

**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ
3-АРИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛИДИН-2,5-ДИТИОНОВ**

А. А. ГРИГОРЯН

ГОУ ВПО Российско-Армянский (Славянский) университет
Армения, 0051, Ереван, ул. О.Эмина, 123
E-mail: ani.grigoryana@yandex.ru

Поступило 18 V 2016

Из 3-арилзамещенных 1,3,4-тиадиазолидин-2,5-дитионов получен ряд соответствующих S-алкилзамещенных производных. На основе 2-((4-арил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетогидразидов синтезированы азиды, N'-(2-((4-арил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)бензогидразиды и соответствующие им 2-хлорацетогидразиды. Установлено, что взаимодействие исходных гидразидов с пентан-2,4-дионом сопровождается гетероциклизацией с образованием пиразольного цикла, а с ацетоуксусным эфиром образуются ациклические продукты конденсации – этиловые эфиры 3-(2-((4-арил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)гидразино)бутановой кислоты.

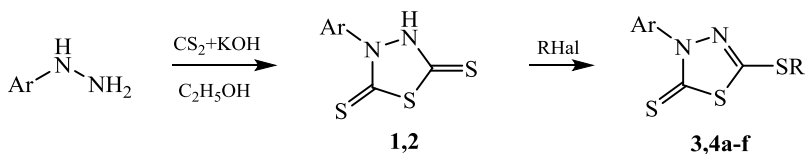
Библ. ссылок 12.

Арсенал химических средств защиты растений, синтезированных на основе 1,3,4-тиадиазола, довольно ограничен. Среди производных этого гетероцикла можно отметить фунгициды (этриадиазол, сайсентонг, тиадиазол-медь, цинк-тиазол), инсектициды ряда органофосфатов (атида-тион, литидатион, метидатион, протидатион) и гербициды ряда замещенных мочеви́н (бутиурон, этидимурон, тебутиурон, тиазафлурон, тиадиазурон) [1]. Однако в последние два десятилетия путем функционализации 1,3,4-тиадиазольного цикла удалось выявить новые производные с фунгицидной [2-5], акарицидной [6,7] и гербицидной [8,9] активностью.

Ранее нами были синтезированы 5-алкилсулфанил-1,3,4-тиадиазол-2-тиолы и изучены их некоторые превращения [10-12]. Принимая во внимание эти данные, в продолжение наших исследований в настоящей работе осуществлен целенаправленный синтез новых производных 1,3,4-

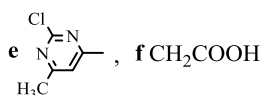
тиадиазола на основе 3-N-фенил(бензил)-1,3,4-тиадиазол-2,5-дитионов (1,2).

Синтез исходных дитионов осуществлен известным способом — взаимодействием фенил- или бензилгидразинов с сероуглеродом в присутствии едкого кали в этаноле.



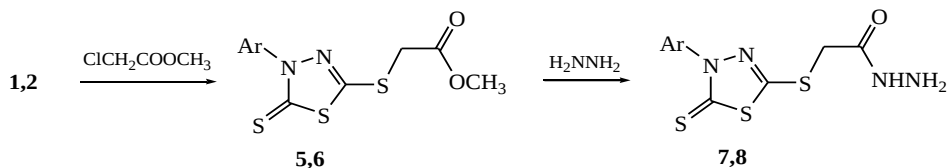
1,3 Ar = C₆H₅; **2,4** Ar = C₆H₅CH₂

R=**a**CH₃, **b** CH₂CONH₂, **c** CH₂CONHC₆H₅, **d** CH(CH₃)CONHC₆H₄-Cl-p,



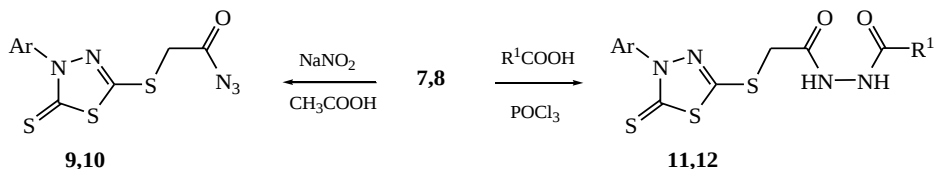
Полученные дитионы с основаниями образуют соли, которые легко алкилируются алкилгалогенидами, образуя соответствующие алкилпроизводные (3,4).

