8), 105(8), 91(12), 77(42), (17), 64(12), 51(19).

5-(4''-Метоксифенил)-3-(фенацил)тио-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (3a) получен аналогично **2,3**. Выход 1.1 г (68.49%), т.пл. 173-174°C (из этанола),

Rf 0.36. Найдено, %: N 10.21; S 7.73. $C_{23}H_{19}N_3O_2S$. Вычислено, %: N 10.47; S 7.99. ИК-спектр, (cm^{-1} : 1686 (C=O). ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.88 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.27 (м, 2H), 7.31 – 7.38 (м, 2H), 7.49 – 7.65 (м, 6H), 8.02-8.06 (м, 2H). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 401 (25) M⁺, 373(5), 359(29), 297(7), 296(30), 283 (16), 282(12), 264(5), 251(3), 224(7), 210(4), 151(3), 149(6), 135(5), 133(10), 119(4), 118 (7), 117(6), 105(100), 103(6), 91(7), 77(47), 69(7), 63(8), 51(15).

5-(4''-Метоксифенил)-3-(4'-фторфенацил)тио-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (3b) получен аналогично **2,3**. Выход 1.15 г (68.54%), т.пл. 182-183 °С (из этанола), Rf 0.43. Найдено, %: N 9.90; S 7.54. $C_{23}H_{18}FN_3O_2S$. Вычислено, %: N 10.02; S 7.64. ИК-спектр, (cm^{-1} : 1671 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. : 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.85 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.26 (м, 2H), 7.23 (м, 2H), 8.13 (м, 2H), 7.31-7.37 (м, 2H), 7.51 – 7.56 (м, 3H). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 419(53) M⁺, 391(3), 387(3), 377(37), 297(9), 296(41), 283(16), 282(16), 264(5), 251(3), 250(3), 225(3), 224(3), 210(5), 186(6), 181(6), 150(3), 149(4), 138(9), 135(3), 133(7), 123(100), 118(3), 109(4), 95(25), 77(8), 75(6).

5-(4''-Метоксифенил)-4-фенил-3-(4'-хлорфенацил)тио-4H-1,2,4-триазол (3c) получен аналогично **2,3**. Выход 1.4 г (80.29 %), т.пл. 178-179°С (из этанола), Rf 0.52. Найдено, % : N 9.38; S 7.38. $C_{23}H_{18}ClN_3O_2S$. Вычислено, % : N 9.64; S 7.35. ИК-спектр, (cm^{-1} : 1676 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. : 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.85 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.26 (м, 2H), 7.31-7.37 (м, 2H), 7.51-7.56 (м, 3H), 7.51 (м, 2H), 8.05 (м, 2H). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 435(10) M⁺, 394(9), 393(4), 324(4), 297(9), 296(20), 294(7), 293(8), 291(8), 285(8), 284(9), 283 (45), 282(30), 264(9), 251(9), 250(7), 225(5), 224(5), 210(14), 186(11), 181(8), 161(9), 156(14), 154(8), 150(3), 149(3), 139(100), 135(5), 133(26), 125(7), 119(6), 118(10), 117(8), 112(10), 111(34), 104(8), 103(7), 91(9), 77(17), 75(14).

3-(4'-Бромфенацил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (3d) получен аналогично **2,3**. Выход 1.3 г (67.65%), т.пл. 181-182°С (из толуола), Rf 0.55. Найдено, %: N 8.52; S 6.87. $C_{23}H_{18}BrN_3O_2S$. Вычислено, %: N 8.75; S 6.67. ИК-спектр, (cm^{-1} : 1678 (C=O).

5-(4''-Метоксифенил)-3-(3'-нитрофенацил)тио-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (3e) получен аналогично **2,3**. Выход 1.34 г (75.03 %), т.пл. 214-215 °С (из диметилформаида), Rf 0.42. Найдено, %: N 12.41; S 6.94. $C_{23}H_{18}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.55; S 7.18. ИК-спектр, (cm^{-1} : 1688 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.93 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.26 (м, 2H), 7.32-7.38 (м, 2H), 7.51 – 7.56 (м, 3H), 7.82 (т, 1H, J=8.0), 8.44-8.49 (м, 2H), 8.78 (т, 1H, J=1.8). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 446(32) M⁺, 414(8), 404(14), 297(6), 296(26), 283(100), 282(85), 264(5), 251(4), 250(4), 224(7), 210(6), 186(9), 167(29), 165(22), 151(13), 150(74), 149(13), 133(22), 122(4), 121(11), 117(7), 104(33), 92(10), 91(9), 77(25), 76(34), 75(17), 73(28), 65(31).

3-(3'-Бром-4'-метоксифенацил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол (3f) получен аналогично **2,3**. Выход 1.46 г (71.51 %), т. пл. 204-205°C (из толуола), Rf 0.38. Найдено, %: N 8.22; S 6.18. C₂₄H₂₀BrN₃O₃S. Вычислено, %: N 8.23; S 6.28. ИК-спектр, (, см⁻¹: 1687 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.00 (с, 3H, OCH₃), 4.79 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.26 (м, 2H), 7.14 (д, 1H, J=8.7), 7.31-7.37 (м, 2H), 7.51-7.56 (м, 3H), 8.06 (д.д., 1H, J₁=8.7, J₂=2.1), 8.16 (д, 1H, J=2.1).

