

ОБ АНОМАЛЬНОМ ПОВЕДЕНИИ 4-ГИДРОКСИ-3-НИТРО-
БЕНЗИЛХЛОРИДА В РЕАКЦИЯХ С 4-ЗАМЕЩЕННЫМИ
1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОЛАМИ

М. А. ИРАДЯН¹, Н. С. ИРАДЯН¹, Ж. М. БУНИАТЯН¹, Р. А. ТАМАЗЯН²,
А. Г. АЙВАЗЯН² и Г. А. ПАНОСЯН²

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 молекул НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс (288337) E-mail: nanraifok 54 @ mail. ru

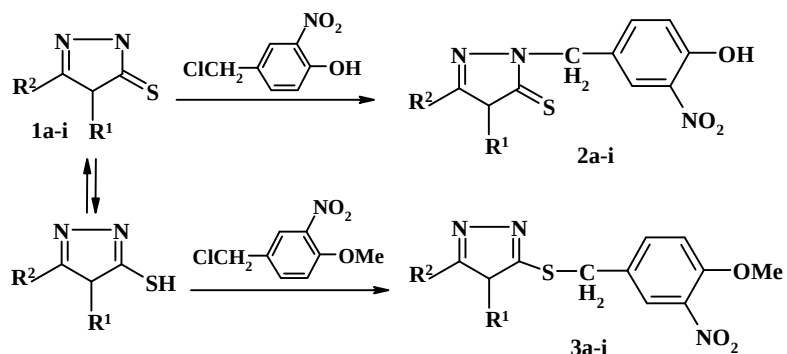
Поступило 9 XII 2011

Получены экспериментальные данные о том, что 1,2,4-триазол-3-тиолы, содержащие заместитель в 4-ом положении, реагируют с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом в тионной таутомерной форме с образованием N-замещенных производных. Структуры полученных соединений подтверждены данными РСА, ЯМР¹H и масс-спектров. Исследованы антиоксидантные свойства 4-гидрокси-3-нитробензильных производных и показано, что они слабо ингибируют процесс перекисного окисления липидов в пределах 20-30%.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 15.

Известно, что 1,2,4-триазол-3-тиол существует в тион-тиольной таутомерных формах и в зависимости от условий реакций реагирует с электрофилами как по SH-, так и по NH-группе гетероцикла [1,2]. Например, было установлено, что 4,5-дизамещенные 1,2,4-триазол-3-тиолы в присутствии гидроксида натрия или калия реагируют с замещенными бензилхлоридами и фенацилбромидом с образованием S-производных [3,4]. С другой стороны, было показано, что с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом 5-(4-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол образует продукт N-замещения – 1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-5-(4''-метоксифенил)-4-фенил-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион [5].

Настоящая работа посвящена изучению реакций ряда функционально замещенных 1,2,4-триазолов (**1a-i**) с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом, а также с его 4-метоксильным аналогом.



1,2,3, $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**1a-3a**); $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**1b-3b**); $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = 2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**1c-3c**); $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**1d-3d**); $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $\text{R}^2 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**1e-3e**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = 2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**1f-3f**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ (**1g-3g**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$ (**1h-3h**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}^2 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**1i-3i**).

Реакция с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом проводилась в присутствии двухкратного количества гидроксида калия. Во всех случаях были получены продукты N-алкилирования (соединения **2a-i**). В ЯМР ^1H спектрах соединений **2a-i** сигналы метиленовых протонов бензильной группы проявляются в области 5.23-5.44 м.д., характерной для $\text{NCH}_2\text{-}$ группы [5,6].

Строение 1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-3-(2''-метоксифенил)-4-фенил-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-5-тиона (**2f**) подтверждено также методом рентгеноструктурного анализа (рис).

