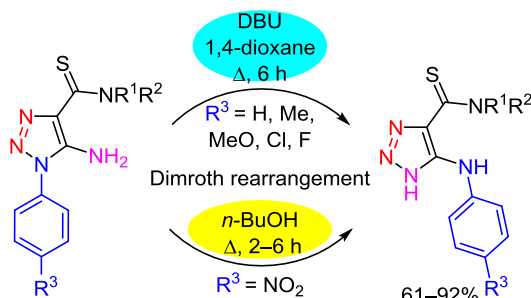


Пере­груп­пиров­ка Дим­рота 5-амино-1-арил-1,2,3-триазол-4-карботиоамидов

Владимир Г. Илькин¹, Лидия Н. Дианова¹, Василий А. Бакулев¹,
Вера С. Берсенева¹, Дмитрий А. Савельев¹, Татьяна В. Березкина^{1*}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: tetber@mail.ru

Поступило 11.04.2020
Принято 29.04.2020



Исследована перегруппировка 5-амино-1-арил-1,2,3-триазол-4-карботиоамидов, осуществлена оптимизация процесса с варьированием растворителя, температуры и типа основания, найдены оптимальные условия проведения реакции и синтезированы новые 1-незамещенные 5-ариламино-1,2,3-триазол-4-карботиоамиды. Показано, что 1-арил-1,2,3-триазолы, содержащие в *para*-положении нитрогруппу, перегруппировываются при кипячении в *n*-бутаноле в отсутствие основания. Для перегруппировки соединений, содержащих в арильном фрагменте атомы галогена, водорода, метильную или метоксигруппу, требуется использование основания. Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: азиды, тиоамиды, 1,2,3-триазолы, перегруппировка Димрота.

Способность 1,2,3-триазолов претерпевать различные трансформации и перегруппировки цикла всегда привлекала многочисленных исследователей.¹ Среди производных 1,2,3-триазола многие соединения проявляют разнообразную биологическую активность, стимулируя интерес к синтезу новых производных этого гетероцикла. 1,2,3-Триазольный цикл создает структурную основу для проявления производными триазола антибактериальной, противовоспалительной, нейролептической, противовирусной и пестицидной активности.² С другой стороны, тиоамиды представляют интерес как уникальные реагенты,³ используемые в органическом синтезе и обладающие противораковой активностью.⁴ Мы предполагаем, что комбинация фрагмента NH⁵ и тиоамидной группы в молекуле 1,2,3-триазола может привести к проявлению новых химических свойств, к использованию таких 1,2,3-триазолов в качестве лигандов для получения высокоактивных палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания в водных средах,⁶ а также к появлению новых типов биологической активности синтезированных гибридных молекул.²

Наиболее распространенные методы синтеза 1,2,3-триазолов включают катализируемое медью циклоприсоединение азидов к ацетиленам,⁷ окислительную циклизацию функционализированных гидразонов,⁸ реакции азидов с енаминами⁹ и соединениями с активной метиленовой группой,^{8,10} реакции *NH*-1,2,3-триазолов с электрофильными реагентами,^{8,11} меж-¹² и внутримолекулярные реакции диазосоединений и альдиминов⁸ и трансформации других гетероциклических соединений.¹³ Однако эти методы не применимы для синтеза *NH*-1,2,3-триазол-4-карботиоамидов.

Мы обратили внимание на перегруппировку Димрота 5-амино-1-арил-1,2,3-триазолов, которая приводит к получению *NH*-триазолов.¹⁴ Термин "пере­груп­пиров­ка Дим­рота" был введен в 1963 г.^{14b} для процесса изомеризации 1-замещенных 1,2,3-триазолов **A** в 5-аминозамещенные 1,2,3-триазолы **C**, протекающего через раскрытие триазольного цикла и превращение в диазоацетамидины **B** с последующей рециклизацией по гетероэлектrocиклическому механизму^{12b,15} с участием атома азота аминогруппы соединения **B** (рис. 1). Эта перегруппировка была описана впервые О. Димротом^{1a}

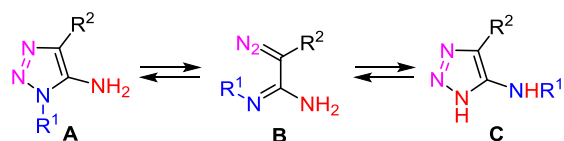


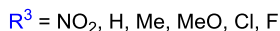
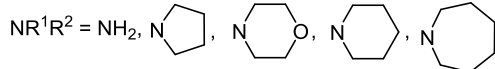
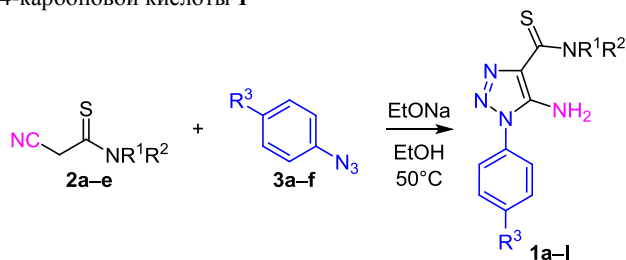
Рисунок 1. Упрощенный механизм перегруппировки Димрота в ряду 5-амино-1,2,3-триазолов.

