

**7-Метил-5-оксо-1-фенил-5Н-1,3,4-триазоло[1,5-*a*]пиридин-8-карбонитрил (4).** Выход 46%. Т. пл. 233 °С (из этанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2210 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.318 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.040 (1H, с, 6-H); 7.626 (3H, д, 3'-, 4'-, 5'- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.676 (2H, д, 2'-, 6'- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 9.065 (1H, с, 2-H). Найдено, %: N 22.16.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: N 22.39.

**2-Метил-4-оксо-4Н-хинолизин-1-карбонитрил (5).** Выход 67%. Т. пл. 224 °С (из ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2205 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1685 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.491 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.371 (1H, с, 3-H); 7.374 (1H, т, 8-H); 7.913 (2H, иск. т, 7- и 9-H); 9.079 (1H, д, 6-H). Найдено, %: N 15.46.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: N 15.21.

**3-Метил-1-оксо-1Н-бензо[*c*]хинолизин-4-карбонитрил (6).** Выход 40%. Т. пл. 224 °С (из ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2200 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1665 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.384 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.550 (1H, с, 2-H); 7.625 (2H, м, 8- и 5-H); 7.689 (1H, т, 9-H); 7.919 (1H, д, 7-H); 8.015 (1H, д); 9.626 (1H, д, 10-H). Найдено, %: N 11.83.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: N 11.96.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Shafer, K. Gewald, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 684 (1974).
2. S. M. Rida, F. S. G. Soliman, El-S. A. M. Badawey, T. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1725 (1988).

Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина

Поступило в редакцию 11.07.2002

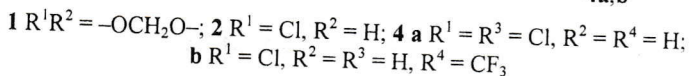
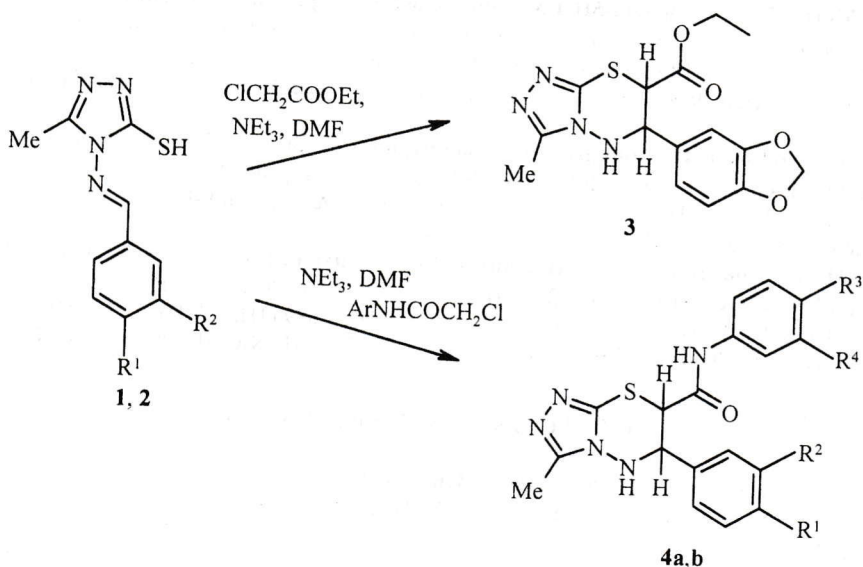
ХГС. – 2003. – № 4. – С. 629

## НОВЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 6-АРИЛ-3-МЕТИЛ-6,7-ДИГИДРО-5Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛО- [3,4-*b*][1,3,4]ТИАДИАЗИН-7-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Ключевые слова:** 6-арил-3-метил-7-(4-*R*-бензоил)-6,7-дигидро-5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазины, асимметрические атомы углерода,  $\alpha$ -хлорацетанилид, этилхлорацетат.

Соединения с 7Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазиновым ядром проявляют антибактериальную, фунгицидную и противовоспалительную активности [1, 2], поэтому исследование новых модификаций этой системы вызывает повышенный интерес.

Однако синтез аналогов, гидрированных по тиадиазиновому циклу, описан лишь в нескольких работах. Получение 3-алкил-6-арил-7-(4-*R*-бензоил)-6,7-дигидро-5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазинов осуществляется либо восстановлением 7Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазинового ядра [3, 5], либо алкилированием 5-*R*-4-(1-арилметилиденамино)-4Н-1,2,4-триазол-3-тионов фенацилбромидами или эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии двойного избытка триэтиламина [4, 5]. При получении данной системы последним методом возможно образование одного или двух диастереоизомеров из-за наличия двух асимметрических атомов углерода [4, 5].