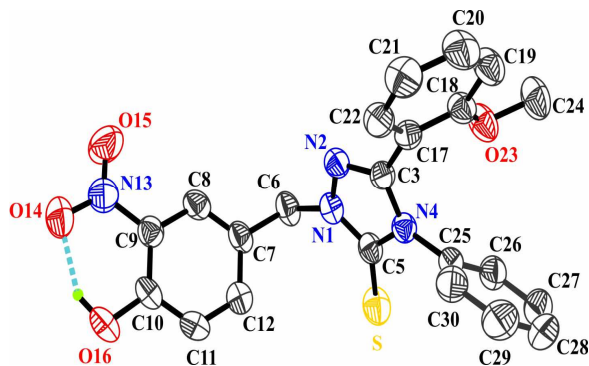
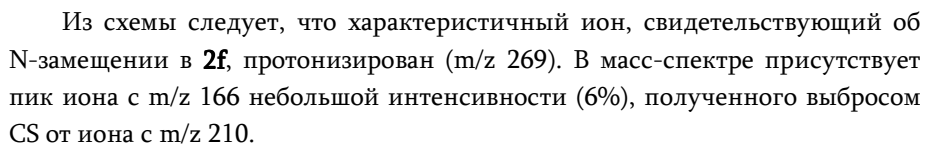
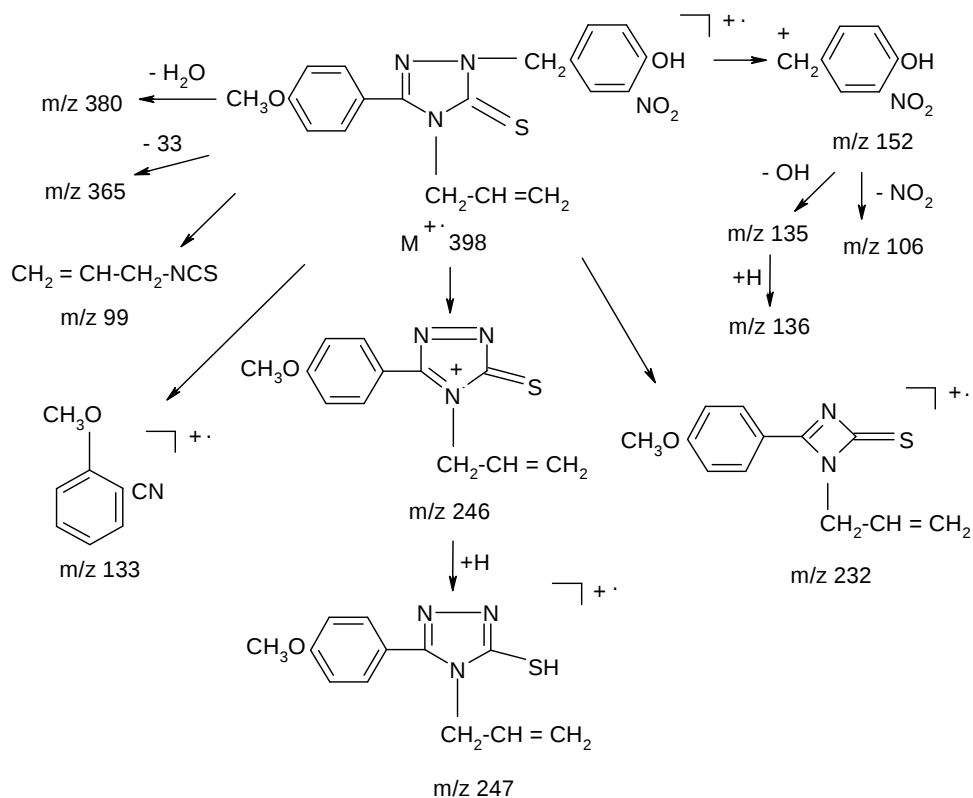


Рис. Структура соединения **2f** в нашей нумерации атомов.