и впоследствии нашла отражение во многих публикациях, включая серию обзоров.^{14,16}

Показано, что введение в положения 1 и 4 триазольного цикла сильных электроакцепторных заместителей способствует осуществлению перегруппировки.^{14,16} До настоящего исследования в литературе отсутствовали данные о перегруппировке Димрота для 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов.

С целью исследования возможности осуществления перегруппировки в ряду 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов и получения неописанных в литературе 5-ариламино-1*H*-1,2,3-триазол-4-карботиоамидов мы синтезировали серию тиоамидов 1-арил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты **1**^{17,18} из соответствующих тиоамидов **2** и азидов **3** (схема 1) и исследовали их трансформацию в изомерные соединения.

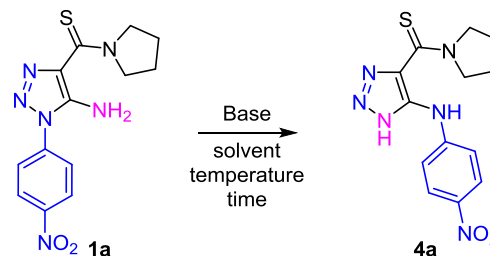
Схема 1. Синтез тиоамидов 1-арил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты **1**



Мы обнаружили, что при длительном нагревании [5-амино-1-(4-нитрофенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил](пирролидин-1-ил)метантиона (**1a**) в EtOH образование 5-ариламино-1,2,3-триазола **4a** не происходит. Добавление Et₃N изменило ситуацию и привело к образованию триазола **4a** с выходом 49% (табл. 1, опыт 1).

Замена EtOH на более высококипящий 1,4-диоксан и использование DBU (в количестве 1.0, 3.0, 4.0 и 6.0 ммоль) позволило повысить выход целевого продукта **4a** до 90% (табл. 1, опыты 2–5). По-видимому, использование 6.0 ммоль DBU является оптимальным, поскольку дальнейшее увеличение его количества не приводит к увеличению выхода триазола **4a** (табл. 1, опыт 6). Мы также обнаружили, что целевой продукт **4a** образуется при нагревании 1-арил-1,2,3-триазола **1a** в ДМФА, но выход продукта ниже и составляет 50% (табл. 1, опыт 7). Интересно отметить, что перегруппировка Димрота 1-арил-1,2,3-триазола **1a** протекает также при проведении реакции в *n*-BuOH при 100 °C с выходом соединения **4a** 85% (табл. 1, опыт 8). Дальнейшее повышение температуры привело к уменьшению времени реакции и увеличению выхода три-

Таблица 1. Оптимизация условий перегруппировки 1-арил-1,2,3-триазола **1a*** в 5-ариламино-1,2,3-триазол **4a**



Опыт	Основание (ммоль)	Растворитель**	Температура, °C	Время, ч	Препаративный выход, %
1	Et ₃ N	EtOH (95%)	75	10	49
2	DBU (1.0)	1,4-Диоксан	100	6	80
3	DBU (3.0)	1,4-Диоксан	100	6	85
4	DBU (4.0)	1,4-Диоксан	100	6	87
5	DBU (6.0)	1,4-Диоксан	100	6	90
6	DBU (10.0)	1,4-Диоксан	100	6	90
7	–	ДМФА	140	–	50
8	–	<i>n</i> -BuOH	100	6	85
9	–	<i>n</i> -BuOH	118	2	92
10	–	<i>n</i> -BuOH	118	6	90

* Количество соединения **1a** – 0.5 ммоль.

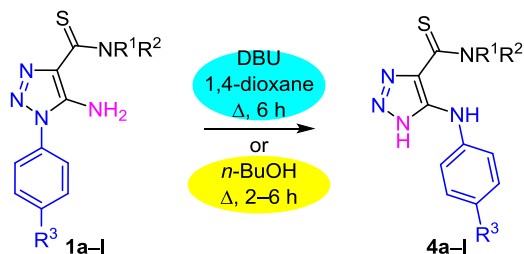
** Количество EtOH, 1,4-диоксана, *n*-BuOH – 3 мл; ДМФА – 1 мл.

азола **4a** до 92% (табл. 1, опыт 9). По-видимому, проведение реакции в *n*-BuOH при 118 °C в течение 2 ч является оптимальным для синтеза триазола **4a** (табл. 1, опыт 9). В качестве альтернативной может быть рекомендована методика с использованием 1,4-диоксана в качестве растворителя, DBU (6.0 ммоль) в качестве основания при температуре 100 °C (табл. 1, опыт 5).

Мы показали, что методика проведения перегруппировки 1-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазолов **1a,f,j,k** в *n*-BuOH хорошо подходит для всех соединений. В этих реакциях получены 5-(4-нитрофенил)амино-1,2,3-триазолы **4a,f,j,k** с выходами 71–92% (табл. 2).