Нами было установлено, что при алкилировании оснований Шиффа 1 этилхлорацетатом или замещенными α-хлорацетанилидами происходит образование лишь одного изомера, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H удвоения сигналов. Судя по предполагаемому механизму циклизации [5], в полученных соединениях радикалы при C(6) и C(7) имеют *транс*-расположение.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

**Этил-6-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-3-метил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]-тиадиазин-7-карбоксилат (3).** Раствор 2.6 г (10 ммоль) соединения 1, 1.23 г (10 ммоль) этил-α-хлорацетата и 2 мл триэтиламина в 10 мл ДМФА кипятят 5 мин с обратным холодильником и охлаждают. Реакционную смесь выливают в 100 мл воды, закристаллизовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 2.54 г (73%). Т. пл. 176–177 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, ТМС), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.09 (3H, т, *J* = 6.9, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.07 (2H, к, *J* = 6.9, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.66 (1H, д, *J* = 6.9, SCH); 4.69 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 7.2, *J*<sub>2</sub> = 6.9, NHCH); 6.01 (2H, с, OCH<sub>2</sub>O); 6.88–7.02 (3H, м, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 6.93 (1H, д, *J* = 7.2, NHCH). Найдено, %: N 16.3. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: N 16.1.

**3-Метил-6-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазин-7-карбокс(4-хлоранилид) (4a)** получают аналогично соединению 3 из эквимольных (по 10 ммоль) количеств соединения 2 и 4-хлор-α-хлорацетанилида. Выход 2.98 г (71%). Т. пл. 220 °С (из смеси этанол-ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, ТМС), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.57 (1H, д, *J* = 3.9, SCH); 4.79 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 5.7, *J*<sub>2</sub> = 3.9, NHCH); 6.96 (1H, д, *J* = 5.7, NHCH); 7.23–7.54 (8H, м, Ar); 10.28 (1H, с, NH). Найдено, %: N 16.4. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>OS. Вычислено, %: N 16.7.

**3-Метил-6-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазин-7-карбокс(3-трифторметиланилид) (4b)** получают аналогично соединению 3 из эквимольных (по 10 ммоль) количеств соединения 2 и 3-трифторметил-α-хлорацетанилида. Выход 2.86 г (63%). Т. пл. 182–183 °С (из смеси этанол-ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, ТМС), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.59 (1H, д, *J* = 4.2, SCH); 4.82 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 5.7, *J*<sub>2</sub> = 4.2, NHCH); 6.97 (1H, д, *J* = 5.7, NHCH); 7.32–7.96 (8H, м, Ar); 10.48 (1H, с, NH). Найдено, %: N 15.2. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>5</sub>OS. Вычислено, %: N 15.4.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, An Rong, US Pat. 5498720; *Chem. Abstr.*, **125**, 10824 (1996).
2. M. S. Chande, B. M. Karnik., *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **1**, No. 3, 117 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 151731 (1992).
3. T. George, R. Tahilramani, D. A. Dabholkar, *Indian J. Chem.*, **7**, 959 (1969).
4. P. Molina, M. Akajarin, M. J. Perez de la Vega, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1853 (1987).
5. Y. A. Ibrahim, Ahmed H. M. Elwahy, Ayman E. M. Fiky, *Heteroat. Chem.*, **5**, 321 (1994).

**В. А. Янченко, В. В. Малышев, А. М. Демченко,  
М. О. Лозинский<sup>а</sup>**

Черниговский государственный педагогический  
университет им. Т. Г. Шевченко,  
Чернигов 14038, Украина  
e-mail: demch@cn.rel.com

Поступило в редакцию 09.07.2002  
После доработки 26.11.2002

<sup>а</sup>Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094

ХГС. – 2003. – № 4. – С. 631

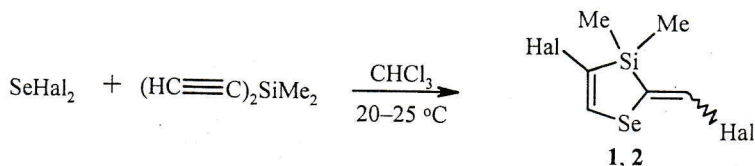
### СИНТЕЗ

#### 3,6-ДИГАЛОГЕН-4,4-ДИМЕТИЛ-1,4-СЕЛЕНАСИЛАФУЛЬВЕНОВ

**Ключевые слова:** 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвены, дигалогениды селена, диметилдиэтинилсилан.

Известно присоединение к ацетиленам тетрагалогенидов селена и  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  [1–3]. Реакция электрофильного присоединения органических селененилгалогенидов к ацетиленам является основным методом синтеза 2-галогенвинилселенидов [4–6]. Сведения о присоединении к ацетиленам дигалогенидов селена в литературе отсутствуют.

Нами установлено, что дихлорид и дибромид селена, генерированные *in situ* из элементарного селена и галогенирующих агентов (хлористый сульфурил, бром), могут быть использованы в синтезе новых классов гетероциклических соединений. Присоединение дихлорида и дибромид селена к диметилдиэтинилсилану приводит к ранее неизвестным гетероциклическим системам, 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвенам **1**, **2** с выходом 70–72%.



1 Hal = Cl, 2 Hal = Br

Реакция протекает в хлороформе при комнатной температуре в течение 3–4 ч. Строение продуктов **1** и **2** (смесь *Z*- и *E*-изомеров) доказано с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  и подтверждено данными