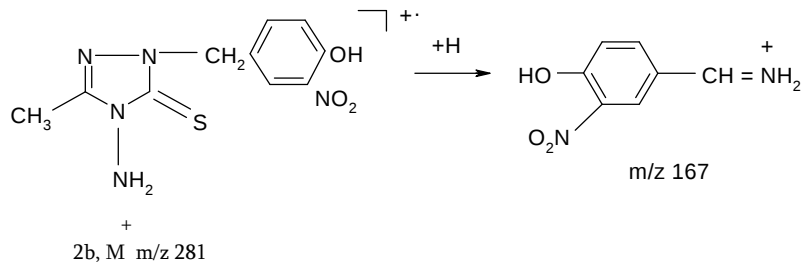
Исследованы масс-спектры соединений **2b,e,f**. Распад соединения **2f** при электронном ударе в основном близок к распаду 4-метоксифенильного производного, описанного в работе [5]. Приведена общая схема распада **2f**.



85



В отличие от вышеприведенных примеров, при диссоциативной ионизации **2b** характеристичным является ион с m/z 167, образованный выбросом [C₇H₆N₂O₃ + H] от M⁺.



В этом случае заряд характеристического иона локализован на арильном остатке.

Реакцией исходных триазолов **1a-i** с 4-метокси-3-нитробензилхлоридом получены 4-метокси-3-нитробензилтиотриазолы **3a-i**, в ЯМР ¹H спектрах которых сигнал бензильной CH₂-группы наблюдается в области 4.25-4.40 м.д., характерной для S-бензилтиотриазолов [3-5].

Известно, что тиоловые соединения, а также производные фенолов обладают антиоксидантными свойствами [7,8]. Ряд заболеваний, таких, как атеросклероз, рак, болезнь Паркинсона, сердечно-сосудистые забо-

венную группу P2(1)/с ($z=4$). Структура расшифрована прямыми методами, координаты атомов водорода определены из разностных синтезов Фурье. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов водорода, окончательный фактор расходимости $R=0.04$, $S=1.025$. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры приведены в таблице.

Таблица

Координаты неводородных атомов и эквивалентные тепловые параметры структуры соединения 2f

Атом	x	y	z	$U_{eq} [E^2]$
S	0.20451(5)	1.01342(8)	0.21370(4)	0.0664(3)
N1	0.10599(12)	0.7751(2)	0.23574(10)	0.0453(7)
N2	0.11956(12)	0.6456(2)	0.27205(10)	0.0454(7)
C3	0.21461(15)	0.6438(3)	0.30779(11)	0.0395(8)
N4	0.26080(12)	0.7665(2)	0.29456(10)	0.0417(7)
C5	0.18998(16)	0.8534(3)	0.24787(12)	0.0441(8)
C6	0.00630(17)	0.8162(4)	0.18997(13)	0.0539(11)
C7	-0.01186(15)	0.7653(3)	0.10089(12)	0.0488(8)
C8	-0.08378(16)	0.6686(3)	0.07390(13)	0.0497(8)
C9	-0.09967(15)	0.6211(3)	-0.00803(12)	0.0475(8)
C10	-0.04144(18)	0.6679(3)	-0.06352(12)	0.0569(9)
C11	0.0307(2)	0.7674(4)	-0.03595(14)	0.0751(12)
C12	0.0446(2)	0.8172(4)	0.04437(15)	0.0686(12)
N13	-0.17874(15)	0.5213(3)	-0.03415(13)	0.0640(9)
O14	-0.19211(14)	0.4735(2)	-0.10572(11)	0.0789(8)
O15	-0.23276(16)	0.4887(3)	0.01400(13)	0.0989(9)
O16	-0.04707(17)	0.6210(2)	-0.14231(9)	0.0790(9)
C17	0.26394(15)	0.5255(3)	0.35548(12)	0.0405(8)
C18	0.30974(17)	0.5410(3)	0.43940(13)	0.0466(9)
C19	0.3561(2)	0.4285(3)	0.48275(16)	0.0591(12)
C20	0.3561(2)	0.3016(4)	0.44421(18)	0.0643(13)
C21	0.3100(2)	0.2848(4)	0.36200(18)	0.0612(13)
C22	0.26455(18)	0.3967(3)	0.31865(15)	0.0506(12)
O23	0.30264(13)	0.6694(2)	0.47211(9)	0.0612(7)
C24	0.3498(3)	0.6907(5)	0.55730(17)	0.0734(13)