Мы обнаружили, что 1-арил-1,2,3-триазолы **1b–e,g–i,l**, содержащие в *para*-положении арила либо электронодонорные заместители, либо H, Cl и F не перегруппировываются в изомерные триазолы при кипячении в *n*-BuOH. Поэтому для получения триазолов **4b–e,g–i,l** нами была использована альтернативная методика проведения перегруппировки 1-арил-1,2,3-триазолов **1b–e,g–i,l** в 1,4-диоксане в присутствии 6.0 ммоль DBU (табл. 2). Реакция полностью завершается за 6 ч и приводит к образованию триазолов **4b–e,g–i,l** с высокими выходами. По-видимому, добавление DBU стабилизирует конечный продукт, обладающий более высокой кислотностью по сравнению с исходным 1-замещенным триазолом, что способствует более легкому протеканию перегруппировки и более высоким выходам триазолов **4b–e,g–i,l**.

Строение соединений **4a–l** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и масс-спектрометрии. В масс-спектрах с ионизацией ЭУ всех соединений присутствует пик молекулярного иона. Молекулярная

Таблица 2. Выходы 5-ариламино-1,2,3-триазолов **4a–l** в результате перегруппировки 1-арил-1,2,3-триазолов **1a–l**

Соединение	NR ¹ R ²	R ³	Выход, %
4a	Пирролидин-1-ил	NO ₂	92
4b	Пирролидин-1-ил	H	71
4c	Пирролидин-1-ил	Me	91
4d	Пирролидин-1-ил	OMe	83
4e	Пирролидин-1-ил	Cl	90
4f	Морфолин-4-ил	NO ₂	85
4g	Морфолин-4-ил	H	87
4h	Морфолин-4-ил	Me	93
4i	Морфолин-4-ил	F	95
4j	Пиперидин-1-ил	NO ₂	61
4k	Азепан-1-ил	NO ₂	88
4l	NH ₂	H	88

формула соединения **4e** подтверждена масс-спектром высокого разрешения. В спектрах ЯМР ¹H всех соединений **4a–l** присутствуют сигналы протонов NH в слабом поле при 11.18–15.07 м. д., что характерно для спектров NH-1,2,3-триазолов¹⁸ и сигналы протонов NH ариламиногрупп при 8.76–10.11 м. д., которые отсутствуют в спектрах изомерных триазолов **1a–l**. Анализ спектра ЯМР ¹³C соединения **4i** позволил идентифицировать сигналы атомов углерода арильного заместителя и сигналы при 130.3 и 147.3 м. д., относящиеся к атомам С-4 и С-5 1,2,3-триазольного цикла.

Таким образом, в результате исследования перегруппировки Димрота 1-арил-1,2,3-триазолов в 5-ариламино-1,2,3-триазолы было показано, что в случае 1-(4-нитрофенил)-1,2,3-триазолов процесс протекает при кипячении в *n*-бутаноле. Трансформация 1-фенил-1,2,3-триазола, а также 1-арил-1,2,3-триазолов с электронодонорными заместителями и галогенами в положении 4 требует кипячения в 1,4-диоксане в присутствии DBU.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Bruker Alpha (НПВО, ZnSe) в интервале 4000–500 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на приборах Bruker Avance II 400 (400 и 100 МГц соответственно) и Bruker Avance Neo (600 и 150 МГц соответственно) в растворах ДМСО-*d*₆ и CDCl₃. Химические сдвиги определены относительно остаточных сигналов соответствующего растворителя (ДМСО-*d*₆: 2.50 м. д. для ядер ¹H, 40.1 м. д. для ядер ¹³C; CDCl₃: 7.26 м. д. для ядер ¹H, 77.1 м. д. для ядер ¹³C). Масс-спектры записаны на

масс-спектрометре GCMS-QP 2010 Ultra (ионизация ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Orbitrap Elite (Thermo Fisher Scientific) с ионизацией электрораспылением. Элементный анализ (С, Н и N) проведен на автоматическом анализаторе PerkinElmer 2400 II. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP10. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil UV-254, проявление в УФ свете.

5-Амино-1-арил-1,2,3-триазол-4-карботиоамиды **1a,f,i–l** получены и охарактеризованы нами ранее.¹⁹

Получение 5-амино-1-арил-1,2,3-триазол-4-карботиоамидов 1b–e,g,h (общая методика). К свежеприготовленному раствору EtONa (150 мг Na и 20 мл EtOH) присыпают 1.00 г (5.87–6.48 ммоль) соответствующего тиоамида **2a,b** и перемешивают при комнатной температуре в течение 10 мин, затем добавляют 5.87–6.48 ммоль соответствующего арилазида **3b–e**. Реакционную смесь выдерживают при температуре 50 °С в течение 2 ч, затем охлаждают. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденным EtOH до обесцвечивания фильтрата или кристаллизуют из EtOH (соединения **1b,c,h**). Полученный продукт сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

(5-Амино-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)(пирролидин-1-ил)метантион (1b) получают из 1.00 г (6.48 ммоль) 3-(пирролидин-1-ил)-3-тиоксопропанонитрила (**2a**) и 772 мг (6.48 ммоль) фенилазида (**3b**). Выход 1.27 г (72%), бесцветный порошок, т. пл. 154–156 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3364, 3229, 3178, 2969, 2938, 1597, 1378, 1340, 1288, 1254, 1151, 1018, 973, 916, 825, 730. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.90–2.00 (2H, м, CH₂); 2.02–2.05 (2H, м, CH₂); 3.87 (2H, т, *J* = 8.0, CH₂); 4.21 (2H, т, *J* = 8.0, CH₂); 7.37 (2H, с, NH₂); 7.55–7.77 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 23.3; 26.5; 53.8; 54.9; 124.6 (2C); 126.1; 129.3; 129.8 (2C); 134.7; 146.6; 180.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 273 [M]⁺ (97), 244 (26), 176 (100), 175 (54), 132 (41), 119 (52), 99 (19), 77 (81). Найдено, %: С 57.03; Н 5.62; N 25.36. С₁₃H₁₅N₅S. Вычислено, %: С 57.12; Н 5.53; N 25.62.

