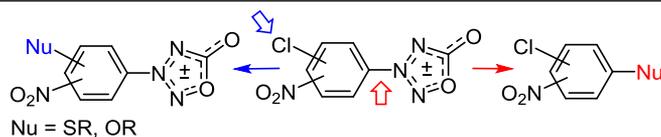


Взаимодействие арилазасиднонов с S- и O-нуклеофилами

Александр В. Корманов¹, Татьяна К. Шкинева¹, Игорь Л. Далингер^{1*}

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: dalinger@ioc.ac.ru

Поступило 14.02.2023
Принято после доработки 4.04.2023



Разработан метод функционализации ряда производных 3-арилазасиднона, содержащих атом хлора и нитрогруппу в различных положениях фенильного цикла, основанный на взаимодействии с различными S- и O-нуклеофилами. Показано, что во всех случаях наблюдается реакция S_NAr , в которой как галоген, так и азасиднон, в зависимости от их взаимного расположения, может быть уходящей группой.

Ключевые слова: азасиднон, нитроарилазасиднон, 1,2,3,4-оксатриазолий-5-олат, мезоионные соединения, нуклеофильное замещение, полиазотные гетероциклы.

Синтез и функционализация ароматических азот-содержащих гетероциклических соединений остаются важнейшими направлениями исследований в современной органической и медицинской химии.¹

Мезоионные 1,2,3,4-оксатриазолий-5-олаты (азасидноны)² – азааналоги хорошо известных 1,2,3-оксадиазолий-5-олатов (сиднонов)³ – являются сравнительно редким и малоизученным классом соединений. Известно, что они проявляют гипотензивную,⁴ тромболитическую⁵ и бронхолитическую активность,⁶ запатентованы как перспективные соединения для лечения сексуальной дисфункции,⁷ а также обладают гербицидными свойствами.⁸

Недавно нами показано, что азасидноновый цикл, формально являясь стабильным гибридом энергоёмкой азидогруппы и CO_2 , представляет интерес в качестве перспективной основы для дизайна энергоёмких соединений.⁹ Разработаны методы синтеза нитрофенилазасиднонов, основанные на нитровании замещённых фенилазасиднонов,¹⁰ а также на реакции S_NAr .¹¹ Эти работы вновь привлекли внимание химиков к азасиднонам. Был синтезирован ряд гетероциклических производных 3-азасиднонов, содержащих нитропиразольный,¹² нитро-1,2,4-триазольный,¹³ тетразольный циклы,¹⁴ и изучены их свойства в качестве энергоёмких соединений. Успехи в химии энергоёмких азасиднонов¹⁵ стимулировали исследования по синтезу биологически активных азасиднонов. Получены фуразанил- и фуроксанилазасидноны, являющиеся перспективными пролекарствами – донорами NO,^{16,17} а также изучена их антитромбоцитарная¹⁷ активность.

Поэтому поиск методов получения азасиднонов с новым сочетанием заместителей является актуальным направлением в химии гетероциклов.

В нашей предыдущей работе была впервые исследована реакционная способность изомерных 3-(нитро(хлор)фенил)азасиднонов в условиях N-нуклеофильного замещения.¹¹ Показано, что в зависимости от природы N-нуклеофила и взаимного расположения заместителей в арилазасиднонах реализуется одно из трёх направлений реакции: 1) раскрытие азасиднонового цикла с образованием арилазидов и/или арилазокарбоксамидов, 2) нуклеофильное замещение азасиднонового цикла, 3) нуклеофильное замещение в ароматическом цикле с образованием 3-(аминоарил)азасиднонов (рис. 1, 2).

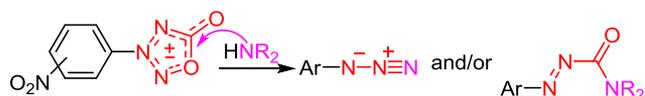


Рисунок 1. Взаимодействие нитрофенилазасиднонов с N-нуклеофилами.

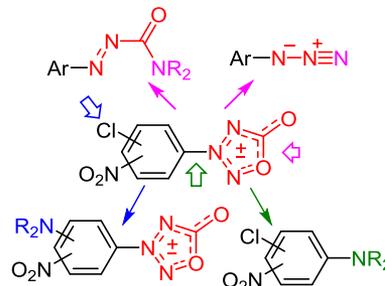
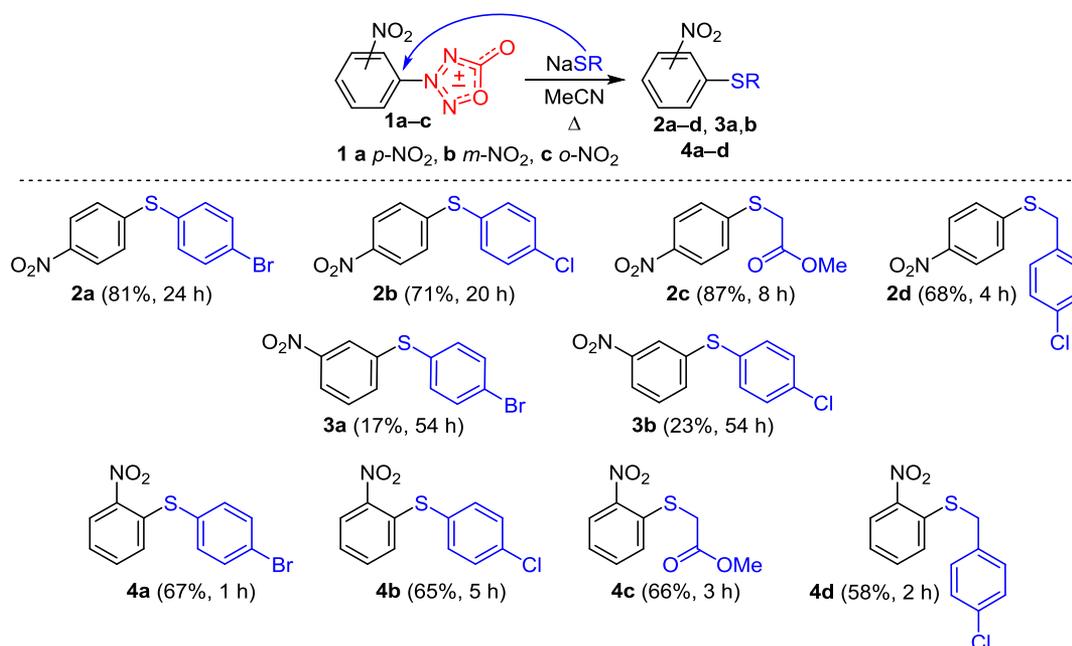


Рисунок 2. Взаимодействие нитро(хлор)фенилазасиднонов с N-нуклеофилами.

Схема 1



Продолжая работы по оценке влияния заместителей на функционализацию арильного цикла в 3-арилазиднонах при воздействии различных нуклеофилов, мы изучили их реакционную способность в реакциях с S- и O-нуклеофилами. Исследование началось с изучения взаимодействия наиболее активных гетероатомных нуклеофилов, а именно S-нуклеофилов, с производными нитрофенилазиднонов **1a-c**, содержащими в арильной части нитрогруппу в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении относительно азиднонового цикла. Известно, что наличие электроноакцепторных групп в (гет)арилах активирует реакцию S_NAr, а также определяет ее региоселективность. Стоит отметить, что содержащиеся в фенильном цикле соединений **1a-c** нитрогруппа и азидноновый фрагмент могут выступать и как активирующие заместители, и в качестве уходящих групп. Мы предположили, что азидноновый фрагмент (константа Гаммета σ_I 0.99¹⁸), являясь более электроноакцепторным, чем нитрогруппа (σ_I 0.64^{18,19}), способен активировать последнюю в реакциях с S-нуклеофилами для получения S-функционализированных 3-арилазиднонов.