Осуществлено взаимодействие полученных дитионов с метиловым эфиром хлоруксусной кислоты в водной среде в присутствии эквимолярного количества NaOH и каталитических количеств триэтилбензил-аммоний хлорида (ТЭБАХ). Гидразинолиз полученных эфиров (5,6) осуществлен в среде изопропилового спирта эквимолярным количеством гидразингидрата (7,8).



1,5,7 Ar = C₆H₅; **2,6,8** Ar = C₆H₅CH₂

Гидразиды **7,8** взаимодействуют с NaNO₂ в присутствии CH₃COOH в водной среде, образуя соответствующие азиды (9,10).

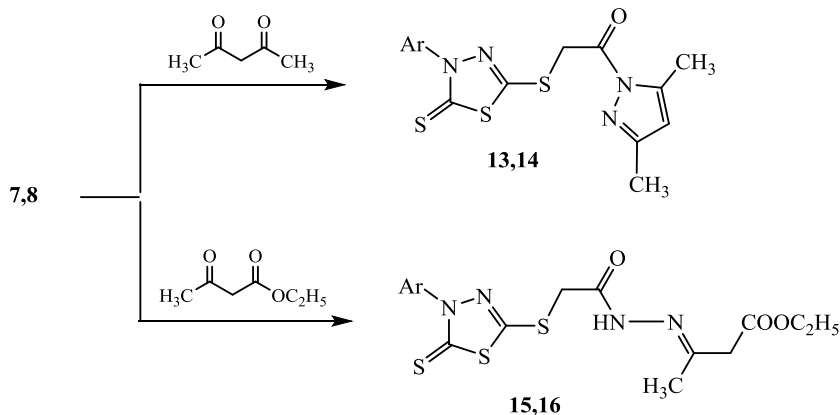


7,9,11 Ar = C₆H₅; **8,10,12** Ar = C₆H₅CH₂

Изучено взаимодействие гидразидов (7,8) с бензойной и хлоруксусной кислотами. Показано, что реакция протекает в среде POCl₃ при

комнатной температуре с образованием соответствующих ацилзамещенных производных (**11,12a,b**).

Осуществлено также взаимодействие гидразидов **7,8** с СН-кислотами — ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром. Установлено, что реакция с ацетилацетоном сопровождается гетероциклизацией с образованием соответствующих 1-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-(4-(арил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)этан-1-онов (**13,14**). С наилучшим выходом конечный продукт образуется в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии каталитических количеств ДМФА при стоянии в течение 12-14 ч при комнатной температуре.



7,13,15 Ar = C_6H_5 ; **8,14,16** Ar = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

В отличие от этого взаимодействие гидразидов **7,8** с ацетоуксусным эфиром, протекающее также в среде ледяной уксусной кислоты и в присутствии каталитических количеств ДМФА, приводит к ациклическим продуктам конденсации — этиловым эфирам 3-(2-(2-((4-арил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)гидразино)бутановой кислоты (**15,16**).

Экспериментальная часть

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР сняты на спектрометре "Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ (1:3). В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан (ТМС). Масс-спектры сняты на спектрометре "Bruker GC/MS". За ходом реакций и чистотой синтезированных соединений следили как спектральным методом, так и с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах "Silufol UV-254". В качестве элюента использовалась смесь растворителей ацетон-гексан в соотношении 2:1, проявитель — смесь 2% $\text{AgNO}_3 + 0.4\%$ бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

Синтез соединений 3a,b и 4a,b. К 0.002 моля калиевой соли 3-арил-1,3,4-тиадиазолидин-2,5-дитиона (**1,2**) в 4 мл воды при охлаждении льдом и перемешивании добавляют 0.0021 моля диметилсульфата (или хлор-ацетамида). Перемешивание продолжают при комнатной температуре 1-2 ч и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором NaOH, затем водой и высушивают на воздухе.

3-Фенил-5-(метилтио)-1,3,4-тиадиазол-2(3H)тион (3a). Выход 87%, т.пл. 94-95°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.68 (с, 3H, SCH_3); 7.40-7.78 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: N 11.45; S 40.22. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$. Вычислено, % N 11.66; S 40.02.

2-((4-Фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетамид (3b). Выход 73%, т.пл. 135-137°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.88 (с, 2H, SCH_2); 7.13 и 7.50 (уш.с, 2H, NH_2); 7.40-7.80 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: N 14.66; S 33.69. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 14.83; S 33.94.