[5-Амино-1-(4-метилфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил](пирролидин-1-ил)метантион (1c) получают из 1.00 г (6.48 ммоль) 3-(пирролидин-1-ил)-3-тиоксопропанонитрила (**2a**) и 863 мг (6.48 ммоль) 4-метилфенилазида (**3c**). Выход 1.38 г (74%), бесцветный порошок, т. пл. 153–155 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3408, 3224, 3035, 2967, 2912, 2849, 1600, 1580, 1513, 1488, 1435, 1373, 1320, 1224, 1206, 1155, 1110, 1015, 974, 943, 813. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.90–2.05 (4H, м, 2CH₂); 3.86 (2H, т, *J* = 8.0, CH₂); 4.21 (2H, т, *J* = 8.0, CH₂); 7.29 (2H, с, NH₂); 7.42–7.47 (4H, м, H Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 20.7; 23.2; 26.5; 53.8; 54.9; 124.6 (2C); 126.2; 130.3 (2C); 132.2; 139.0; 146.6; 180.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 287 [M]⁺ (69), 258 (29), 190 (100), 146 (25), 133 (45), 91 (70). Найдено, %: С 58.20; Н 5.62; N 24.68. С₁₄H₁₇N₅S. Вычислено, %: С 58.51; Н 5.96; N 24.37.

[5-Амино-1-(4-метоксифенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил](пирролидин-1-ил)метантион (1d) получают из 1.00 г

(6.48 ммоль) 3-(пирролидин-1-ил)-3-тиоксопропанонитрила (**2a**) и 966 мг (6.48 ммоль) 4-метоксифенилазида (**3d**). Выход 1.81 г (92%), бесцветный порошок, т. пл. 170–172 °С, R_f 0.88 (EtOAc – петролейный эфир, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3374, 3252, 2971, 1660, 1585, 1521, 1379, 1340, 1301, 1251, 1152, 1027, 1016, 980, 829. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.97–2.11 (4H, м, 2CH_2); 3.87 (3H, с, OCH_3); 4.03 (2H, т, $J = 6.0$, CH_2); 4.36 (2H, т, $J = 6.0$, CH_2); 6.33 (2H, с, NH_2); 7.06 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 7.42 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 23.9; 27.1; 54.3; 55.3; 55.8; 115.4; 126.4; 127.5; 127.6; 146.7; 160.7; 181.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 $[\text{M}]^+$ (22), 275 (33), 274 (41), 260 (33), 206 (100), 191 (57), 149 (55), 77 (52), 70 (53). Найдено, %: С 55.73; Н 5.57; N 23.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: С 55.43; Н 5.65; N 23.08.

[5-Амино-1-(4-хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-пирролидин-1-илметантион (1e) получают из 1.00 г (6.48 ммоль) 3-(пирролидин-1-ил)-3-тиоксопропанонитрила (**2a**) и 995 мг (6.48 ммоль) 4-хлорфенилазида (**3e**). Выход 1.70 г (85%), бесцветный порошок, т. пл. 182–184 °С, R_f 0.49 (EtOAc – петролейный эфир, 1:4). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 1.90–2.05 (4H, м, 2CH_2); 3.86 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2); 4.20 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2); 7.42 (2H, с, NH_2), 7.63 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.70 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 23.2; 26.5; 53.8; 54.9; 126.1; 126.6 (2C); 129.8 (2C); 133.5; 133.8; 146.7; 180.1. Найдено, m/z : 308.0738 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{S}$. Вычислено, m/z : 308.0731.

(5-Амино-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)(морфолин-4-ил)метантион (1g) получают из 1.00 г (5.87 ммоль) 3-(морфолин-4-ил)-3-тиоксопропанонитрила (**2b**) и 700 мг (5.87 ммоль) фенилазида (**3b**). Выход 1.28 г (75%), бесцветный порошок, т. пл. 155–157 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3366, 3221, 2863, 1602, 1505, 1433, 1272, 1234, 1113, 1018, 970, 868, 766. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.70–3.80 (4H, м, 2CH_2); 4.24–4.47 (4H, м, 2CH_2); 7.02 (2H, уш. с, NH_2); 7.56–7.66 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 49.4; 53.3; 66.0; 66.2; 124.5 (2C); 125.6; 129.2; 129.6 (2C); 134.4; 146.4; 184.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 289 $[\text{M}]^+$ (80), 176 (100), 132 (38), 119 (66), 77 (83). Найдено, %: С 53.95; Н 5.53; N 24.29. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: С 53.96; Н 5.23; N 24.20.