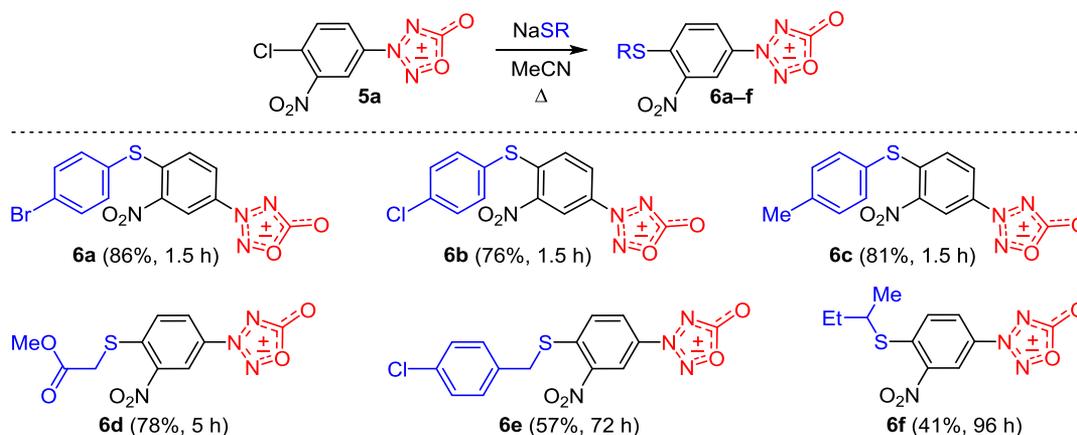
Для проведения реакции были использованы как ароматические, так и алифатические тиолы (в виде тиолат-анионов), которые в небольшом избытке (1.5 экв.) кипятили в MeCN с исходными азиднонами **1a-c** до полной их конверсии. Оказалось, что во всех случаях наблюдается образование диарилзамещенных сульфидов **2a-d**, **3a,b**, **4a-d** (схема 1) с замещением не нитрогруппы, а азиднонового цикла, причем положение заместителей в фенильном цикле оказывает существенное влияние на скорость реакции. В случае *орто*-нитрофенильного азиднона **1c** реакции протекают значительно быстрее – за 1–5 ч, по сравнению с *пара*-нитрофенильным изомером **1a**, для полной конверсии которого требуется от 4 до 24 ч. Наибольшая разница в скорости реакций *орто*- и *пара*-изомеров наблюдается

при взаимодействии с тиофенолами. Хотя выходы продуктов **2a-d** и **4a-d** во всех этих случаях хорошие, они выше в случае *пара*-производных **2a-d**. А вот выходы *мета*-изомеров **3a,b** едва достигают 23%, даже после кипячения в течение 54 ч. При этом реакция сопровождается образованием смолообразной смеси веществ, из которой основной продукт был выделен хроматографически. Небольшие выходы продуктов **3a,b** можно связать с более слабым активирующим эффектом нитрогруппы в *мета*-положении. В то же время в данном случае 3-азиднонил показал себя лучшей уходящей группой, чем нитрогруппа, так как в подобных условиях нуклеофильное замещение в 3,5-динитробензолах не происходит: в них для замещения *мета*-нитрогруппы требуются более жесткие условия.²⁰

Таким образом, взаимодействие нитроарилазиднонов с S-нуклеофилами, при котором азидноновый цикл выполняет роль уходящей группы, значительно отличается от реакций азиднонов **1a-c** с N-нуклеофилами, в которых наблюдается раскрытие азиднонового цикла (рис. 1¹¹).

В случае введения в нитроарильный фрагмент еще одного реакционноспособного заместителя помимо азиднонового цикла наблюдается более сложная картина. На примере изомерных 3-нитрохлорфенильных производных азиднонов **5a-c** мы исследовали активирующее влияние нитрогруппы и азиднонового фрагмента в различных положениях фенильного цикла на направление нуклеофильной атаки. Оба этих электроноакцепторных заместителя активируют уходящие группы в *орто*- и *пара*-положениях. Показано, что действие S-нуклеофилов на 3-(3-нитро-4-хлорфенил)-азиднон **5a**, в котором атом хлора находится в положении, активированном как нитрогруппой, так и азидноновым фрагментом, в условиях, аналогичных условиям реакции с нитрофенильными производными

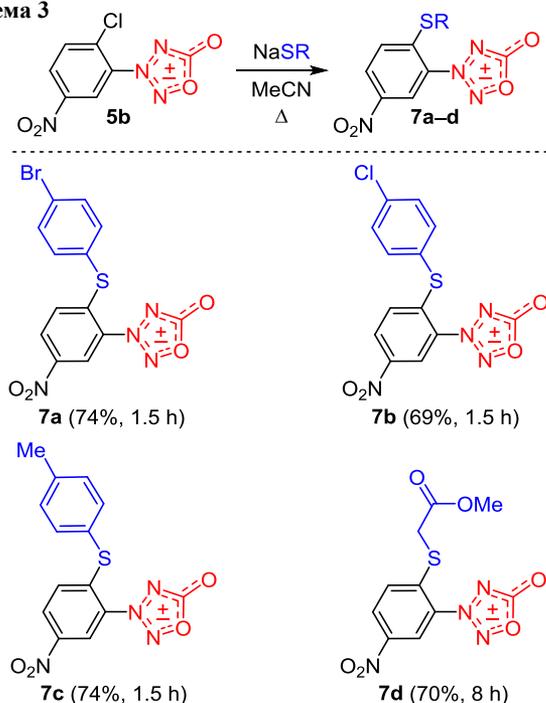
Схема 2



1a–c, приводит к 4-сульфанилпродуктам **6a–f** с сохранением азасиднового цикла (схема 2). При использовании тиофенолов полная конверсия происходит уже за 1.5 ч с хорошими выходами продуктов **6a–c**. Введение в реакцию тиобензильных или тиаалкильных нуклеофилов приводит к значительному увеличению времени реакции (72–96 ч) и умеренным выходам производных **6d,f**.

Еще одним примером корпоративного активирующего влияния азасиднового цикла и нитрогруппы на атом хлора являются реакции 3-(5-нитро-2-хлорфенил)азасиднона **5b**. При этом также наблюдается замещение атома хлора с образованием 2-тиоизомеров (схема 3). Время реакций азасиднона **5b** и изомерного соединения **5a** сравнимо, хотя выходы продуктов **7a–d** немного ниже.

Схема 3

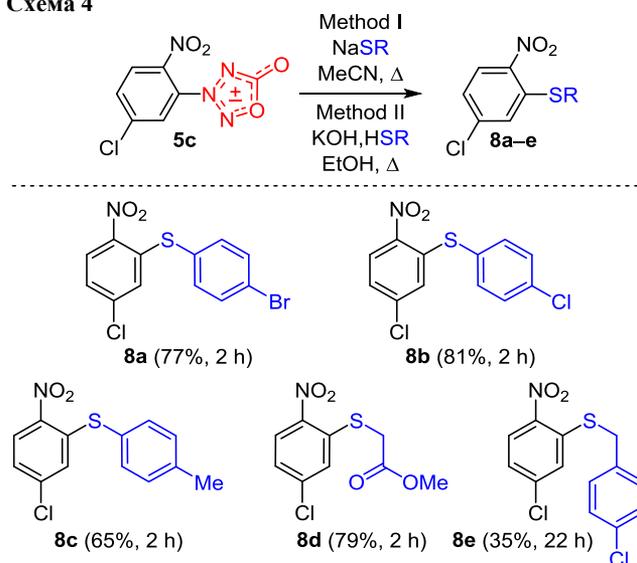


Следует отметить, что аналогичную реакционную способность изомеры **5a,b** проявляют и в реакциях с большинством N-нуклеофилов¹¹ (рис. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с данными по нуклео-

фильному замещению нитрофенилазасиднонов **1a–c**. Хотя азасидноновый фрагмент тоже может быть уходящей группой, в случае производных **5a,b** нитрогруппа и азасидноновый цикл находятся в *мета*-положении по отношению друг к другу, как в *мета*-нитрофенилазасидноне **1b**, что дезактивирует атом углерода, несущий азасидноновый заместитель, к нуклеофильному замещению.