5-(4''-Метоксифенил)-4-фенил-3-(3'-хлор-4'-этоксифенацил)тио-4Н-1,2,4-триазол (3g) получен аналогично **2,3**. Выход 1.6 г (83.33 %), т. пл. 203-204 °C (из толуола), Rf 0.47. Найдено, %: N 8.60; S 6.92. C₂₅H₂₂ClN₃O₃S. Вычислено, % : N 8.75; S 6.68. ИК-спектр, (, см⁻¹ : 1669 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. J, Гц : 1.50 (т, 3H, J=7.0, CH₃), 3.77 (с, 3H, OCH₃), 4.24 (к, 2H, J=7.0, OCH₂), 4.79 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.27 (м, 2H), 7.32-7.37 (м, 2H), 7.51-7.56 (м, 3H), 7.97 (м, 1H), 8.00 (м, 2H).

3-(4'-Бутокси-3'-нитрофенацил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол (3h) получен аналогично **2,3**. Выход 1.2 г (57.85 %), т. пл. 83-85°C (из толуола), Rf 0.30. Найдено, %: N 10.62; S 6.07. C₂₇H₂₆N₄O₅S. Вычислено, %: N 10.80; S 6.18. ИК-спектр, (, см⁻¹: 1675 (C=O). ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.01 (т, 3H, J=7.4, CH₃), 1.54 (м, 2H, CH₂CH₃), 1.83 (м, 2H, CH₂CH₂CH₃), 3.77(с, 3H, OCH₃), 4.26(т, 2H, J=6.3, OCH₂), 4.83 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.79 (м, 2H), 7.26 (м, 2H), 7.31-7.37 (м, 2H), 7.50-7.56 (м, 3H), 7.38 (д, 1H, J=8.8), 8.27 (д.д., 1H, J₁=8.8, J₂=2.2), 8.44 (д, 1H, J=2.2).

5-(4'-մեթօքսիֆենիլ)-4-ֆենիլ-4Н-1,2,4-տրիազոլ-3- թիօլի S-բենզիլ եվ S-ֆենաօրիլ ածանցանքների սինթեզը եվ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Ա. ԻՐԱՂՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱՂՅԱՆ և Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Սինթեզված են 5-(4'-մեթօքսիֆենիլ)-4-ֆենիլ-4Н-1,2,4-տրիազոլ-3-թիոլի ածանցյալները, որոնք որպես տեղակալիչ պարունակում են ծծմբի ատոմի մոտ տեղակալված բենզիլային կամ ֆենացիլային ռադիկալներ: Ցույց է տրված, որ 4-հիդրօքսի-3-նիտրոբենզիլքլորիդի փոխազդեցությունը բերում է 1-բենզիլտեղակալված 3-(4'-մեթօքսիֆենիլ)-4-ֆենիլ-4,5-դիհիդրո-1H-1,2,4-տրիազոլ-5-թիոնի: Հետազոտված է դիսոցիատիվ իոնիզացիան սինթեզված միացությունների էլեկտրոնային հարվածի ժամանակ: Մասս-սպեկտրերում հայտնաբերված են այնպիսի ֆրագմենտներ, որոնք ապացուցում են S- կամ N-տեղակալումը 3-թիո-1,2,4-տրիազոլներում:

**SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION
OF S-BENZYL- AND S-PHENACYL DERIVATIVES OF
5-(4'-METHOXYPHENYL)-4-PHENYL-4H-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIOL**

M. A. IRADYAN¹, N. S. IRADYAN¹ and R. T. GRIGORYAN²

¹ The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA

A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry

² Molecule Structure Research Centre NAS RA

26 Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: nanraifok 54 @ mail. ru

Derivatives of 5-(4'-methoxyphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol containing substituted benzyl- or phenacyl radicals as substituent at sulfur atom are synthesized. It is shown, that interaction of 4-hydroxy-3-nitrobenzylchloride leads to 1-benzylsubstituted 3-(4'-methoxyphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-thion. Dissociative ionization of the synthesized compounds by electron impact is investigated. In mass-spectra the fragments proving the S- or N-substitution in 3-thio-1,2,4-triazoles are revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, 13-4, с. 415.
- [2] *Азярян А.С., Ирадян Н.С., Ароян А.А.* // Арм. хим. ж., 1975, т.28, 19, с.709.
- [3] *Шегал И.А., Постовский И.Я.* // ХГС, 1965, 11, с. 133.
- [4] *Заикин В.Г., Вульфсон Н.С.* // ХГС, 1978, 111, с. 1443.
- [5] *Mandelbaum A.* // Mass Spektrom. Rew., 1983, v. 2, p. 223.
- [6] *Cotter J.L.* // Org. Mass Spectrom., 1972, v. 6, p. 1071.
- [7] *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М., Химия, 1986, с. 70.
- [8] *Терентьев П.Б., Станкявичюс А.П.* Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований. Вильнюс, Мокслас, 1987, с.154.
- [9] *Maquestiau A., Tommasetti A., Pedregal-Freire C., Elguero J., Flammang R.* // Bull. Soc. Chim. Belg., 1984, v. 93 (12), p. 1057; C.A., v. 102, 203474e (1985).
- [10] *Ароян А.А., Ирадян Н.С., Агабабян Р.В., Ирадян М.А.* // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, 16, с. 545.