Общая методика синтеза 4-гидрокси-3-нитробензилзамещенных 1,2,4-триазол-5-тионов (2a-i). 0.34 г (0.006 моля) едкого кали растворяют в 20 мл этанола, затем к раствору при нагревании добавляют 0.003 моля соответствующего 1a-i до полного растворения. К полученной реакционной смеси при охлаждении добавляют 0.56 г (0.003 моля) 4-гидрокси-3-нитробензилхлорида [15], растворенного в 8 мл этанола, и оставляют на ночь. Реакционную смесь кипятят 4 ч, большую часть этанола отгоняют, до-

бавляют воду, водный раствор нейтрализуют, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

4-Амино-1-(4-гидрокси-3-нитробензил)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2a). Выход 52%, т. пл. 195-197°C (из толуола), R_f 0.37. Найдено, %: N 25.94; S 11.82. $C_9H_9N_5O_3S$. Вычислено, %: N 26.21; S 12.00. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 5.28 (с, 2H, NCH_2), 5.58 (ш, 2H, NH_2), 8.29 (с, 1H, $N=CH$), 10.62 (с, 1H, OH), протоны бензольного кольца – 7.09 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.59 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 7.98 (д, 1H, $J = 2.2$).

4-Амино-1-(4-гидрокси-3-нитробензил)-3-метил-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2b). Выход 49%, т. пл. 159-160°C (из бензола), R_f 0.32. Найдено, %: N 24.81; S 11.31. $C_{10}H_{11}N_5O_3S$. Вычислено, %: N 24.90; S 11.40. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 2.31 (с, 3H, CH_3), 5.23 (с, 2H, NCH_2), 5.42 (ш, 2H, NH_2), 10.61 (ш, 1H, OH), протоны бензольного кольца – 7.09 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.59 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 7.98 (д, 1H, $J = 2.2$). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 281(70) M^+ , 264 (5), 263(26), 167(25), 152(24), 130(100), 106(16), 105(9), 78(39), 77(19), 74(5), 60(5), 57(9), 51(18).

4-Амино-1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-3-(2''-метоксифенил)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2c). Выход 37%, т. пл. 113-115°C (из смеси толуол-гексан), R_f 0.57. Найдено, %: N 19.02; S 8.67. $C_{16}H_{15}N_5O_4S$. Вычислено, %: N 18.76; S 8.59. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.89 (с, 3H, OCH_3), 5.36 (с, 2H, NCH_2), 5.39 (с, 2H, NH_2), 10.65 (ш, 1H, OH), протоны бензольных колец – 7.03 (т, 1H, $J = 7.5$), 7.10 (д, 1H, $J = 8.2$), 7.12 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.39 (д.д., 1H, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 1.6$), 7.51 (д.д.д., 1H, $J_1 = 8.2$, $J_2 = 7.5$, $J_3 = 1.7$), 7.61 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.1$), 8.05 (д, 1H, $J = 2.1$).

4-Амино-1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-3-(4''-метоксифенил)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2d). Выход 35%, т. пл. 197-199°C (из смеси ДМФА-вода), R_f 0.72. Найдено, %: N 18.84; S 8.61. $C_{16}H_{15}N_5O_4S$. Вычислено, %: N 18.76; S 8.59. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.85 (с, 3H, OCH_3), 5.35 (с, 2H, NCH_2), 5.68 (с, 2H, NH_2), 10.61 (ш, 1H, OH), протоны бензольных колец – 6.97 (м, 2H), 7.09 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.63 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 8.02 (м, 2H), 8.03 (д, 1H, $J = 2.2$).