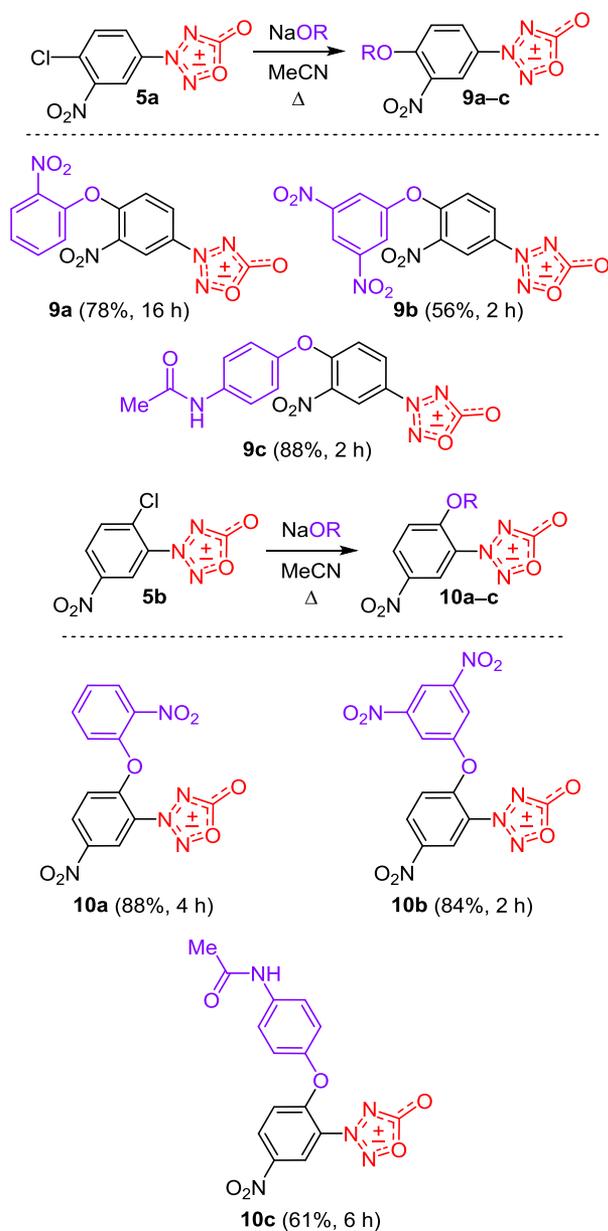
В то же время в еще одном изомерном 3-(2-нитро-5-хлорфенил)азасидноне **5c** влияние обеих электроноакцепторных групп рассогласовано, и только одна из них, а именно нитрогруппа, активирует атом хлора. В этом случае при взаимодействии азасиднона **5c** с S-нуклеофилами вместо атома хлора замещается азасидноновый фрагмент (схема 4). Такая же высокая реакционная способность азасиднового цикла, расположенного в *орто*-положении к нитрогруппе, наблюдалась и в нитрофенилазасидноне **1c**. Это подтверждается и сравнимыми скоростями реакций и выходами дисульфидов **4a–d** и **8a–e**. В случае N-нуклеофилов **5c** наблюдается только под действием анионного нуклеофила NaN₃, во всех остальных случаях происходит раскрытие азасиднового цикла¹¹ (рис. 2).

Схема 4



Нами показано, что в реакцию нуклеофильного замещения атома галогена в нитрохлорфенилазасиднонах с сохранением гетероциклического фрагмента можно вводить и O-нуклеофилы. Так под действием фенолят-анионов в соединениях **5a,b** достаточно легко происходит замещение атома хлора с получением соответствующих продуктов **9a–c** и **10a–c** (схема 5). Однако взаимодействия в тех же условиях O-нуклеофилов с нитрофенилазасиднонами **1a–c** даже при длительном кипячении не наблюдается: исходные продукты остаются неизменными.

Схема 5



Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N , масс-спектрометрии высокого разрешения, элементным анализом. Сохранение азасиднового цикла в случае соединений **6a–f**, **7a–d**, **9a–c**, **10a–c**

подтверждается наличием сигнала в спектрах ЯМР ^{13}C при 165.4 ± 1 м. д., соответствующего атому углерода азасиднового цикла. В спектрах ЯМР ^{14}N помимо сигнала нитрогруппы присутствует сигнал заряженного атома азота цикла при -78.1 ± 5 м. д., а также присутствует пик в ИК спектрах при 1812 ± 26 cm^{-1} , соответствующий карбонильной группе в азасидноном цикле.

Таким образом, нами впервые изучено нуклеофильное замещение под действием S- и O-нуклеофилов в ряду 3-(нитроарил)азасиднонов. Выявлены основные закономерности превращения 3-(нитроарил)азасиднонов при действии тиофенолят-, меркапид- и фенолят-анионов и разработаны препаративные методы синтеза SR- и OR-функционализированных 3-(нитроарил)азасиднонов. Показано, что определяющими условиями замещения с сохранением азасиднового цикла в нитроарилазасиднонах под действием нуклеофилов является сочетание двух факторов: 1) *meta*-расположения нитрогруппы и азасиднового фрагмента, 2) наличие дополнительной легкоуходящей группы (атома хлора) в *ortho*-, *para*-положении к активирующим группам. Полученные данные позволяют проводить направленную функционализацию этой малоизученной гетероциклической системы.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker ALPHA в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$ (если не указано иное) при 299К. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N зарегистрированы на приборах Bruker AV-600 (151 и 43 МГц соответственно), Bruker DRX-500 (126 и 36 МГц соответственно), Bruker AM-300 (75 и 22 МГц соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$ (если не указано иное) при 299К. Химические сдвиги для ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно TMS, для ядер ^{14}N – относительно MeNO_2 . Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MATINCOS 50 (прямой ввод, ионизация ЭУ, энергия ионизации 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroOTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElementer Series II 2400. Температуры плавления определены по методу Кофлера на столике Voetius (скорость нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$) и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Merck Silicagel 60 F₂₅₄. Для колоночной хроматографии использован силикагель Silica (Kieselgel) 60 (0.04–0.063 мм).

Все химические растворители и реагенты использованы без дополнительной очистки. Синтез исходных арилазасиднонов **1a,b**^{9,18} и **5a–c**¹⁰ осуществлен в соответствии с опубликованными методиками.

2-Нитрофенилазасиднон (1c). 1. К суспензии 0.54 г (3.9 ммоль) *o*-нитроанилина в 6 мл HCl (19%) при 0–5°C добавляют по каплям раствор NaNO_2 в 6 мл H_2O , смесь перемешивают в течение 40 мин. Полученный раствор диазониевой соли при 0–5°C по каплям добавляют в

предварительно приготовленный раствор 0.16 г (3.9 ммоль) NaOH, 0.55 г (3.9 ммоль) CH_2BrNO_2 и 0.78 г KOAc в 0.4 мл H_2O и 1 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивают в течение 40 мин, образовавшийся осадок фильтруют, промывают, сушат на воздухе. Получают 1.10 г (97%) гидразона, который используют без дальнейшей очистки.

2. К раствору 1.10 г (3.8 ммоль) гидразона в 40 мл AcOH присыпают 0.65 г (7.6 ммоль) NaNO_3 , реакционную смесь кипятят в течение 30 мин (до полного исчезновения исходного субстрата, контроль методом ТСХ, элюент CHCl_3). Растворитель отгоняют при пониженном давлении, твердый остаток очищают методом колоночной хроматографии на колонке с SiO_2 (элюент CH_2Cl_2). Выход 0.63 г (80%), бесцветные иглы, т. пл. 108–109°C (CHCl_3), R_f 0.50. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3114 (сл), 1794 (с), 1777 (ос), 1539 (ср), 1352 (с), 1317 (ср), 1191 (ср), 1138 (сл), 976 (сл), 824 (сл), 787 (ср), 745 (ср), 703 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.28 (1H, д, $J = 8.6$, H Ar); 8.24 (1H, д, $J = 7.1$, H Ar); 8.20–8.11 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 164.8 (C–O); 142.3 (C–NO₂); 135.9 (CH); 135.5 (CH); 128.0 (CH); 126.9 (CH); 126.7. Спектр ЯМР ^{14}N (43 МГц), δ , м. д.: –18.08 (NO₂); –79.70 (N⁺). Найдено, m/z : 226.0570 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 226.0571.

Взаимодействие 3-(нитрофенил)азасиднонов 1a–c с тиолат-анионами – синтез дисульфидов 2a–d, 3a,b, 4a–d (общая методика). К раствору 0.2 г (0.96 ммоль) азасиднона 1a–c в 7 мл MeCN добавляют 1.44 ммоль свежеприготовленной натриевой соли соответствующего тиола или меркаптана, полученной взаимодействием соответствующего тиола или меркаптана с металлическим натрием в MeOH с последующим удалением растворителя. Реакционную смесь кипятят в течение 1–54 ч до полного исчезновения субстрата 1a–c (контроль методом ТСХ, элюент CHCl_3), растворитель отгоняют при пониженном давлении, желто-коричневый твердый остаток очищают методом колоночной хроматографии на колонке с SiO_2 (элюент CHCl_3).

1-Бром-4-[(4-нитрофенил)сульфанил]бензол (2a). Время реакции 24 ч. Выход 0.24 г (81%), желтые призмы, т. пл. 97–98°C (CHCl_3) (т. пл. 94–95°C²¹), R_f 0.52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580 (ср), 1509 (с), 1337 (с), 1087 (сл), 1068 (сл), 1009 (ср), 848 (сл), 813 (ср), 743 (сл), 475 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.14 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.72 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.52 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.33 (2H, д, $J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 8.10 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.60 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.42 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.22 (2H, д, $J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 146.4; 145.3; 136.0 (2CH); 133.1 (2CH); 129.6; 127.4 (2CH); 124.3 (2CH); 123.3. Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 142.1; 140.5; 130.7 (2CH); 128.0 (2CH); 124.7; 121.9 (2CH); 119.0 (2CH, C). Спектр ЯМР ^{14}N (22 МГц), δ , м. д.: –10.74 (NO₂). Спектр ЯМР ^{14}N (43 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: –12.78 (NO₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 311 $[\text{M}^{(81}\text{Br})]^+$ (97), 309 $[\text{M}^{(79}\text{Br})]^+$ (100), 184 (54). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.²¹

4-[(4-Нитрофенил)сульфанил]-1-хлорбензол (2b).