[5-Амино-1-(*n*-толил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил](морфолин-4-ил)метантион (1h) получают из 1.00 г (5.87 ммоль) 3-(морфолин-4-ил)-3-тиоксопропанонитрила (**2b**) и 782 мг (5.87 ммоль) 4-метилфенилазида (**3c**). Выход 1.26 г (71%), бесцветный порошок, т. пл. 166–168 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3381, 3265, 3002, 2913, 2858, 1602, 1519, 1472, 1429, 1380, 1235, 1168, 1104, 1023, 936, 820. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 2.42 (3H, с, CH_3); 3.70–3.83 (4H, м, 2CH_2); 4.32–4.39 (4H, м, 2CH_2); 6.97 (2H, с, NH_2); 7.42–7.48 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 20.7; 49.3; 53.6; 66.4 (2C); 124.6 (2C); 125.7; 130.2 (2C); 132.1; 139.2; 146.6; 184.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 $[\text{M}]^+$ (53), 190 (100), 146 (22), 133 (58), 91 (73). Найдено, %: С 55.12; Н 5.34; N 23.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: С 55.43; Н 5.65; N 23.08.

Получение 5-ариламино-1,2,3-триазолов 4a,f,j,k (общая методика). Раствор 2.00 ммоль 5-амино-1-арил-1,2,3-триазола **1a,f,j,k** в 10 мл *n*-BuOH кипятят в течение 2–6 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток кристаллизуют из EtOH, выпавший осадок отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

Получение 5-ариламино-1,2,3-триазолов 4b–e,g–i,l (общая методика). К раствору соответствующего 2.00 ммоль 5-амино-1-арил-1,2,3-триазола **1b–e,g–i,l** в 12 мл безводного 1,4-диоксана добавляют 913 мг (6.00 ммоль) DBU и кипятят в течение 6 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют 2–4 мл AcOH и выдерживают смесь, перемешивая при комнатной температуре в течение 1 ч. Продукт экстрагируют EtOAc, промывают водным раствором NaHCO_3 , H_2O , сушат над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток затирают в H_2O , отфильтровывают, сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

{5-[(4-Нитрофенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}-пирролидин-1-илметантион (4a). Выход 585 мг (92%), желтый порошок, т. пл. 224–225 °С, R_f 0.53 (EtOAc – петролейный эфир, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3296, 2981, 2954, 2924, 2905, 1596, 1577, 1538, 1442, 1287, 1168, 1106. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.05–2.14 (4H, м, 2CH_2); 4.02–4.05 (2H, м, CH_2); 4.14–4.20 (2H, м, CH_2); 7.63 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 8.21 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 10.72 (1H, с, NH); 11.18 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 23.8; 26.9; 54.7; 55.2; 116.1 (2C); 125.7 (2C); 131.6; 140.9; 146.5; 149.4; 180.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 318 $[\text{M}]^+$ (43), 289 (6), 285 (7), 202 (6), 70 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}]^+$ (100). Найдено, %: С 48.85; Н 4.55; N 26.45. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 49.05; Н 4.43; N 26.40.

(Пирролидин-1-ил)[5-(фениламино)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]метантион (4b). Выход 384 мг (71%), желтые кристаллы, т. пл. 164–166 °С (EtOAc), R_f 0.78 (EtOAc – петролейный эфир, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3163, 3081, 2965, 2873, 1591, 1562, 1529, 1380, 1248, 1010, 971, 739, 686. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 1.95–1.99 (4H, м, 2CH_2); 3.85–3.88 (2H, м, CH_2); 4.03–4.05 (2H, м, CH_2); 6.87–6.91 (1H, м, H Ar); 7.27–7.31 (2H, м, H Ar); 7.46–7.48 (2H, м, H Ar); 9.85 (1H, с, NH); 14.85 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 23.4; 26.3; 54.1; 54.8; 116.2 (2C); 120.3; 129.1 (2C); 129.8; 141.0; 149.2; 180.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 273 $[\text{M}]^+$ (100), 203 (13), 104 (13), 77 (27). Найдено, %: С 57.35; Н 5.57; N 25.93. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 57.12; Н 5.53; N 25.62.

{5-[(4-Метилфенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}-пирролидин-1-илметантион (4c). Выход 552 мг (91%), желтый порошок, т. пл. 164–166 °С, R_f 0.77 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 1.91–2.00 (4H, м, 2CH_2); 2.24 (3H, с, CH_3); 3.84–3.87 (2H, м, CH_2); 4.05 (2H, уш. с, CH_2); 7.10 (2H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.35 (2H, д, $J = 8.5$, H Ar); 9.79 (1H, уш. с, NH); 14.77 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 20.0; 23.1; 26.1; 53.9; 54.5; 116.3 (2C); 128.9; 129.3 (2C);

129.6; 138.5; 149.5; 180.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 287 $[M]^+$ (100), 190 (39), 91 (42). Найдено, %: С 58.17; Н 5.82; N 24.37. $C_{14}H_{17}N_5S$. Вычислено, %: С 58.51; Н 5.96; N 24.37.