4-Аллил-1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-3-(4''-метоксифенил)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2e). Выход 51%, т. пл. 131-132°C (из бензола), R_f 0.73. Найдено, %: N 13.96; S 7.98. $C_{19}H_{18}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 14.06; S 8.05. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.86 (с, 3H, OCH_3), 4.71 (д.т., 2H, $J_1 = 5.0$, $J_2 = 1.5$, CH_2), 5.03 (д.к., 1H, $J_1 = 17.3$, $J_2 = 1.5$, $=CH_2$), 5.22 (д.к., 1H, $J_1 = 10.4$, $J_2 = 1.5$, $=CH_2$), 5.38 (с, 2H, NCH_2), 5.92 (д.д.т., 1H, $J_1 = 17.3$, $J_2 = 10.4$, $J_3 = 5.0$, $=CH$), 10.62 (с, 1H, OH). протоны бензольных колец – 7.00 (м, 2H), 7.56 (м, 2H), 7.12 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.67 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 8.07 (д, 1H, $J = 2.2$). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 398(100) M^+ , 383(21), 380(9), 268(40), 248(13), 247(55), 246(39), 233 (15), 232(96), 214(17), 152(37), 150(23), 136(14), 135(34), 134(58), 13(59), 119(17), 118(29), 113(13), 106(22), 105(17), 104 (22), 103(15), 99(9), 93 (12), 92(10), 91(24), 90(19), 78(18), 77(65), 76(13), 65(15), 64(14), 63(14), 51(39), 50(14), 41(73).

1-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)-3-(2''-метоксифенил)-4-фенил-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2f). Выход 55%, т. пл. 198-200°C (из толуола), R_f 0.70. Найдено, %: N 12.79; S 7.23. $C_{22}H_{18}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.90; S 7.38. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.37 (с, 3H, OCH_3), 5.44 (с, 2H, NCH_2), 10.64 (ш, 1H, OH), протоны бензольных колец – 6.79 (д.д., 1H, $J_1 = 8.2$, $J_2 = 1.0$), 6.99 (т.д., 1H, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 1.0$), 7.16 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.19 – 7.23 (м, 2H), 7.32-7.37 (м, 3H), 7.39-7.44 (м, 2H), 7.75 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 8.14 (д, 1H, $J = 2.2$). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 434(100) M^+ , 417(7), 416(16), 336(6), 283(33), 282 (29), 268(95), 222(12), 210(17), 195(7), 152(15), 149(11), 147(9), 136(14), 135(29), 134(17), 133(17), 132(9), 119(9), 118(7), 107(11), 106(13), 105 (20), 104(16), 9(21), 77(49), 73(18), 65(8), 51(11).

1-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)-4-фенил-3-(4''-этоксифенил)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2g). Выход 51%, т. пл. 197-198°C (из толуола), R_f 0.72. Найдено, %: N 12.71; S 7.08. $C_{23}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.49; S 7.15. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.37 (т, 3H, $J = 7.0$, CH_3), 4.00 (к, 2H, $J = 7.0$, OCH_2), 5.43 (с, 2H, NCH_2), 10.66 (ш, 1H, OH), протоны бензольных колец – 6.75 (м, 2H), 7.15 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.17 (м, 2H), 7.27-7.33 (м, 2H), 7.47-7.53 (м, 3H), 7.75 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 8.16 (д, 1H, $J = 2.2$).

1-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)-3-феноксиметил-4-фенил-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2h). Выход 53%, т. пл. 137-138°C (из толуола), R_f 0.69. Найдено, %: N 12.75; S 7.23. $C_{22}H_{18}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.90; S 7.38. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 4.91 (с, 2H, OCH_2), 5.39 (с, 2H NCH_2), 10.76 (ш, 1H, OH), протоны бензольных колец – 6.76 (м, 2H), 6.90 (т.т., 1H, $J_1 = 7.3$, $J_2 = 1.1$), 7.10-7.21(м, 3H), 7.43-7.54 (м, 5H), 7.67 (д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 8.09 (д, 1H, $J = 2.2$).

