



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41812 (13) U
(51) МПК (2009)
C07B 33/00
C07D 517/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 1,1'-ДИБРОМО-5-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО-[4,3-с] БЕНЗО[е]ТЕЛУРОТІАЗИНІВ

1

(21) u200815204

(22) 29.12.2008

(24) 10.06.2009

(46) 10.06.2009, Бюл. № 11, 2009 р.

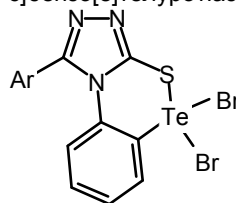
(72) СЛИВКА МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ, РУСИН
ІВАН ФЕДОРОВИЧ, ЛЕНДЄЛ ВАСИЛЬ ГЕОРГІЙО-
ВИЧ

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ"

(57) 1. Спосіб одержання бензотелуровмісних кон-
денсованих гетероциклічних систем, який включає
електрофілну дію телур (IV) броміду на тіпохідні
гетероциклів, який **відрізняється** тим, що спочат-
ку проводять електрофілну атаку атомом телуру
орто-положення фенілтіоуреїдного фрагмента, а
далі відбувається втрутінномолекулярна елект-
рофілна атака відносно позитивно зарядженим
атомом Телуру екзоциклічного атома Сульфору
модельного гетероциклу, при цьому одержують, як

2

приклад, похідні 1,1'-дибромо-1,2,4-триазоло[4,3-
с]бензо[е]телуротіазину, загальної формули:



Ar=C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄.

2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** також
тим, що як модельний гетероцикл використовують
π-електронодонорні гетероциклічні системи, а са-
ме похідні 4-феніл-1,2,4-триазол-3-тіону, а як роз-
чинник використано льодяну кислоту оцтову, при
цьому температурний режим 20-25 °С, час реакції
1 година, а час кристалізації похідних 1,1'-
дибромо-1,2,4-триазоло[4,3-
с]бензо[е]телуротіазину від 24 до 72 годин.

Корисна модель відноситься до органічної хі-
мії, а саме до способів одержання бензотелуров-
місних конденсованих гетероциклічних систем.

Відомі два підходи при синтезі телуровмісних
конденсованих гетероциклічних систем. Найбільш
поширеним є метод електрофільного заміщення в
ароматичному ядрі при дії тетрагалогенідів телуру
на ароматичні системи з наступним дегалогену-
ванням утворених проміжних адуктів [1]. Цей при-
йом успішно використовується при синтезі телу-
рофенів та арітелургалогенідів. Окрім цього,
описаний метод характеризується, як правило,
багатостадійністю, що призводить до ускладнення
експерименту.

Використовується також метод одержання те-
луровмісних гетероциклів шляхом введення еле-
ментарного телуру [2]. Цей спосіб характеризуєть-
ся використанням як правило жорстких умов і
використовується для одержання телурофенів.

Найбільш близьким за технічною сутністю до
заявляемого є спосіб електрофільної гетероциклі-
зації, який включає в себе електрофілну дію те-

лур (IV) броміду на тіпохідні гетероциклів, яка
передбачає електрофільне приєднання по крат-
ному зв'язку з наступною внутрішньомолекуляр-
ною атакою нуклеофільного центру, як правило
гетероатому [3]. Цей прийом характеризується
універсальністю щодо природи гетероциклу, і є
прийнятний лише для процесів, які включають
стадію приєднання електрофільного реагенту до
кратного зв'язку, тобто непридатний для утворен-
ня бензотелуровмісних гетероциклів.

Недоліком цього способу є виключення мож-
ливості участі в процесі ароматичних фрагментів,
для яких нехарактерні реакції приєднання при зви-
чайних умовах.

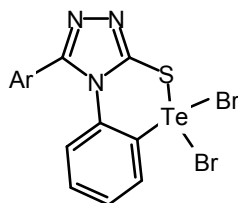
Завданням корисної моделі є розробка спосо-
бу одержання бензотелуровмісних конденсованих
гетероциклічних систем, який характеризується
простотою експерименту, доступністю реагентів та
високими виходами, так як відомі методи створен-
ня телуровмісних конденсованих гетероциклічних
систем є неприйнятними для їх синтезу.