3-Бензил-5-(метилтио)-1,3,4-тиадиазол-2(3H)тион (4a). Выход 88%, т.пл. 73-79°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.63 (с, 3H, SCH_3); 5.42 (с, 2H, CH_2); 7.26-7.42 (м, 5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.88, 53.07, 127.55, 128.01, 134.26, 155.00, 184.43. Найдено, %: N 11.16; S 37.59. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: N 11.01; S 37.81.

2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетамид (4b). Выход 93%, т.пл. 165-167°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.80 (с, 2H, SCH_3); 5.42 (с, 2H, CH_2); 7.10 и 7.48 (уш.с, 2H, NH_2); 7.26-7.43 (м, 5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.31, 53.03, 127.51, 128.05, 128.10, 134.31, 155.10, 167.13, 184.90. Найдено, %: N 14.02; S 32.11. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 14.13; S 32.34.

Синтез соединений 3,4с-е. К 0.002 моля калиевой соли соединения **1** (или **2**) в 5 мл ДМФА прибавляют 0.002 моля N-ариламида хлоруксусной(или пропионовой) кислоты или 2,4-дихлор-6-метилпиримидина. Смесь нагревают при 50-60°C в течение 7-8 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой, затем гексаном (или эфиром).

2-((4-Фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)-N-фенилацетамид (3с). Выход 77%, т.пл. 184-186 °C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.12 (с, 2H, SCH_2); 6.99-7.76 (м, 10H, $2\times\text{C}_6\text{H}_5$); 10.12 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 11.46; S 26.51. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 11.69; S 26.76.

N-(4-Хлорфенил)-2-((4-фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)пропанамид (3d). Выход 74%, т.пл. 218-220°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.69 (д, J=7.0, 3H, CHCH_3); 4.50 (к, J=7.0, 1H, CHCH_3); 7.21-7.74 (м, 10H, $2\times\text{C}_6\text{H}_5$); 10.23 (с, 1H, NH). Найдено, %: Cl 8.51; N 10.03; S 23.27. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{OS}_3$. Вычислено, %: Cl 8.69; N 10.30; S 23.58.

5-((2-Хлор-6-метилпиримидин-4-ил)тио)-3-фенил-1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион (3е). Выход 85%, т.пл. 160-162°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.52 (с, 3H, CH_3); 7.62 (с, 1H, CH -пирим.); 7.43-7.79 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: Cl

10.17; N 15.61; S 27.02. $C_{13}H_{19}ClN_4S_3$. Вычислено, %: Cl 10.05; N 15.88; S 27.26.

2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)-N-фенил-ацетамид (4с). Выход 75%, т.пл. 104-105°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.15 (с, 2H, SCH₂); 5.45 (с, 2H, CH₂); 6.97-7.75 (м, 10H, 2×C₆H₅); 10.20 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 11.02; S 25.96. $C_{17}H_{15}N_3OS_3$. Вычислено, %: N 11.25; S 25.75.

2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)-N-(4-хлорфенил)пропанамид (4d). Выход 92%, т.пл. 175-177°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.62 (д, J=6.9, 3H, CHCH₃); 4.38 (к, J=6.9, 1H, CHCH₃); 5.43 (с, 2H, CH₂); 7.21-7.60 (м, 9H, C₆H₄ и C₆H₅); 10.22 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.09, 47.01, 53.09, 120.49, 127.95, 127.99, 128.02, 134.20, 137.07, 152.99, 167.50, 185.37. Найдено, %: Cl 8.22; N 9.70; S 22.95. $C_{18}H_{16}ClN_3OS_3$. Вычислено, %: Cl 8.40; N 9.96; S 22.79.

3-Бензил-5-((2-хлор-6-метилпиримидин-4-ил)тио)-1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион (4е). Выход 74%, т.пл. 91-92°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.50 (с, 3H, CH₃); 5.44 (с, 2H, CH₂); 7.62 (с, 1H, CH-пирим.); 7.43-7.79 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: Cl 9.40; N 15.02; S 26.50. $C_{14}H_{11}ClN_4S_3$. Вычислено, %: Cl 9.66; N 15.27; S 26.21.

Синтез соединений 3f,4f. К 0.002 моля калиевой соли соединений **1** (или **2**) в 5 мл этилового спирта прибавляют 0.2 г (0.002 моля) монохлоруксусной кислоты и смесь кипятят 4 ч, охлаждают, прибавляют холодной воды и полученный кристаллический продукт отфильтровывают.

2-((4-Фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)уксусная кислота (3f). Выход 71%, т.пл. 250-252°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.90 (с, 2H, SCH₃); 5.35 (ш.с. OH и H₂O-растворитель); 7.39-7.80 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: N 9.99; S 33.59. $C_{10}H_8N_2O_2S_3$. Вычислено, %: N 9.85; S 33.82.