4-Бензил-1-(4'-гидрокси-3'-нитробензил)-3-(4''-метоксифенил)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-тион (2i). Выход 58%, т. пл. 177-178°C (из этанола), R_f 0.78. Найдено, %: N 12.32; S 7.31. $C_{23}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.49; S 7.15. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.82 (с, 3H, OCH_3), 5.33(с, 2H, NCH_2), 5.43(с, 2H, NCH_2), 10.57(ш, 1H, OH), протоны бензольных колец – 6.91(м, 2H), 7.07-7.11 (м, 2H), 7.13 (д, 1H, $J = 8.6$), 7.19-7.30(м, 3H), 7.37(м, 2H), 7.70(д.д., 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.2$), 8.07 (д, 1H, $J = 2.2$).

Общая методика синтеза 4,5-дизамещенных 3-(4-метокси-3-нитробензил)тио-4Н-1,2,4-триазолов (3a-i). 0.17 г (0.003 моля) едкого кали растворяют в 20 мл этанола, затем при нагревании добавляют 0.003 моля соответствующего **1a-i** до полного растворения. К охлажденному раствору добавляют 0.6 г (0.003 моля) 4-метокси-3-нитробензилхлорида [15], растворенного в 8 мл этанола, и оставляют на ночь. Смесь кипятят 3 ч и снова оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре водой. В случае, когда нет осадка, этанол отгоняют, вещество осаждают водой. Полученный осадок растворяют в 8-10 мл ДМФА, подщелачивают этанольным раствором едкого кали и добавляют воду. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

4-Амино-3-(4-метокси-3-нитробензил)тио-4Н-1,2,4-триазол (3а). Выход 60%, т. пл. 53-55°C (из этанола), R_f 0.53. Найдено, %: N 24.78; S 11.73. $C_{10}H_{11}N_5O_3S$. Вычислено, %: N 24.90; S 11.40. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.37 (с, 2H, SCH₂), 5.85 (с, 2H, NH₂), 8.22 (с, 1H, =CH), протоны бензольного кольца – 7.20 (д, 1H, J = 8.7), 7.69 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.2), 7.88 (д, 1H, J = 2.2).

4-Амино-3-(4-метокси-3-нитробензил)тио-5-метил-4Н-1,2,4-триазол (3б). Выход 57%, т. пл. 158-159°C (из этанола), R_f 0.37. Найдено, %: N 23.59; S 10.93. $C_{11}H_{13}N_5O_3S$. Вычислено, %: N 23.71; S 10.86. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 2.32 (с, 3H, CH₃), 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.34 (с, 2H, SCH₂), 5.61 (с, 2H, NH₂), протоны бензольного кольца – 7.19 (д, 1H, J = 8.7), 7.68 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.2), 7.88 (д, 1H, J = 2.2).

4-Амино-3-(4'-метокси-3'-нитробензил)тио-5-(2''-метоксифенил)-4Н-1,2,4-триазол (3с). Выход 69%, т. пл. 174-175°C (из этанола), R_f 0.48. Найдено, %: N 17.93; S 8.38. $C_{17}H_{17}N_5O_4S$. Вычислено, %: N 18.08; S 8.28. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.90 (с, 3H, OCH₃), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 4.43 (с, 2H, SCH₂), 5.45 (с, 2H, NH₂), протоны бензольных колец – 7.04-7.13 (м, 2H), 7.22 (д, 1H, J = 8.7), 7.44-7.52 (м, 2H), 7.75 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.3), 7.93 (д, 1H, J = 2.3).