Время реакции 20 ч. Выход 0.18 г (71%), светло-желтые ромбы, т. пл. 87–88°C (гексан) (т. пл. 84.5–85.5°C,²¹ 89–90°C,²² 81–83°C²³), R_f 0.56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1576 (ср), 1505 (с), 1336 (с), 1090 (сл), 1079 (сл), 1014 (сл), 853 (сл), 818 (ср), 743 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.15 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.59 (4H, уш. с, H Ar); 7.33 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 146.7; 145.3; 136.0 (2CH); 134.8; 130.3 (2CH); 129.0; 127.3 (2CH); 124.4 (2CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267 $[\text{M}^{(37}\text{Cl})]^+$ (33), 265 $[\text{M}^{(35}\text{Cl})]^+$ (100), 184 (62). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.^{21–23}

Метил[(4-нитрофенил)сульфанил]ацетат (2c). Время реакции 8 ч. Выход 0.19 г (87%), желтые кристаллы, т. пл. 63–64°C (CCl_4) (т. пл. 69.8–71.2°C (EtOH),²⁴ 63–65°C²⁵), R_f 0.58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1795 (ос), 1751 (с), 1582 (сл), 1518 (ср), 1473 (сл), 1434 (сл), 1340 (с), 1329 (с), 1306 (с), 1182 (с), 1154 (ср), 1135 (ср), 1069 (сл), 882 (ср), 749 (ср), 738 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.15 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 7.52 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 4.17 (2H, с, CH_2); 3.67 (3H, с, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 169.0 (C=O); 146.0; 144.8; 126.4 (2CH); 123.8 (2CH); 112.4; 52.5 (CH_2); 33.1 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 227 $[\text{M}]^+$ (100), 168 (68), 121 (39). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.^{24,25}

4-[(4-Нитрофенил)сульфанил]метил]-1-хлорбензол (2d).

Время реакции 4 ч. Выход 0.19 г (68%), светло-желтые призмы, т. пл. 122–124°C (гексан) (т. пл. 119–121°C (EtOH–Me₂CO)²⁶), R_f 0.60 (CHCl_3 –MeOH, 10:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1576 (с), 1500 (с), 1331 (с), 1096 (ср), 853 (сл), 836 (ср), 741 (ср), 494 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.12 (2H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.54 (2H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.47 (2H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.38 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 4.43 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 147.9; 145.8; 136.6; 133.2; 131.9 (2CH); 129.7 (2CH); 127.8 (2CH); 125.1 (2CH); 35.4 (CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 $[\text{M}]^+$ (10), 125 (100).

1-[(4-Бромфенил)сульфанил]-3-нитробензол (3a).

Время реакции 54 ч. Выход 0.05 г (17%), желтые кристаллы, т. пл. 132–134°C (CHCl_3) (т. пл. 132–134°C²⁷), R_f 0.52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2922 (сл), 1526 (ср), 1459 (сл), 1348 (с), 1066 (сл), 1007 (сл), 815 (сл), 729 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.09 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.97 (1H, с, H Ar); 7.67–7.61 (4H, м, H Ar); 7.41 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 148.4 (C–NO₂); 138.1; 135.5 (CH); 134.4 (2CH); 132.9 (2CH); 131.8; 130.9 (CH); 123.2 (CH); 122.3; 121.9 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (43 МГц), δ , м. д.: –11.69 (NO₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 311 $[\text{M}^{(81}\text{Br})]^+$ (9), 309 $[\text{M}^{(79}\text{Br})]^+$ (9), 281, 279 (100). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.²⁷

3-Нитро-1-[(4-хлорфенил)сульфанил]бензол (3b).

Время реакции 54 ч. Выход 0.06 г (23%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 69–70°C (CCl_4) (т. пл. 70.5–71.5°C,²¹ 70–71°C²²), R_f 0.48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3449 (сл), 1519 (с), 1475 (сл), 1347 (с), 1274 (сл), 1124 (сл), 1093 (ср), 1011 (сл), 876 (сл), 838 (сл), 820 (сл), 794 (сл), 746 (сл),

728 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.10 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.97 (1H, с, H Ar); 7.71–7.64 (2H, м, H Ar); 7.52 (4H, уш. с, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 148.4 (C–NO₂); 138.3; 135.4 (CH); 134.4 (2CH); 133.9; 131.1; 131.0 (CH); 130.1 (2CH); 123.1 (CH); 121.8 (CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})^+$] (33), 265 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})^+$] (100), 184 (81). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.^{21,22}

1-[(4-Бромфенил)сульфанил]-2-нитробензол (4а). Время реакции 1 ч. Выход 0.20 г (67%), ярко-желтые иглы, т. пл. 109–111°C (CHCl₃) (т. пл. 94–96°C²⁸), R_f 0.46. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3431 (сл), 1593 (ср), 1561 (ср), 1511 (с), 1333 (с), 1304 (с), 1008 (ср), 820 (ср), 785 (сл), 732 (с). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.23 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.73 (2H, д, $J = 7.7$, H Ar); 7.61–7.52 (3H, м, H Ar); 7.41 (1H, т, $J = 7.4$, H Ar); 6.92 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 145.1 (C–NO₂); 137.1 (2CH); 136.4; 134.5 (CH); 133.3 (2CH); 130.0; 128.6 (CH); 126.4 (CH); 125.7 (CH); 123.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 311 [$\text{M}^{(81}\text{Br})^+$] (7), 309 [$\text{M}^{(79}\text{Br})^+$] (7), 166 (100). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.²⁸

2-Нитро-1-[(4-хлорфенил)сульфанил]бензол (4б). Время реакции 5 ч. Выход 0.17 г (65%), желтые кристаллы, т. пл. 102–104°C (CCl₄), (т. пл. 96–98°C²¹, 97–98°C²³, 94–96°C²⁸), R_f 0.50. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1591 (сл), 1509 (с), 1475 (сл), 1337 (с), 1305 (ср), 1252 (сл), 1092 (сл), 1013 (сл), 821 (сл), 742 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.24 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.62–7.57 (5H, м, H Ar); 7.42 (1H, т, $J = 7.7$, H Ar); 6.92 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.^{21,23,28}

Метил[(2-нитрофенил)сульфанил]ацетат (4с). Время реакции 3 ч. Выход 0.14 г (66%), светло-оранжевые иглы (жидкость²⁹), т. пл. 90–92°C (CCl₄), R_f 0.62. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3440 (с), 1566 (сл), 1729 (с), 1511 (ср), 1336 (с), 1301 (с), 1197 (ср), 1165 (ср), 993 (сл), 734 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.22 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.73 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.59 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.43 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 4.13 (2H, с, CH₂); 3.66 (3H, с, OCH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 169.2 (C=O); 145.6 (C–NO₂); 135.2; 134.4 (CH); 127.4 (CH); 125.9 (CH); 125.8 (CH); 52.5 (CH₂); 33.9 (CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 227 [M^+] (58), 138 (100). Спектры полученного соединения соответствуют литературным.²⁹

2-Нитро-1-[(4-хлорбензил)сульфанил]бензол (4д). Время реакции 2 ч. Выход 0.16 г (58%), оранжевые кристаллы, т. пл. 78–80°C (CHCl₃), R_f 0.62. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3433 (сл), 1595 (ср), 1562 (ср), 1510 (с), 1490 (с), 1337 (с), 1307 (с), 1254 (сл), 1095 (ср), 1016 (сл), 833 (сл), 733 (с). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.18 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.71–7.70 (2H, м, H Ar); 7.47 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.40–7.37 (3H, м, H Ar); 4.36 (2H, с, CH₂).

Взаимодействие изомерных 3-(хлорнитрофенил)-1,2,3,4-оксатриазолий-5-олатов 5а,б с тиолами, меркаптанами или фенолами (общая методика). К раствору 0.2 г (0.82 ммоль) азасиднона 5а,б в 7 мл

MeCN добавляют 1.23 ммоль свежеприготовленной натриевой соли соответствующего тиола, меркаптана или фенола, полученной взаимодействием соответствующего тиола, меркаптана или фенола с металлическим натрием в MeOH с последующим удалением растворителя. Реакционную смесь кипятят до полного исчезновения субстрата (контроль методом ТСХ, элюент CHCl₃), растворитель отгоняют при пониженном давлении, желто-коричневый твердый остаток очищают методом колоночной хроматографии на колонке с SiO₂, элюент CHCl₃ для соединений 6а–f, 7а–d, 9а и 10а–с, CHCl₃–MeOH, 20:1 для соединения 9б, CHCl₃–MeOH, 10:1 для соединения 9с.