2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)уксусная кислота (4f). Выход 93%, т.пл. 112-114°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.91 (с, 2H, SCH₂); 5.41 (с, 2H, CH₂); 7.26-7.42 (м, 5H, C₆H₅). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.78, 53.09, 127.55, 128.06, 128.14, 134.19, 154.32, 167.95, 184.76. Найдено, %: N 9.14; S 32.42. $C_{11}H_{10}N_2O_2S_3$. Вычислено, %: N 9.39; S 32.23.

Синтез соединений 5,6. Растворяют 0.002 моля калиевой соли соединений **1** (или **2**) в 2-3 мл воды, прибавляют 0.0002 моля ТЕБАХ и 0.4 г (0.0021 моля) NaI×2H₂O. Смесь охлаждают ледяной водой и по каплям прибавляют 0.24 г (0.022 моля) метилового эфира монохлоруксусной кислоты. Перемешивают при комнатной температуре 1-2 ч и оставляют на ночь. К смеси прибавляют 3-4 мл холодной воды и отфильтровывают

Метил-2-((4-фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетат (5). Выход 86 %. т.пл. 82-84°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.74 (с, 3H, OCH₃); 4.06 (с, 2H, SCH₂); 7.40-7.76 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: N 9.15; S 32.02. $C_{11}H_{10}N_2O_2S_3$. Вычислено, %: N 9.39; S 32.23.

Метил-2-((4-бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетат (6). Выход 80%, т.пл. 60-62°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.64 (с, 3H, OCH_3); 3.98 (с, 2H, SCH_2); 5.40 (с, 2H, NCH_2); 7.25-7.39 (м, 5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 33.96, 52.10, 53.11, 127.65, 128.11, 128.18, 134.28, 153.78, 167.02, 184.93. Найдено, %: N 8.70; S 30.88. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: N 8.97; S 30.79.

Синтез соединений 7,8. К смеси 0.005 моля соединения 5 (или 6) в 7-8 мл изопропанола при охлаждении льдом прибавляют 0.5 мл (0.007 моля) 70% гидразингидрата, перемешивают при комнатной температуре 1-2 ч и оставляют на ночь. Затем к смеси прибавляют 7-8 мл холодной воды и продукт реакции отфильтровывают.

2-((4-Фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетогидразид (7). Выход 90%, т.пл. 138-140°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.76 (с, 2H, SCH_2); 4.17 (уш.с, 2H, NH_2); 7.39-7.77 (м, 5H, C_6H_5); 9.38 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: N 18.51; S 32.02. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 18.78; S 32.23.

2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетогидразид (8). Выход 92%, т.пл. 142-144°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.75 (с, 2H, SCH_2); 4.08 (уш.с, 2H, NH_2); 5.42 (с, 2H, NCH_2); 7.26-7.43 (м, 5H, C_6H_5); 9.78 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.40, 53.03, 127.54, 128.07, 128.13, 134.33, 154.70, 165.15, 185.05. Найдено, %: N 17.93; S 30.79. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 17.93; S 30.79.

Синтез соединений 9,10. К смеси 0.002 моля гидразида 7 (или 8) и 0.4 г (0.0056 моля) NaNO_2 в 3-4 мл воды при охлаждении льдом прикапывают 0.35 г (0.0056 моля) ледяной уксусной кислоты и смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой.

2-((4-Фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетилазид (9). Выход 93%, т.пл. 69-70°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.13 (с, 2H, SCH_2); 7.40-7.77 (м, 5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.14, 124.82, 128.12, 128.21, 137.85, 153.47, 173.80, 184.87. Найдено, %: N 22.80; S 31.22. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 22.64; S 31.09.

2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетилазид (10). Выход 85%, т.пл. 79-80°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.06 (с, 2H, SCH_2); 5.40 (с, 2H, NCH_2); 7.26-7.41 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: N 21.49; S 29.42. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 21.66; S 29.74.

Синтез соединений 11,12a,b. Смесь 0.002 моля гидразида 7 (или 8) и 0.2 г (0.0024 моля) бензойной или 0.25 г (0.0025 моля) хлоруксусной кислоты в 1 мл POCl_3 оставляют при комнатной температуре 25-30 ч. К смеси при охлаждении льдом прибавляют 3-4 мл холодной воды и нейтрализуют концентрированным раствором NaOH . Продукт отфильтровывают, промывают разбавленным раствором HCl , затем водой и высушивают на воздухе.