{5-[(4-Метоксифенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}- (пирролидин-1-ил)метантион (4d). Выход 503 мг (83%), желтые кристаллы, т. пл. 163–165 °С (EtOAc), R_f 0.61 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3279, 3207, 2956, 1598, 1562, 1511, 1489, 1442, 1231, 1290, 1130, 1024, 822, 692. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.94–2.01 (4H, м, 2CH_2); 3.71 (3H, с, OCH_3); 3.84–3.87 (2H, м, CH_2); 4.04–4.06 (2H, м, CH_2); 6.89 (2H, д, $J = 12.0$, H Ar); 7.40 (2H, д, $J = 12.0$, H Ar); 9.69 (1H, с, NH); 14.70 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 23.3; 26.3; 54.1; 54.8; 55.2; 114.4 (2C); 118.0 (2C); 129.2; 134.4; 149.6; 153.6; 180.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 $[M]^+$ (70), 274 (47), 260 (36), 206 (100). Найдено, %: С 55.25; Н 5.67; N 23.35. $C_{14}H_{17}N_5OS$. Вычислено, %: С 55.43; Н 5.65; N 23.08.

Пирролидин-1-ил{5-[(4-хлорфенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}метантион (4e). Выход 558 мг (90%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 166–168 °С (EtOH), R_f 0.49 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3357, 3189, 2938, 1597, 1564, 1489, 1438, 1406, 1313, 1112, 1009, 837, 747, 682. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.94–2.00 (4H, м, 2CH_2); 3.85 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2); 4.03 (2H, т, $J = 6.5$, CH_2); 7.31 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.51 (2H, д, $J = 8.3$, H Ar); 9.90 (1H, с, NH); 14.88 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 23.4; 26.2; 53.8; 54.9; 117.7 (2C); 123.6; 128.8 (2C); 130.1; 140.0; 148.7; 180.6. Найдено, m/z : 308.0734 $[M+H]^+$. $C_{13}H_{14}ClN_5S$. Вычислено, m/z : 308.0731.

Морфолин-4-ил{5-[(4-нитрофенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}метантион (4f). Выход 568 мг (85%), желтый порошок, т. пл. 249–250 °С, R_f 0.28 (EtOAc – петролейный эфир, 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3184, 3115, 2898, 2859, 1600, 1573, 1529, 1486, 1634, 1432, 1296, 1259, 1102. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.58–3.68 (2H, м, CH_2); 3.72–3.77 (2H, м, CH_2); 3.84–3.90 (2H, м, CH_2); 4.25–4.34 (2H, м, CH_2); 7.50 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.15 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 9.45 (1H, с, NH); 15.07 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 49.1; 52.6; 65.7; 66.2; 114.9 (2C); 125.6 (2C); 133.5; 139.1; 144.2; 148.4; 185.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 $[M]^+$ (68), 289 (10), 264 (13), 248 (12), 202 (18), 86 $[C_4H_8NO]^+$ (100). Найдено, %: С 46.78; Н 4.01; N 25.25. $C_{13}H_{14}N_6O_3S$. Вычислено, %: С 46.70; Н 4.22; N 25.14.

Морфолин-4-ил{5-(фениламино)-1H-1,2,3-триазол-4-ил}метантион (4g). Выход 498 мг (87%), желтый порошок, т. пл. 163–165 °С, R_f 0.53 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3279, 2980, 2848, 1594, 1561, 1494, 1433, 1382, 1296, 1232, 1115, 999, 752. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.66–3.77 (4H, м, 2CH_2); 4.00 (2H, уш. с, CH_2); 4.31 (2H, уш. с, CH_2); 6.86 (1H, уш. с, H Ar); 7.25–7.27 (3H, м, H Ar); 7.43 (1H, уш. с, H Ar); 8.77 (1H, уш. с, NH); 14.76 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 49.2; 52.8; 65.7; 65.9; 115.9 (2C); 119.9; 128.7 (2C); 130.8;

141.4; 147.8; 185.3. Найдено, %: С 53.96; Н 4.88; N 23.89. $C_{13}H_{15}N_5OS$. Вычислено, %: С 53.96; Н 5.23; N 24.20.

{5-[(4-Метилфенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}- (морфолин-4-ил)метантион (4h). Выход 503 мг (93%), желтый порошок, т. пл. 142–144 °С, R_f 0.51 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.23 (3H, с, CH_3); 3.62–3.71 (4H, м, 2CH_2); 3.99–4.38 (4H, м, 2CH_2); 7.07 (2H, д, $J = 12.0$, H Ar); 7.32 (2H, д, $J = 12.0$, H Ar); 8.79 (1H, с, NH); 14.68 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 20.2; 49.3; 52.9; 66.1 (2C); 116.2 (2C); 128.7; 129.4 (2C); 130.0; 139.1; 147.8; 185.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 $[M]^+$ (100), 190 (36), 133 (20), 91 (36), 81 (36). Найдено, %: С 55.77; Н 5.63; N 23.04. $C_{14}H_{17}N_5OS$. Вычислено, %: С 55.43; Н 5.65; N 23.08.

Морфолин-4-ил{5-[(4-фторфенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}метантион (4i). Выход 583 мг (95%), желтый порошок, т. пл. 164–166 °С, R_f 0.38 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3279, 3206, 2956, 1599, 1562, 1511, 1489, 1442, 1290, 1231, 1164, 1024, 972, 822, 692. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.61–3.83 (4H, м, 2CH_2); 3.93–4.07 (2H, м, CH_2); 4.21–4.38 (2H, м, CH_2); 7.07–7.12 (2H, м, H Ar); 7.43–7.46 (2H, м, H Ar); 8.76 (1H, с, NH); 14.74 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 49.1; 52.6; 65.8; 66.1; 115.2 (д, $J = 22.0$); 117.5 (д, $J = 7.0$); 130.3; 137.9 (д, $J = 2.0$); 147.3; 156.3 (д, $J = 235.0$, CF); 185.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 307 $[M]^+$ (100), 221 (14), 160 (16), 122 (19), 95 (24), 86 (66). Найдено, %: С 51.18; Н 4.56; N 22.78. $C_{13}H_{14}FN_5OS$. Вычислено, %: С 50.80; Н 4.59; N 22.79.