4-[(4-Бромфенил)сульфанил]-3-нитрофенилазасиднон (6а). Время реакции 1.5 ч. Выход 0.28 г (86%), желтые кристаллы, т. пл. 207–209°C (CHCl₃), R_f 0.44. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3106 (сл), 3076 (сл), 1834 (ос), 1602 (сл), 1519 (с), 1470 (ср), 1368 (сл), 1336 (с), 1344 (с), 1009 (ср), 820 (с), 744 (ср), 732 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.83 (1H, с, H Ar); 8.25 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.81 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.63 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.19 (1H, д, $J = 9.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 165.0 (C–O); 144.3 (C–NO₂); 144.0; 137.6 (2CH); 133.8 (2CH); 131.1; 130.0 (CH); 128.4; 126.1 (CH); 125.1; 119.2 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (36 МГц), δ , м. д.: –14.61 (NO₂); –73.48 (N⁺). Найдено, m/z : 418.9225 [$\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{Na}^+$]. C₁₃H₇(⁸¹Br)N₄NaO₄S. Вычислено, m/z : 418.9243. Найдено, m/z : 416.9254 [$\text{M}^{(79}\text{Br})+\text{Na}^+$]. C₁₃H₇(⁷⁹Br)N₄NaO₄S. Вычислено, m/z : 416.9264.

3-Нитро-4-[(4-хлорфенил)сульфанил]фенилазасиднон (6б). Время реакции 1.5 ч. Выход 0.22 г (76%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 183–185°C (CHCl₃), R_f 0.42. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3107 (сл), 3079 (сл), 1838 (ос), 1603 (сл), 1577 (сл), 1521 (с), 1475 (ср), 1369 (сл), 1346 (с), 1250 (ср), 1186 (ср), 1091 (ср), 1013 (ср), 985 (ср), 823 (с), 745 (с), 730 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.81 (1H, с, H Ar); 8.26 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.75 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.70 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.20 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 165.0 (C–O); 144.3 (C–NO₂); 144.1; 137.5 (2CH); 136.2; 131.1; 130.9 (2CH); 130.0 (CH); 127.9; 126.2 (CH); 119.2 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (36 МГц), δ , м. д.: –13.70 (NO₂); –74.60 (N⁺). Найдено, m/z : 374.9742 [$\text{M}^{(37}\text{Cl})+\text{Na}^+$]. C₁₃H₇(³⁷Cl)N₄NaO₄S. Вычислено, m/z : 374.9740. Найдено, m/z : 372.9771 [$\text{M}^{(35}\text{Cl})+\text{Na}^+$]. C₁₃H₇(³⁵Cl)N₄NaO₄S. Вычислено, m/z : 372.9769. Найдено, %: C 43.75; H 2.04; N 15.69. C₁₃H₇ClN₄O₄S·1/3H₂O. Вычислено, %: C 43.77; H 2.17; N 15.70.

4-[(4-Метилфенил)сульфанил]-3-нитрофенилазасиднон (6с). Время реакции 1.5 ч. Выход 0.22 г (81%), ромбы канареечного цвета, т. пл. 165–167°C (CCl₄–CHCl₃, 1:1), R_f 0.44. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110 (сл), 3084 (сл), 1796 (ос), 1600 (с), 1578 (сл), 1524 (с), 1489 (сл), 1363 (ср), 1327 (с), 1245 (ср), 1183 (с), 1141 (сл), 1106 (ср), 1040 (сл), 988 (сл), 818 (с), 745 (с), 716 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.80 (1H, с, H Ar); 8.26 (1H, с, H Ar); 7.56 (2H, с, H Ar); 7.45 (2H, с, H Ar); 7.14 (1H, с, H Ar); 2.43 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 165.0 (C–O); 145.2; 144.0 (C–NO₂); 141.3; 135.7

(2CH); 131.5 (2CH); 130.9; 129.6 (CH); 126.0 (CH); 125.1; 119.1 (CH); 21.0 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N (36 МГц), δ, м. д.: –13.87 (NO₂); –75.87 (N⁺). Найдено, *m/z*: 348.0751 [M+NH₄]⁺. C₁₃H₁₄N₅O₄S. Вычислено, *m/z*: 348.0751.

4-[(2-Метокси-2-оксоэтил)сульфанил]-3-нитрофенилазасиднон (6d). Время реакции 5 ч. Выход 0.2 г (78%), желтые призмы, т. пл. 132–133°C (CHCl₃), *R_f* 0.54. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3112 (сл), 3091 (сл), 1786 (ос), 1732 (с), 1527 (с), 1323 (с), 1305 (с), 1189 (с), 1157 (с), 990 (ср), 899 (ср), 748 (с). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.81 (1H, д, *J* = 1.8, H Ar); 8.38 (1H, д, *J* = 7.1, *J* = 1.9, H Ar); 7.92 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 4.35 (2H, с, CH₂); 3.72 (3H, с, OCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц), δ, м. д.: 168.7 (C=O); 165.0 (C–O); 145.0 (C–NO₂); 142.5; 130.8; 129.2 (CH); 125.7 (CH); 119.2 (CH); 52.8 (CH₂); 34.0 (OCH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N (36 МГц), δ, м. д.: –16.48 (NO₂); –77.33 (N⁺). Найдено, *m/z*: 335.0053 [M+Na]⁺. C₁₀H₈N₄NaO₆S. Вычислено, *m/z*: 335.0057.

3-Нитро-4-[(4-хлорбензил)сульфанил]фенилазасиднон (6e). Время реакции 72 ч. Выход 0.17 г (57%), желтые иглы, т. пл. 165–167°C (CCl₄–CHCl₃, 1:1), *R_f* 0.48. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3107 (сл), 3089 (сл), 1796 (ос), 1598 (ср), 1523 (с), 1492 (ср), 1368 (сл), 1319 (с), 1254 (сл), 1189 (сл), 1097 (ср), 843 (ср), 746 (с). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.78 (1H, д, *J* = 9.1, H Ar); 8.37 (1H, д, *J* = 8.9, *J* = 2.1, H Ar); 8.06 (1H, д, *J* = 9.1, H Ar); 7.54 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.45 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 4.55 (2H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц), δ, м. д.: 166.1 (C–O); 146.0 (C–NO₂); 144.3; 135.2; 133.6; 132.3 (2CH); 131.8; 130.4 (CH); 129.9 (2CH); 126.8 (CH); 120.3 (CH); 36.5 (CH₂). Спектр ЯМР ¹⁴N (43 МГц), δ, м. д.: –17.21 (NO₂); –76.82 (N⁺). Найдено, *m/z*: 388.9911 [M(³⁷Cl)+Na]⁺. C₁₄H₉(³⁷Cl)N₄NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 388.9896. Найдено, *m/z*: 386.9938 [M(³⁵Cl)+Na]⁺. C₁₄H₉(³⁵Cl)N₄NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 386.9925.

4-[(2-Бутан-2-ил)сульфанил]-3-нитрофенилазасиднон (6f). Время реакции 96 ч. Выход 0.1 г (41%), желтые кристаллы, т. пл. 147–148°C (CCl₄–CHCl₃, 1:1), *R_f* 0.52. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3077 (сл), 2963 (сл), 1813 (ос), 1766 (сл), 1603 (ср), 1577 (ср), 1523 (с), 1374 (ср), 1334 (с), 1246 (ср), 1107 (ср), 993 (ср), 825 (сл), 751 (ср). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.01 (1H, д, *J* = 2.3, H Ar); 8.30 (1H, д, *J* = 9.0, *J* = 2.4, H Ar); 7.68 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 2.93 (2H, д, *J* = 6.8, CH₂); 2.14–2.03 (1H, м, CH); 1.19 (3H, с, CH₃); 1.17 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.75 (1H, с, H Ar); 8.31 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.94 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 3.07 (2H, д, *J* = 6.3, CH₂); 1.95 (1H, т, *J* = 6.3, CH); 1.08 (3H, с, CH₃); 1.06 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц), δ, м. д.: 165.0 (C–O); 145.2 (C–NO₂); 143.9; 130.2; 129.1 (CH); 125.5 (CH); 119.1 (CH); 40.0 (CHCH₃); 27.0 (CH₂); 21.9 (2CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N (43 МГц), δ, м. д.: –15.47 (NO₂); –75.65 (N⁺). Найдено, *m/z*: 314.0914 [M+NH₄]⁺. C₁₁H₁₆N₅O₄S. Вычислено, *m/z*: 314.0918.