4-Амино-3-(4'-метокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4Н-1,2,4-триазол (3д). Выход 60%, т. пл. 193-194°C (из этанола), R_f 0.46. Найдено, %: N 18.29; S 8.19. $C_{17}H_{17}N_5O_4S$. Вычислено, %: N 18.08; S 8.28. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.85 (с, 3H, OCH₃), 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.41 (с, 2H, SCH₂), 5.82 (с, 2H, NH₂), протоны бензольных колец – 6.97 (м, 2H), 7.20 (д, 1H, J = 8.8), 7.73 (д.д., 1H, J₁ = 8.8, J₂ = 2.3), 7.93 (д, 1H, J = 2.3), 7.96 (м, 2H).

4-Аллил-3-(4'-метокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4Н-1,2,4-триазол (3е). Выход 77%, т. пл. 90-92°C (из смеси метанол – вода, 2:1), R_f 0.42. Найдено, %: N 13.75; S 7.97. $C_{20}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 13.58; S 7.77. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.85 (с, 3H, OCH₃), 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.44 (с, 2H, SCH₂), 4.47 (д, 2H, J = 4.6, NCH₂), 4.84 (д, 1H, J = 17.2, =CH₂), 5.20 (д, 1H, J = 10.4, =CH₂), 5.86 (д.д.т., 1H, J₁ = 17.2, J₂ = 10.4, J₃ = 4.6, =CH), протоны бензольных колец – 6.99 (м, 2H), 7.20 (д, 1H, J = 8.7), 7.51 (м, 2H), 7.66 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.2), 7.85 (д, 1H, J = 2.2).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-5-(2''-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол (3ф). Выход 73%, т. пл. 166-167°C (из толуола), R_f 0.40. Найдено, %: N 12.56; S 7.38. $C_{23}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.49; S 7.15. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.33 (с, 3H, OCH₃), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 4.43 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.78 (д, 1H, J = 8.4), 6.97-7.08 (м, 3H), 7.19 (д, 1H, J = 8.7), 7.30-7.40 (м, 4H), 7.48 (д.д., 1H, J₁ = 7.5, J₂ = 1.6), 7.67 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.3), 7.82 (д, 1H, J = 2.3).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-4-фенил-5-(4''-этоксифенил)-4Н-1,2,4-триазол (3г). Выход 76%, т. пл. 139-140°C (из этанола), R_f 0.48. Найдено, %: N 12.25; S 6.81. $C_{24}H_{22}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.11; S 6.93. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.37 (т, 3H, J = 7.0, CH₃), 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.00 (к, 2H, J =

7.0, OCH₂), 4.41 (с, 2H, SCH₂), протоны бензольных колец – 6.76 (м, 2H), 7.16-7.26 (м, 4H), 7.23 (д, 1H, J = 8.7), 7.44-7.52 (м, 3H), 7.65 (д.д., 1H, J₁ = 8.7, J₂ = 2.3), 7.82 (д, 1H, J = 2.3).

3-(4-Метокси-3-нитробензил)тио-4-фенил-5-феноксиметил-4H-1,2,4-триазол (3h). Т. пл. 95-96°C (из этанола) соответствует приведенной в работе [3].

4-Бензил-3-(4'-метокси-3'-нитрофенил)тио-5-(4''-метоксифенил)-4H-1,2,4-триазол (3i). Выход 65%, т. пл. 48-50°C, R_f 0.30. Найдено, %: N 11.97; S 6.78. C₂₄H₂₂N₄O₄S. Вычислено, %: N 12.11; S 6.93. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.82 (с, 3H, OCH₃), 3.94 (с, 3H, OCH₃), 4.39 (с, 2H, SCH₂), 5.11 (с, 2H, NCH₂), протоны бензольных колец – 6.87-6.93 (м, 2H), 6.93 (м, 2H), 7.17 (д, 1H, J = 8.6), 7.22-7.29 (м, 3H), 7.42 (м, 2H), 7.62 (д.д., 1H, J₁ = 8.6, J₂ = 2.0), 7.80 (д, 1H, J = 2.0).