{5-[(4-Нитрофенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}- (пиперидин-1-ил)метантион (4j). Выход 405 мг (61%), желтые кристаллы, т. пл. 185–187 °С, R_f 0.56 (EtOAc – петролейный эфир, 1:2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3355, 3188, 2937, 1596, 1564, 1487, 1436, 1405, 1311, 1110, 1007, 836, 746, 682. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.58–1.68 (6H, м, 3CH_2); 3.73 (2H, уш. с, CH_2); 4.26 (2H, уш. с, CH_2); 7.48 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 8.15 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 9.42 (1H, с, NH); 15.03 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 23.5; 25.3; 26.6; 49.9; 53.0; 114.8 (2C); 125.7 (2C); 133.8; 139.0; 143.6; 148.7; 184.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 332 $[M]^+$ (39), 271 (18), 84 (100). Найдено, %: С 50.94; Н 4.59; N 25.16. $C_{14}H_{16}N_6O_2S$. Вычислено, %: С 50.59; Н 4.85; N 25.28.

Азепан-1-ил-{5-[(4-нитрофенил)амино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил}метантион (4k). Выход 609 мг (88%), желтый порошок, т. пл. 217–218 °С, R_f 0.75 (EtOAc – петролейный эфир, 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3254, 2937, 2917, 2853, 1600, 1567, 1536, 1289, 1109. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.60–1.74 (4H, м, 2CH_2); 1.88–2.06 (4H, м, 2CH_2); 4.06–4.09 (2H, м, CH_2); 4.24–4.27 (2H, м, CH_2); 7.57 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 8.21 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 9.86 (1H, с, NH); 11.23 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 25.5; 26.5; 27.1; 29.5; 55.1; 55.9; 116.1 (2C); 125.8 (2C); 132.5; 141.1; 146.8; 148.9; 184.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 $[M]^+$ (100), 313 (23), 285 (67), 98 (92). Найдено, %: С 52.02; Н 4.88; N 23.90. $C_{15}H_{18}N_6O_2S$. Вычислено, %: С 52.01; Н 5.24; N 24.26.

5-(Фениламино)-1H-1,2,3-триазол-4-карбониамида (4I).

Выход 387 мг (88%), бесцветный порошок, т. пл. 256–258 °С, R_f 0.36 (EtOAc – петролейный эфир, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3278, 3205, 2956, 1600, 1563, 1514, 1490, 1444, 1291, 1233, 1165, 1025, 973, 830, 699. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 7.38–7.42 (3H, м, Ph); 7.52 (2H, т, $J = 7.8$, H Ph); 8.48 (1H, с, NH); 10.11 (1H, уш. с, NH $_2$); 11.66 (1H, уш. с, NH $_2$); 14.71 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 125.3 (2C); 127.4; 128.2; 129.8 (2C); 134.6; 155.0; 156.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 219 [$\text{M}]^+$ (100), 191 (24), 163 (22), 131 (27), 104 (31), 77 (70). Найдено, %: С 49.44; Н 4.08; N 31.73. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 49.30; Н 4.14; N 31.94.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00715).