2-[(4-Бромфенил)сульфанил]-5-нитрофенилазасиднон (7a). Время реакции 1.5 ч. Выход 0.24 г (74%), желтые кристаллы, т. пл. 152–154°C (CHCl₃), *R_f* 0.50. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3082 (сл), 1785 (ос), 1584 (сл), 1518 (с), 1467 (ср), 1339 (с), 1322 (с), 1182 (ср), 1065 (сл),

1007 (ср), 883 (сл), 822 (ср), 741 (ср). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.84 (1H, д, *J* = 2.0, H Ar); 8.44 (1H, д, *J* = 9.0, *J* = 2.1, H Ar); 7.77 (2H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.58 (2H, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.38 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц), δ, м. д.: 164.7 (C–O); 145.4 (C–NO₂); 142.7; 136.8 (2CH); 133.6 (2CH); 131.2; 130.8 (CH); 128.0; 127.9 (CH); 124.7; 121.9 (CH). Спектр ЯМР ¹⁴N (36 МГц), δ, м. д.: –16.64 (NO₂); –81.33 (N⁺). Найдено, *m/z*: 418.9241 [M(⁸¹Br)+Na]⁺. C₁₃H₇(⁸¹Br)N₄NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 418.9243. Найдено, *m/z*: 416.9261 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺. C₁₃H₇(⁷⁹Br)N₄NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 416.9264.

5-Нитро-2-[(4-хлорфенил)сульфанил]фенилазасиднон (7b). Время реакции 1.5 ч. Выход 0.20 г (69%), желтые кристаллы, т. пл. 141–143°C (CHCl₃), *R_f* 0.50. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3100 (сл), 1798 (ос), 1587 (ср), 1521 (с), 1469 (ср), 1347 (с), 1336 (с), 1188 (ср), 1094 (сл), 1067 (сл), 1013 (ср), 819 (ср), 748 (сл), 738 (ср). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.82 (1H, д, *J* = 1.6, H Ar); 8.42 (1H, д, *J* = 8.9, *J* = 1.7, H Ar); 7.63 (4H, т, *J* = 9.2, H Ar); 7.34 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц), δ, м. д.: 164.7 (C–O); 145.3 (C–NO₂); 142.9; 136.6 (2CH); 136.0; 131.0; 130.7 (2CH); 130.6 (CH); 127.8 (CH); 127.3; 121.8 (CH). Спектр ЯМР ¹⁴N (43 МГц), δ, м. д.: –14.69 (NO₂); –76.91 (N⁺). Найдено, *m/z*: 374.9737 [M(³⁷Cl)+Na]⁺. C₁₃H₇(³⁷Cl)N₄NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 374.9740. Найдено, *m/z*: 372.9763 [M(³⁵Cl)+Na]⁺. C₁₃H₇(³⁵Cl)N₄NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 372.9769.

2-[(4-Метилфенил)сульфанил]-5-нитрофенилазасиднон (7c). Время реакции 1.5 ч. Выход 0.20 г (74%), желтые иглы, т. пл. 146–147°C (CHCl₃), *R_f* 0.48. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1811 (ос), 1790 (с), 1586 (ср), 1519 (с), 1467 (ср), 1344 (с), 1286 (ср), 1181 (ср), 1068 (сл), 1019 (сл), 816 (ср), 747 (сл), 738 (сл). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.81 (1H, с, H Ar); 8.43 (1H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.53 (2H, д, *J* = 7.8, H Ar); 7.40 (2H, д, *J* = 7.8, H Ar); 7.23 (1H, д, *J* = 9.0, H Ar); 2.39 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц), δ, м. д.: 164.7 (C–O); 145.0 (C–NO₂); 144.1; 141.1; 135.2 (2CH); 131.4 (2CH); 130.6; 129.8 (CH); 127.8 (CH); 124.3; 121.9 (CH); 20.9 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N (22 МГц), δ, м. д.: –16.06 (NO₂); –79.28 (N⁺). Найдено, *m/z*: 348.0759 [M+NH₄]⁺. C₁₄H₁₄N₅O₄S. Вычислено, *m/z*: 348.0761.

2-[(2-Метокси-2-оксоэтил)сульфанил]-5-нитрофенилазасиднон (7d). Время реакции 8 ч. Выход 0.18 г (70%), желтые кристаллы, т. пл. 114–115°C (CHCl₃), *R_f* 0.56. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1795 (ос), 1751 (с), 1582 (ср), 1518 (ср), 1473 (сл), 1432 (сл), 1340 (с), 1329 (с), 1306 (с), 1201 (ср), 1182 (с), 1135 (ср), 1069 (ср), 882 (ср), 749 (ср), 738 (ср). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.76 (1H, с, H Ar); 8.51 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.89 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 3.89 (2H, с, CH₂); 3.81 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125 МГц), δ, м. д.: 167.9 (C=O); 164.5 (C–O); 145.5 (C–NO₂); 142.1; 132.3; 129.6 (CH); 127.3 (CH); 121.0 (CH); 53.3 (CH₂); 35.4 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N (36 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: –17.69 (NO₂); –75.90 (N⁺). Найдено, *m/z*: 335.0058 [M+Na]⁺. C₁₀H₈N₄NaO₆S. Вычислено, *m/z*: 335.0057.

3-Нитро-4-(2-нитрофенокси)фенилазасиднон (9a). Время реакции 16 ч. Выход 0.22 г (78%), светло-желтые призмы, т. пл. 141–143°C (CHCl₃–CCl₄, 1:1), *R_f* 0.50.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 3407 (сл), 1802 (ос), 1594 (сп), 1540 (с), 1527 (с), 1479 (сл), 1351 (с), 1265 (сп), 1189 (сп), 1139 (сп), 861 (сл), 817 (сл), 780 (сл), 746 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.85 (1H, с, H Ar); 8.36 (1H, уш. с, H Ar); 8.29 (1H, уш. с, H Ar); 7.93 (1H, уш. с, H Ar); 7.67 (2H, уш. с, H Ar); 7.45 (1H, уш. с, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 166.2 (C–O); 153.9; 147.2; 142.4; 140.9; 137.4 (CH); 130.2; 128.9 (CH); 128.6 (CH); 127.7 (CH); 124.8 (CH); 121.4 (CH); 121.0 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (43 МГц), δ , м. д.: –16.87 (NO_2); –76.40 (N^+). Найдено, m/z : 368.0233 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{NaO}_7$. Вычислено, m/z : 368.0238.

4-(3,5-Динитрофенокси)-3-нитрофенилазасиднон (9b). Время реакции 2 ч. Выход 0.18 г (56%), призмы песочного цвета, т. пл. 173–175°C (CHCl_3), R_f 0.40. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3111 (сл), 1801 (ос), 1609 (сл), 1541 (ос), 1345 (с), 1268 (с), 1183 (сп), 1078 (сл), 979 (сл), 903 (сл), 889 (сл), 859 (сл), 830 (сл), 730 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.87 (1H, с, H Ar); 8.79 (1H, с, H Ar); 8.65 (2H, с, H Ar); 8.44 (1H, д, $J = 7.4$, H Ar); 7.67 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 165.1 (C–O); 155.4; 152.2; 149.3; 140.7; 129.9; 128.1 (CH); 122.4 (CH); 121.3 (2CH); 120.2 (CH); 115.5 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (36 МГц), δ , м. д.: –15.20 (NO_2); –76.11 (N^+). Найдено, m/z : 413.0092 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_6\text{NaO}_9$. Вычислено, m/z : 413.0088. Найдено, %: С 40.07; Н 1.58; N 21.42. $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_9$. Вычислено, %: С 40.01; Н 1.55; N 21.54.

4-[4-(Ацетиламино)фенокси]-3-нитрофенилазасиднон (9с). Время реакции 2 ч. Выход 0.26 г (88%), белые кристаллы, т. пл. 237–239°C (CHCl_3), R_f 0.50 (CHCl_3 –MeOH, 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3274 (сп), 1813 (ос), 1765 (сл), 1661 (с), 1533 (с), 1334 (с), 1279 (с), 1197 (с), 1157 (сл), 990 (сл), 852 (сп), 741 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.11 (1H, с, NH); 8.76 (1H, с, H Ar); 8.30 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.82 (2H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.26–7.22 (3H, м, H Ar); 2.06 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 168.4 (C=O); 165.0 (C–O); 154.3; 148.5; 139.7; 137.6; 127.9; 127.5 (CH); 120.9 (4CH); 119.7 (CH); 119.6 (CH); 24.0 (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N (36 МГц), δ , м. д.: –19.81 (NO_2); –76.02 (N^+). Найдено, m/z : 358.0778 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$. Вычислено, m/z : 358.0782.