N'-(2-((4-Фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)бензогидразид (11a). Выход 75%, т.пл. 145-147°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.05 (с, 2H, SCH_2); 7.39-7.98 (м, 10H, $2\times\text{C}_6\text{H}_5$); 10.38 и 10.48 (сс, 2H, NHNH). Найдено, %: N 13.69; S 23.71. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: N 13.92; S 23.90.

2-Хлор-N'-(2-((4-фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)ацетогидразид (11b). Выход 70%, т.пл. 197-199°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.99 (с, 2H, CH_2Cl); 4.05 (с, 2H, SCH_2); 7.39-7.82 (м, 5H, C_6H_5); 10.64 (с, 2H, NHNH). Найдено, %: Cl 9.22; N 14.74; S 25.85. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: Cl 9.46; N 14.95; S 25.66.

N'-(2-((4-Бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)бензогидразид (12a). Выход 85%, т.пл. 155-157°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.09 (с, 2H, SCH_2); 5.41 (с, 2H, NCH_2); 7.40-7.99 (м, 10H, $2\times\text{C}_6\text{H}_5$); 10.31 и 10.58 (сс, 2H, NHNH). M^+ 416. Найдено, %: N 13.60; S 22.77. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: N 13.45; S 23.09.

2-Хлор-N'-(2-((4-бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,5-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)ацетогидразид (12b). Выход 72%, т.пл. 210-212°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.93 (с, 2H, CH_2Cl); 4.04 (с, 2H, SCH_2); 5.43 (с, 2H, NCH_2); 7.26-7.41 (м, 5H, C_6H_5); 10.38 и 10.63 (с.с, по 1H, NHNH). Найдено, %: N 14.22; S 24.51. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: N 14.41; S 24.73.

Синтез соединений 13,14. Смесь 0.002 моля гидразида **7a,б** и 0,6 мл ацетилацетона в 1 мл ледяной уксусной кислоты перемешивают 1-2 ч и оставляют на ночь. Затем прибавляют 3-4 мл холодной воды и образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором HCl , затем водой.

1-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-2-(4-(фенил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)этан-1-он (13). Выход 75%, т.пл. 104-106°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.21 и 2.53 (с.с, по 3H, $2\times\text{CH}_3$); 4.78 (с, 2H, SCH_2); 6.04 (с, 1H, CH); 7.40-7.78 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, % N 15.46; S 26.53. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}_3$. Вычислено, % N 15.46; S 26.53.

1-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-2-(4-(бензил-5-тиоксо-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)этан-1-он (14). Выход 80%, т.пл. 114-116°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.23 и 2.48 (с.с, по 3H, $2\times\text{CH}_3$); 4.73 (с, 2H, SCH_2); 5.35 (с, 2H, NCH_2); 6.08 (с, 1H, CH); 7.25-7.37 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: N 14.88; S 25.55. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_3$. Вычислено, %: N 14.88; S 25.55.

Синтез соединений 15,16. К смеси 0.002 моля гидразида (**7a,б**) и 1 мл ацетоуксусного эфира в 0.6 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют 2-3 капли диметилформамида и смесь перемешивают 1-2 ч при комнатной температуре, затем оставляют на ночь. К смеси прибавляют 5-6 мл холодной воды и полученный кристаллический продукт отфильтровывают, промывают разбавленным раствором HCl , затем водой и высушивают на воздухе.

Этил-2-(2-(2-((4-фенил-5-тиоксо-1,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)гидразоно)бутанат (15). Выход 80%, т.пл 153-155°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., G : 1.25 (т, $J=7.0$, 3H, OCH_2CH_3); 1.92 (с, 3H, CH_3); 3.23 (с, 2H, $\text{C}=\text{CCH}_3$); 4.10 (к, 4.30 (с, 2H, SCH_2); $J=7.0$, 3H, OCH_2CH_3); 7.40-7.77 (м, 5H, C_6H_5); 10.20 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 13.79; S 23.64. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, %: N 13.65; S 23.43.

Этил-2-(2(2-((4-бензил-5-тиоксо-1,5-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)ацетил)гидразоно)бутанат (16). Выход 90%, т.пл. 112-113°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., G : 1.23 (т, $J=7.0$, 3H, OCH_2CH_3); 1.91 (с, 3H, CH_3); 3.20 (с, 2H, $\text{C}=\text{CCH}_3$); 4.10 (к, 4.30 (с, 2H, SCH_2); $J=7.0$, 3H, OCH_2CH_3); 5.39 (с, 2H, NCH_2); 7.40-7.77 (м, 5H, C_6H_5); 10.20 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 13.48; S 22.87. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: N 13.20; S 22.65.