Список литературы

- (a) Dimroth, O. *Ann. Chem.* **1904**, 335, 1. (b) Bakulev, V. A.; Карпе, С. О.; Padwa, A. In *Organic Synthesis: Theory and Applications*; Hudlicky, T., Ed.; JAI Press: Greenwich, 1996, vol. 3, p. 149. (c) Hermes, M. E.; Marsh, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4760. (d) Birney, D. M.; Ham, S.; Unruh, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4509. (e) Taylor, E. C.; Turchi, I. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 181. (f) Morzherin, Yu. Yu.; Glukhareva, T. V.; Bakulev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, 39, 679. [Химия гетероцикл. соединений **2003**, 803.] (g) Bakulev, V. A.; Tarasov, E. V.; Morzherin, Yu. Yu.; Luyten, I.; Toppet, S.; Dehaen, W. *Tetrahedron* **1998**, 54, 8501. (h) Muzalevskiy, V. M.; Mamedzade, M. N.; Chertkov, V. A.; Bakulev, V. A.; Nenajdenko, V. G. *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 17.
- (a) Kolb, H. C.; Sharpless, K. *Drug Discovery Today* **2003**, 8, 1128. (b) Moses, J. E.; Moorhouse, A. D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1249.
- (a) Dyachenko, V. D.; Dyachenko, I. V.; Nenajdenko, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, 87, 1. [Успехи химии **2018**, 87, 1.] (b) Belskaia, N. P.; Deryabina, T. G.; Koksharov, A. V.; Kodess, M. I.; Dehaen, W.; Lebedev, A. T.; Bakulev, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 9128. (c) Denisova, A. B.; Sosnovskikh, V. Ya.; Dehaen, W.; Toppet, S.; Van Meervelt, L.; Bakulev, V. A. *J. Fluorine Chem.* **2002**, 115, 183.
- (a) Kadokura, M.; Wada, T.; Seo, K.; Sekine, M. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5104. (b) North, A. J.; Karas, J. A.; Ma, M. T.; Blower, P. J.; Ackermann, U.; White, J. M.; Donnelly, P. S. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9725. (c) Ravez, S.; Corbet, C.; Spillier, Q.; Dutu, A.; Robin, A. D.; Mullarky, E.; Cantley, L. C.; Feron, O.; Frederick, R. *J. Med. Chem.* **2017**, 60, 1591.
- Bakulev, V. A.; Beryozkina, T. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 4. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 4.]
- (a) Potkin, V. I.; Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Lyakhov, A. S.; Rudakov, D. A.; Livantsov, M. V.; Golantsov, N. E. *Synthesis* **2012**, 151. (b) Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Kletskov, A. V.; Livantsov, M. V.; Golantsov, N. E.; Potkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 49, 1515. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 1633.] (c) Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Kletskov, A. V.; Potkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 1340. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 1340.] (d) Bumagin, N. A.; Kletskov, A. V.; Petkevich, S. K.; Kolesnik, I. A.; Lyakhov, A. S.; Ivashkevich, L. S.; Baranovsky, A. V.; Kurman, P. V.; Potkin, V. I. *Tetrahedron* **2018**, 74, 3578. (e) Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Kletskov, A. V.; Alekseyev, R. S.; Potkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 508. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 508.] (f) Kletskov, A. V.; Bumagin, N. A.; Zubkov, F. I.; Grudinina, D. G.; Potkin, V. I. *Synthesis* **2020**, 159.
- (a) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057. (b) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2596. (c) Zhang, C.; Morinaka, K.; Kose, M.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 2161. (d) Lawal, N. S.; Bala, M. D. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1200, 127124.
- Belskaya, N.; Subbotina, J.; Lesogorova, S. *Top Heterocycl. Chem.* **2015**, 40, 51.
- (a) Bakulev, V. A.; Beryozkina, T.; Thomas, J.; Dehaen, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 262. (b) Efimov, I.; Beliaev, N.; Beryozkina, T.; Slepukhin, P.; Bakulev, V. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1949.
- (a) Rozin, Y. A.; Leban, J.; Dehaen, W.; Nenajdenko, V. G.; Muzalevskiy, V. M.; Eltsov, O. S.; Bakulev, V. A. *Tetrahedron* **2012**, 68, 614. (b) Rajasekar, S.; Anbarasan, P. A. *Chem.–Asian J.* **2019**, 14, 4563.
- Beryozkina, T. V.; Efimov, I. V.; Fabian, W. M. F.; Beliaev, N. A.; Slepukhin, P. A.; Isenov, M. L.; Dehaen, W.; Lubec, G.; Eltsov, O. S.; Fan, Z.; Thomas, J.; Bakulev, V. A. *Tetrahedron* **2015**, 71, 6189.
- (a) Dankova, E. F.; Bakulev, V. A.; Krut'ko, D. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, 27, 607. [Химия гетероцикл. соединений **1991**, 775.] (b) Bakulev, V. A.; Morzherin, Y. Y.; Lebedev, A. T.; Dankova, E. F.; Kolobov, M. Y.; Shafran, Y. M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1993**, 102, 493.
- (a) Filimonov, V. O.; Dianova, L. N.; Galata, K. A.; Beryozkina, T. V.; Novikov, M. S.; Berseneva, V. S.; Eltsov, O. S.; Lebedev, A. T.; Slepukhin, P. A.; Bakulev, V. A. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 4056. (b) Nikonov, I. L.; Korchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Khasanov, A. F.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 6427.
- (a) Fan, W-Q.; Katritzky, A. R. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, S. W.; Scriven, E. F. V.; Storr, R. C., Eds.; Pergamon: Oxford, 1996, vol. 4, chap. 4.01, p. 1. (b) L'abbe, G. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, 99, 281.
- Bakulev, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, 64, 107. [Успехи химии **1995**, 64, 99.]
- Wamhoff, H. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry I*; Katritzky, A. R.; Rees, S. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1984, vol. 5, chap. 4.11, p. 669.
- (a) Filimonov, V. O.; Dianova, L. N.; Beryozkina, T. V.; Mazur, D.; Beliaev, N. A.; Volkova, N. N.; Ilkin, V. G.; Dehaen, W.; Lebedev, A. T.; Bakulev, V. A. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 13430. (b) Dianova, L. N.; Berseneva, V. S.; El'tsov, O. S.; Fan, Z.-J.; Bakulev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 972. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1055.]
- L'abbe, G.; Vercauteren, K.; Dehaen, W. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1994**, 103, 321.
- (a) Shafran, Y. M.; Silaichev, P. S.; Bakulev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 1251. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 1251.] (b) Efimov, I.; Bakulev, V.; Beliaev, N.; Beryozkina, T.; Knippschild, U.; Leban, J.; Fan, Z.-J.; Eltsov, O.; Slepukhin, P.; Ezhikova, M.; Dehaen, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3684.