5-Нитро-2-(2-нитрофенокси)фенилазасиднон (10a). Время реакции 4 ч. Выход 0.25 г (88%), бесцветные призмы, т. пл. 169–170°C (CHCl_3), R_f 0.44. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3085 (сл), 1796 (ос), 1595 (сп), 1531 (с), 1495 (сп), 1481 (сп), 1353 (с), 1325 (сп), 1277 (с), 1182 (сп), 900 (сл), 754 (сп), 743 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.97 (1H, с, H Ar); 8.56 (1H, д, $J = 9.4$, H Ar); 8.26 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.93 (1H, т, $J = 9.2$, H Ar); 7.68–7.63 (2H, м, H Ar); 7.38 (1H, д, $J = 9.3$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 165.0 (C–O); 154.8; 145.4; 142.5; 141.3; 136.3 (CH); 130.3 (CH); 128.0 (CH); 126.6 (CH); 124.1 (CH); 123.8; 123.5 (CH); 118.3 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (22 МГц), δ , м. д.: –13.36 (NO_2); –78.91 (N^+). Найдено, m/z : 363.0682 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_7$. Вычислено, m/z : 363.0684.

5-Нитро-2-(3,5-динитрофенокси)фенилазасиднон (10b). Время реакции 2 ч. Выход 0.27 г (84%), призмы песочного цвета, т. пл. 185–186°C (CHCl_3), R_f 0.46.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 3092 (сп), 1790 (ос), 1603 (сп), 1540 (с), 1494 (сп), 1350 (с), 1275 (с), 1252 (сп), 1191 (сп), 1082 (сл), 978 (сл), 736 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.97 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 8.79 (1H, с, H Ar); 8.67 (2H, с, H Ar); 8.61 (1H, д, $J = 9.4$, $J = 2.7$, H Ar); 7.60 (1H, д, $J = 9.3$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 165.0 (C–O); 154.4; 154.1; 149.2 (CH); 143.1; 130.2 (CH); 124.9; 123.2 (CH); 122.2 (2CH); 120.0 (CH); 116.1 (CH). Спектр ЯМР ^{14}N (43 МГц), δ , м. д.: –13.04 (NO_2); –82.68 (N^+). Найдено, m/z : 413.0084 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_7\text{NaO}_9$. Вычислено, m/z : 413.0088.

2-[4-(Ацетиламино)фенокси]-5-нитрофенилазасиднон (10с). Время реакции 6 ч. Выход 0.18 г (61%), бежевые иглы, т. пл. 190–192°C (CHCl_3), R_f 0.58 (CHCl_3 –MeOH, 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3306 (сл), 1787 (ос), 1671 (с), 1609 (с), 1548 (с), 1521 (с), 1507 (с), 1491 (с), 1406 (сл), 1353 (с), 1275 (с), 1250 (с), 1185 (с), 848 (сп), 742 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.10 (1H, с, NH); 9.92 (1H, с, H Ar); 8.53 (1H, д, $J = 9.0$, H Ar); 7.72 (2H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.22 (3H, д, $J = 8.7$, H Ar); 2.06 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 168.5 (C=O); 165.1 (C–O); 156.3; 148.0; 141.5; 137.8; 130.3 (CH); 123.6; 123.4 (CH); 121.1 (2CH); 120.8 (2CH); 118.0 (CH); 24.0 (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N (43 МГц), δ , м. д.: –9.37 (NO_2); –80.45 (N^+). Найдено, m/z : 380.0596 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{NaO}_6$. Вычислено, m/z : 380.0602.

Взаимодействие 3-(хлорнитрофенил)азасиднона 5с с тиолами и меркаптанами (общая методика). Метод I. К раствору 0.2 г (0.82 ммоль) азасиднона 5с в 7 мл MeCN добавляют 1.23 ммоль свежеприготовленной натриевой соли соответствующего тиола или меркаптана, полученной взаимодействием соответствующего тиола (меркаптана) с металлическим натрием в MeOH с последующим удалением растворителя. Реакционную смесь кипятят до полного исчезновения субстрата (контроль методом ТСХ, элюент CHCl_3), растворитель отгоняют при пониженном давлении, желто-коричневый твердый остаток очищают методом колоночной хроматографии на колонке с SiO_2 (элюент CHCl_3).

Метод II. К раствору 0.2 г (0.82 ммоль) арилазасиднона 5с в 8 мл абсолютного EtOH добавляют 0.07 г (1.24 ммоль) КОН и 1.23 ммоль соответствующего тиола или меркаптана. Реакционную смесь кипятят до полного исчезновения субстрата (контроль методом ТСХ, элюент CHCl_3), растворитель удаляют при пониженном давлении, сухой остаток хроматографируют на колонке с SiO_2 (элюент CHCl_3).

2-[(4-Бромфенил)сульфанил]-1-нитро-4-хлорбензол (8a) получают по методу II, время реакции 2 ч. Выход 0.22 г (77%), желтоватые призмы, т. пл. 142–143°C (CCl_4) (т. пл. 131–132°C³⁰), R_f 0.46. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1589 (сп), 1556 (сп), 1510 (сп), 1471 (сп), 1450 (сп), 1327 (с), 1302 (сп), 1289 (сп), 1119 (сп), 1067 (сл), 1008 (сп), 859 (сп), 819 (сп), 749 (сл), 510 (сл), 486 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.28 (1H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.78 (2H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.60 (2H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.49 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 6.75 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 143.5 (C– NO_2); 139.6; 139.4; 137.5 (2CH); 133.6 (2CH); 129.1; 127.9 (CH); 127.1 (CH); 126.3

(CH); 124.7. Спектр ЯМР ^{14}N (36 МГц), δ , м. д.: –13.21 (NO_2). Найдено, m/z : 369.8907 $[\text{M}(^{81}\text{Br})(^{37}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_7(^{81}\text{Br})(^{37}\text{Cl})\text{NNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 369.8912. Найдено, m/z : 367.8929 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrClNNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 367.8940. Найдено, m/z : 365.8954 $[\text{M}(^{79}\text{Br})(^{35}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_7(^{79}\text{Br})(^{35}\text{Cl})\text{NNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 365.8962. Спектры полученного соединения соответствуют литературным.³⁰

1-Нитро-4-хлор-2-[(4-хлорфенил)сульфанил]бензол (8b) получают по методу II, время реакции 2 ч. Выход 0.2 г (81%), светло-желтые иглы, т. пл. 131–133°C (CHCl_3) (т. пл. 121–123°C (CH_2Cl_2 – петролейный эфир)³¹), R_f 0.50. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1589 (сл), 1556 (сп), 1511 (сп), 1474 (сл), 1327 (с), 1302 (сп), 1119 (сл), 1089 (сп), 1011 (сл), 859 (сп), 822 (с), 747 (сл), 500 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.27 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.65 (4H, уш. с, H Ar); 7.47 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 6.72 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 143.4 (C– NO_2); 139.7; 139.6; 137.3 (2CH); 135.9; 130.7 (2CH); 128.5; 127.9 (CH); 127.0 (CH); 126.3 (CH). Найдено, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})]^+$ (12), 301 $[\text{M}(^{37}\text{Cl})]^+$ (12), 200 (100), 202 (100). Найдено, %: C 48.06; H 2.34; N 4.51. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 48.02; H 2.35; N 4.67. Спектры полученного соединения соответствуют литературным.³¹

1-Нитро-2-[(4-метилфенил)сульфанил]-4-хлорбензол (8с) получают по методу II, время реакции 2 ч. Выход 0.15 г (65%), желтые кристаллы, т. пл. 125–127°C (CHCl_3) (т. пл. 127°C³²), R_f 0.52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1584 (сп), 1556 (сп), 1507 (сп), 1497 (сп), 1331 (с), 1299 (сп), 1291 (сп), 1121 (сл), 1107 (сл), 860 (сл), 813 (сп), 507 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.27 (1H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.54 (2H, д, $J = 7.7$, H Ar); 7.46–7.40 (3H, м, H Ar); 6.66 (1H, с, H Ar); 2.40 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 142.9 (C– NO_2); 141.1; 141.0; 139.5; 135.7 (2CH); 131.4 (2CH); 127.9 (CH); 126.5 (CH); 125.8 (CH); 125.6. Найдено, m/z : 303.9990 $[\text{M}(^{37}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}(^{37}\text{Cl})\text{NNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 303.9984. Найдено, m/z : 302.0019 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}(^{35}\text{Cl})\text{NNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 302.0013.