3-ԱՐԻԼ-1,3,4-ԹԻԱԴԻԱԶՈԼԻՆ-2,5-ԴԻԹԻՈՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

3-Արիլտիոպրավատ 1,3,4-թիադիազոլին-2,5-դիթիոններից ստացվել է համապատասխան արիլտիոպրավատ ածանցյալների շարք: 2-((4-Արիլ-5-թիոքսո-4,5-դիհիդրո-1,3,4-թիադիազոլ-2-իլ)թիո)ացետոհիդրազիդների հիմքի վրա սինթեզվել են ազիդները, N'-(2-((4-արիլ-5-թիոքսո-4,5-դիհիդրո-1,3,4-թիադիազոլ-2-իլ)թիո)ացետիլ)բենզոհիդրազիդները և դրանց համապատասխան 2-քլորացետոհիդրազիդները: Հաստատվել է, որ ելային հիդրազիդների և պենտան-2,4-դիոնի փոխազդեցությունը ընթանում է հետերոցիկլման ուղիով, որի արդյունքում գոյանում է պիրազոլային օղակ: Հակառակ դրան նույն հիդրազիդների ռեակցիան ացետոքսիացետիլի հետ հանգեցնում է կոնդենսման ացիկլիկ վերջանյութերի՝ 3-(2-(2-((4-արիլ-5-թիոքսո-4,5-դիհիդրո-1,3,4-թիադիազոլ-2-իլ)թիո)ացետիլ)հիդրազոնո)բուտանալիթիլ էթիլ էսթերների առաջացմանը:

SYNTHESIS OF 3-ARYL-1,3,4-THIADIAZOLIDINE-2,5-DITHIONES DERIVATIVES

A. A. GRIGORYAN

Armenian-Russian (Slavonic) University
123, H.Emin Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: ani.grigoryana@yandex.ru

From 3-aryl-1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithiones a series of corresponding S-alkylsubstituted derivatives were obtained. On the basis of 2-((4-aryl-5-thioxo-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio)acetohydrazides the azides, N'-(2-((4-aryl-5-thioxo-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio)acetyl)benzohydrazides and the corresponding 2-chloroacetohydrazides were synthesized. It was found that at interaction of initial hydrazides with pentane-2,4-dione the heterocyclization occurred, which led to the pyrazole ring formation. At the same time its reaction with acetoacetic ester afforded acyclic condensation products – ethyl 3-(2-(2-((4-aryl-5-thioxo-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio)acetyl)hydrazono)butanoates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] http://www.alanwood.net/pesticides/class_pesticides.html
- [2] *Chen H., Li Zh., Han Y.* // J. Agric. Food Chem., 2000, v.48, №11, p. 5312.
- [3] *Xia-Juan Zou, Lu-Hua Lai, Gui-Yu Jin, Zu-Xing Zhang* // J. Agric. Food Chem., 2002, v. 50, №13, p. 3757.
- [4] *Ram Lakhan, Ram Lakhan Singh* // J. Agric. Food Chem., 1991, v. 39, №3, p. 580.
- [5] *Niewladowy A., Matysiak J.* // Pest. Sci., 2010, v. 1, №4, p. 5.
- [6] *Shiga Y., Okada I.* // J. Pestic. Sci., 2003, v. 28, p. 58.
- [7] *Shiga Y., Okada I., Fukuchi T.* // J. Pestic. Sci., 2003, v. 28, p. 310.
- [8] *Wang T., Miao W., Wu Sh., Bing G., Zhang X., Qin Z., Yu H., Qin X.* // Chin. J. Chem., 2011, v. 29, №5, p. 959.
- [9] *Xiang-Hai Song, Ning Ma, Jian-Guo Wang, Yong-Hong Li, Su-Hua Wang, Zheng-Ming Li* // J. Heterocycl. Chem., 2013, v. 50, №S1, p. E67-E72.
- [10] *Довлатян В.В., Дживанишцрян Т.Л., Аветисян Ф.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.* // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №2, с. 242
- [11] *Григорян А.А.* // Вестник РАУ, сер. физ-мат. и естеств. наук, 2014, №2, с. 46
- [12] *Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Grigoryan A.A., Yengoyan A.P.* // J.Chem., Biol. Phys. Sci., 2016, v. 6, №2, p. 434.