(13) U

(11) 41812

(19) UA

Поставлене завдання досягається таким чином, що в способі одержання бензотелуровмісних конденсованих гетероциклічних систем, який включає електрофільну дію телур (IV) броміду на тіопохідні гетероциклів, який відрізняється тим, що спочатку проводять електрофільну атаку атомом телуру ортоположення фенілтіоуреїдного фрагменту, а далі відбувається втутрішньомолекулярна електрофільна атака відносно позитивно зарядженим атомом Телуру екзоциклічного атому Сульфору модельного гетероциклу, при цьому одержують, як приклад похідні 1,1'-дибromo-1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазину, загальної формули:



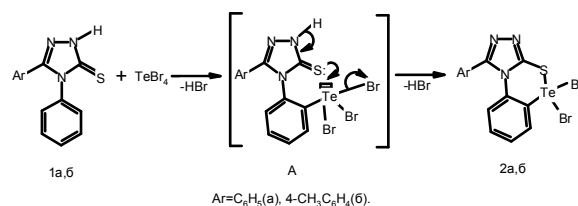
Ar=C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄.

Поставлене завдання досягається також тим, що як модельний гетероцикл використовують п-електрондонорні гетероциклічні системи, а саме, похідні 4-феніл-1,2,4-триазол-3-тіону, а як розчинник використано льодяну кислоту оцтову, при цьому температурний режим 20-25°C, час реакції 1 година, а час кристалізації похідних 1,1'-дибromo-1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазину від 24 до 72 годин.

Модельні об'єкти - 4-феніл-5-аріл-1,2,4-триазол-3-тіони 1a,b можна отримати майже з кількісними виходами методом, описаним в роботі [4]. Суть розробленого способу одержання бензотелуровмісних конденсованих гетероциклічних систем полягає в тому, що на першій стадії відбувається електрофільна атака телур (IV) броміду орто-Карбону 4-фенільного замісника фенілтіоуреїдного фрагменту 1,2,4-триазол-3-тіонів 1a,b, що призводить до утворення аддукту А, який зазнає внутрішньомолекулярної циклізації за рахунок електрофільної атаки відносно позитивно зарядженим атомом Телуру екзоциклічного атому Сульфору. Склад синтезованих бензотелуровмісних конденсованих гетероциклічних систем 2a, б підтверджено даними елементного аналізу; індивідуальність методом тонкошарової хроматографії (ТШХ); будову доведено методом спектроскопії протонного магнітного резонансу (ПМР) високого розрешення (300 МГц) та хімічними перетвореннями (зокрема, обробка 1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазинів 2a,b ацетоном чи 10 %-ним водним розчином натрій сульфідіду призводить до дебромовування (аддукт В) з наступною екструзією телуру і утворенням бензотіазолотриазолів 3a,b, фізико-хімічні характеристики яких ідентичні описаним [4]).

Приклад.

Схема одержання похідних 1,1'-дибromo-1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазину 2

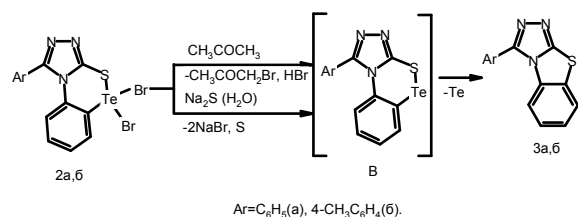


1,1'-Дибromo-5-аріл-1,2,4-триазоло [4,3-с]бензо[е]телуротіазини 2. До розчинів триазолів 1a,b (0.003 моль) в 120 мл льодяної кислоти оцтової при постійному перемішуванні додають по краплям розчин 0.003 моль телур (IV) оксиду в 0.012 моль кислоти гідрогенобромідної, доведений до об'єму 20 мл льодяною оцтовою кислотою або розчин 0.003 моль телур (IV) броміду в 50 мл льодяної кислоти оцтової. Суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 1 год. Сполуки 2a,b кристалізуються з реакційного середовища протягом 24-72 годин; осад що випав, відфільтровують, промивають оцтовою кислотою.