4-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-3-ՆԻՏՐՈԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԱՆՈՄԱԼ ՎԱՐՔԸ 4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-3-ԹԻՈԼՆԵՐԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ժ. Մ. ԲՈՒԱԿԻԱՅԱՆ, Ռ. Ա. ԹԱՄԱԶՅԱՆ,
Ա. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,

Ելնելով փորձնական տվյալներից պարզվել է, որ 4-րդ դիրքում տեղակալված 1,2,4-տրիազոլ-3-թիոլները փոխազդում են 4-հիդրօքսի-3-նիտրոբենզիլքլորիդների հետ թիոնային տաուտոմեր ձևով համապատասխան N-տեղակալված արգասիքների առաջացմամբ: Վերջիններիս կառուցվածքը ապացուցվել է ռենտգենյան, ՄՄՌ ¹H և մասս-սպեկտրների տվյալների հիմնա վրա: Հետազոտվել են ստացված 4-հիդրօքսի-3-նիտրոբենզիլ ածանցյալների հակաօքսիդանտային հատկությունները: Ցույց է տրվել, որ միացությունները ձնշում են լիպիդների պերօքսիդներով օքսիդացման ընթացքը միջինը 20-30% սահմաններում:

ON ANOMALOUS CONDUCT OF 4-HYDROXY-3-NITRO-BENZYLCHLORIDE IN THE REACTION WITH 4-SUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZOLE-3-THIOLES

M. A. IRADYAN¹, N. S. IRADYAN¹, J. M. BUNIATYAN¹, R. A. TAMAZYAN²,
A. G. AYVAZYAN² and G. A. PANOSYAN²

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA

¹ A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

² Molecular Structure Research Centre NAS RA

26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: nanraifok54@mail.ru

On the basis of experimental data the following conclusion is made: 1,2,4-triazole-3-thioles, containing substituent in the 4-position, react with 4-hydroxy-3-nitrobenzylchloride in thion tautomeric form and the proton of NH-group of heterocycle is substituted as a result. To prove this, the data of X-ray structural analysis, PMR ¹H and mass-spectrometry are used. The antioxidant properties are investigated. It is shown that the compounds inhibit the process of peroxide oxidation of lipids by 20-30%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Азарян А.С., Ирадян Н.С., Ароян А.А.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №9, с. 709.
- [2] *Шегал И.А., Постовский И.Я.* // ХГС, 1965, №1, с. 133.
- [3] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 415.
- [4] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №2, с. 246
- [5] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Григорян Р.Т.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №1, с. 105.
- [6] *Довлатян В.В., Дживанширян Т.А., Аветисян Ф.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.* // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №2, с. 242.
- [7] *Bors W., Michel C.* // Ann. N.Y. Acad. Sci., 2002, v. 957, p. 57.
- [8] *Yilmaz Y., Toledo R.T.* // J. Agric. Food. Chem., 2004, v. 52, №2, p.255.
- [9] *Olinski R., Gaskowski D., Foksinski M., Rozalski R., Roszkowski K., Jaruga P.* // Free Radic. Biol. Med., 2002, v. 33, №2, p. 192.
- [10] *Athar M.* // Indian J. Exp. Biol., 2002, v. 40, №6, p. 656.
- [11] *Young I.S., Woodside J.V.* // J. Clin. Pathol., 2001, v. 54, №3, p.176.
- [12] *Владимиров Ю.А., Арчаков А.И.* Перекисное окисление в биологических мембранах. М., Наука, 1972, с. 38.
- [13] *Catala H.* // Int. J. Biochem. Cell. Biol., 2006, v.38, №9, p. 1482.
- [14] *Sheldrick G.M.*, 1997, SHELXS 97 and SHELXL 97. University of Gottingen, Germany.
- [15] *Ароян А.А., Ирадян М.А., Ароян Р.А.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №2, с. 136.