1,1'-Дибromo-5-феніл-1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазин (2a). кристали жовтого кольору. Вихід 63.3 %, T_{топл.} 205 °C (з розкл.). Спектр ПМР в ДМСО-D₆ (δ, м. д., J, Гц): 7.18-7.36, 7.46-7.59 2 м (9 H, C₆H₅, C₆H₄). Знайдено, %: C 31.79; H 1.77; Br 29.11; N 7.89. C₁₄H₉Br₂N₃STe. Вирахувано: C 31.21; H 1.68; Br 29.66; N 7.80. R_f 0.75 (етанол: хлороформ = 2:1).

1,1'-Дибromo-5-(4-метилфеніл)-1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазин (2b). Вихід 60.0 %, T_{топл.} 185 °C (з розкл.). Спектр ПМР в ДМСО-D₆ (δ, м.д., J, Гц): 2.32 с (3H, CH₃); 7.11-7.39, 7.48-7.62 2м (8H, 4-CH₃C₆H₄, C₆H₄). Знайдено, %: C 32.88; H 2.07; Br 28.67; N 7.66. C₁₅H₁₁Br₂N₃STe. Вирахувано, %: C 32.59; H 2.01; Br 28.91; N 7.60. R_f 0.67 (етанол: хлороформ = 1:1).

Схема хімічних перетворень на основі похідних 1,1'-дибromo-1,2,4-триазоло[4,3-с]бензо[е]телуротіазину 2



Сполуки 2a,b (0.001 моль) в 30 мл ацетону (чи в 30 мл 10%-ного водного розчину натрій сульфідіду) перемішують протягом однієї години; розчинник упарюють; із сухого залишку екстрагують трьома порціями по 10 мл гарячого етанолу бензотіазолотриазоли 3a,b, які потім виділяють із об'єднаного екстракту шляхом видалення розчинника. Фізико-хімічні характеристики бензотіазолотриазолів 3a,b ідентичні описаним [4].

Таким чином, було розроблено спосіб взаємодії телур (IV) броміду із гетероциклами, які містять фенілтіоуреїдний фрагмент, що забезпечило замикання бензотелуротіазинового циклу з утворенням трициклічної ангулярної бензотелуровмісної

конденсованої гетероциклічної системи при звичайних умовах без використання важкодоступних реагентів та складного апаратурного оформлення.

Використання запропонованого способу електрофільної дії телур (IV) броміду на похідні гетероциклів, що містять фенілтіоуреїдний фрагмент, забезпечує селективність утворення бензотелуровмісних конденсованих гетероциклічних систем, для синтезу яких відомі методи створення телуровмісних гетероциклів є неприйнятними. Спосіб може бути використаний для електронодонорних гетероциклічних систем.

Спосіб може бути використаний у науково-дослідних хімічних та хіміко-фармацевтичних лабораторіях.

Джерела інформації:

1. В.А. Потапов, С.В. Амосова. Новые способы получения селен- и теллуторганических соедине-

ний из элементарных халькогенов. //Журнал органической химии. - 2003. - Т. 39. Вып. 10. - С.1449-1455.

2. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллуторганических соединений. - Издательство Ростовского университета. - 1983. - 328с.

3. Хрипак С.М., Русин І.Ф., Сливка М.В., Лендел В.Г. Взаємодія телуровмісних тієно[3,2-е][1,3]тіазоло[3,2-а]піримідин-11-їй галогенідів з О-нуклеофілами. //Укр.Хім.Журн. - 2007. - т.73, №3. – С.39-43. – Найближчий аналог.

4. С.М. Хрипак, В.И. Станинец, М.В. Сливка, Ю.Л. Зборовский. Окислительная гетероциклизация натриевых солей 3-меркапто-4-фенил-3Н-1,2,4-триазолов. //Укр. Хім. Журн. - 2001. - т. 67, №4. - С.110-113.