Метил[(2-нитро-5-хлорфенил)сульфанил]ацетат (8d) получают по методу I, время реакции 2 ч. Выход 0.17 г (79%), желтые иглы, т. пл. 79–80°C (гексан), R_f 0.54. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1732 (с), 1588 (сп), 1557 (сп), 1506 (с), 1434 (сл), 1333 (с), 1269 (с), 1122 (сл), 1005 (сл), 875 (сл), 859 (сл), 753 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.24 (1H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.64 (1H, с, H Ar); 7.49 (1H, д, $J = 8.8$, H Ar); 4.23 (2H, с, CH_2); 3.67 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц), δ , м. д.: 169.1 (C=O); 144.1 (C– NO_2); 139.6; 137.9; 127.8 (CH); 126.8 (CH); 125.8 (CH); 52.6 (CH_2); 33.8 (CH_3). Найдено, m/z : 281.0172 $[\text{M}(^{37}\text{Cl})+\text{NH}_4]^+$. $\text{C}_9\text{H}_{12}(^{37}\text{Cl})\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, m/z : 281.0172. Найдено, m/z : 279.0203 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})+\text{NH}_4]^+$. $\text{C}_9\text{H}_{12}(^{35}\text{Cl})\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, m/z : 279.0201.

1-Нитро-4-хлор-2-[(4-хлорбензил)сульфанил]бензол (8е) получают по методу II, время реакции 22 ч. Выход 0.09 г (35%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 132–134°C (CCl_4), R_f 0.48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1588 (сп), 1557 (сл), 1504 (с), 1491 (сл), 1331 (с), 1304 (сп), 1294 (сл), 1121 (сл), 1094 (сл), 858 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.

(J , Гц): 8.21 (1H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.73 (1H, с, H Ar); 7.47–7.40 (5H, м, H Ar); 4.45 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц), δ , м. д.: 143.8 (C– NO_2); 139.5; 138.6; 134.3; 132.3; 131.0 (2CH); 128.6 (2CH); 127.6 (CH); 126.8 (CH); 125.4 (CH); 35.2 (CH_2). Найдено, m/z : 337.9594 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})(^{37}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_9(^{35}\text{Cl})(^{37}\text{Cl})\text{NNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 337.9594. Найдено, m/z : 335.9624 $[\text{M}(^{35}\text{Cl})(^{35}\text{Cl})+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_9(^{35}\text{Cl})_2\text{NNaO}_2\text{S}$. Вычислено, m/z : 335.9623.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

- (a) Makhova, N. N.; Belen'kii, L. I.; Gazieva, G. A.; Dalinger, I. L.; Konstantinova, L. S.; Kuznetsov, V. V.; Kravchenko, A. N.; Krayushkin, M. M.; Rakitin, O. A.; Starosotnikov, A. M.; Fershtat, L. L.; Shevelev, S. A.; Shirinian, V. Z.; Yarovenko, V. N. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 55. (b) Zlotin, S. G.; Dalinger, I. L.; Makhova, N. N.; Tartakovskiy, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 1.
- Fraser, W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Elsevier, 2008, vol. 6, p. 425.
- (a) Cherepanov, I. A.; Moiseev, S. K. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2020**, *131*, 49. (b) Browne, D. L.; Harrity, J. P. A. *Tetrahedron* **2010**, 553. (c) Fraser, W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Elsevier, 2008, vol. 6, p. 212.
- (a) Artem'eva, M. M.; Postnikov, A. B.; Akin'fieva, O. V.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A.; Medvedev, O. S.; Medvedeva, N. A. *Eksp. Klin. Farmakoter.* **2012**, *75*(8), 11. (b) Medvedeva, N. A.; Postnikov, A. B.; Artem'eva, M. M.; Medvedev, O. S.; Shevelev, S. A.; Cherkasova, T. I.; Dalinger, I. L. Patent RU 2351328 2009. (c) Lund, M. Q.; Keir, L. B.; Glennon, R. A.; Egle, J. L. *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 1503. (d) Kier, L. B.; Al-Shamma, A.; Campbell, D.; Patil, P. N.; Tye, A. *Nature* **1966**, 210 5037, 742.
- Karup, G. L.; Preikschat, H. E.; Pedersen, S. B.; Corell, T. N.; Wilhelmsen, E. S. Patent WO 96/11191, 1996.
- Laursen, E.; Mulvany, M. J.; Simonsen, U. *Pulm. Pharmacol. Ther.* **2006**, *19*, 179.
- Noskov, D. S.; Khmelshchikov, Y. V. Patent RU 2600845, 2016 [WO 2016/003327].
- Wood, J.; Jones, R. F.; Davies, J. H. Patent GB 2015878, 1979.
- Dalinger, I. L.; Serushkina, O. V.; Muravyev, N. V.; Meerov, D. B.; Miroshnichenko, E. A.; Kon'kova, T. S.; Suponitsky, K. Yu.; Vener, M. V.; Sheremetev, A. B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 18669.
- Dalinger, I. L.; Serushkina, O. V.; Lipilin, D. L.; Anisimov, A. A.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 802.
- Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Shkineva, T. K.; Sheremetev, A. B. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 811.
- (a) Serushkin, V. V.; Sinditskii, V. P.; Filatov, S. A.; Kulagina, P. D.; Nguyen, V. T.; Vatsadze, I. A.; Dalinger, I. L.; Sheremetev, A. B. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propulsion* **2018**, *17*, 147. (b) Yang, X.; Bian, C.; Duan, H.; Ma, J.; Zhu, N.; Wang, J. *Polyhedron* **2022**, *217*, 115734.
- Gettings, M. L.; Finch, S. E. D.; Sethia, A.; Byrd, E. F. C.; Zeller, M.; Pierce D. G. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11, 7607.
- Gettings, M. L.; Thoenen, M. T.; Byrd, E. F. C.; Sabatini, J. J.; Zeller, M.; Piercey, D. G. *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 14530.

15. (a) Sinditskii, V. P.; Serushkin, V. V.; Yudin, N. V.; Melnikova, L. Ya.; Serushkina, O. V.; Lipilin, D. L.; Shkineva, T. K.; Dalinger, I. L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2022**, 147, 12871. (b) Gettings, M.; Piercey, D. *Energ. Mater. Front.* **2020**, 1, 136.
16. Zhilin, E. S.; Bystrov, D. M.; Ananyev, I. V.; Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *Chem.–Eur. J.* **2019**, 25, 14284.
17. Zhilin, E. S.; Ustyuzhanina, N. E.; Fershtat, L. L.; Nifantiev, N. E.; Makhova, N. N. *Chem. Biol. Drug Des.* **2022**, 100, 1017.
18. Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L.; Gulevskaya, V. I.; Cherkasova, T. I.; Vinogradov, V. M.; Ugrak, B. I.; Starosotnikov, A. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, 35, 363.
19. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
20. (a) Xuan, M.; Lu, C.; Lin, B.-L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 84. (b) Cogolli, P.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Tiecco, M. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2636. (c) Kornblum, N.; Cheng, L.; Kerber, R. C.; Kestner, M. M.; Newton, B. N.; Pinnick, H. W.; Smith, R. G.; Wade, P. A. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1560.
21. Taniguchi, T.; Naka, T.; Imoto, M.; Takeda, M.; Nakai, T.; Mihara, M.; Mizuno, T.; Nomoto, A.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 6647.
22. Wu, W.-Y.; Wang, J.-C.; Tsai, F.-Y. *Green Chem.* **2009**, 11, 326.
23. Li, L.; Miao, H.; Ding, Y. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 6405.
24. Zapico, J. M.; Serra, P.; Garcia-Sanmartin, J.; Filipiak, K.; Carbajo, R. J.; Schott, A. K.; Pineda-Lucena, A.; Martinez, A.; Martin-Santamaria, S.; Pascual-Teresa, B. de; Ramos, A. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 4587.
25. Zhang, X.; Wu, J.; Liu, Y.; Xie, Y.; Liu, C.; Wang J.; Zhao, G. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2017**, 7, 799.
26. Hansch, C.; Hathaway, B. A.; Guo, Z.; Selassie, C. D.; Dietrich, S. W.; Blaney, J. M.; Langridge, R.; Volz, K. W.; Kaufman, B. T. *J. Med. Chem.* **1984**, 27, 129.
27. Zhang, X.-Y.; Zhang, X.-Y.; Guo, S.-R. *J. Sulfur Chem.* **2011**, 1, 23.
28. Chen, J.; Zhang, K.; Zhao, Y.; Pu, S. *Synth. Commun.* **2018**, 48, 1316.
29. Devi, N.; Sarma, K.; Rahaman, R.; Barman, P. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 4583.
30. García, A. M.; Brea, J.; Morales-García, J. A.; Perez, D. I.; González, A.; Alonso-Gil, S.; Gracia-Rubio, I.; Ros-Simo, C.; Conde, S.; Cadavid, M. I.; Loza, M. I.; Perez-Castillo, A.; Valverde, O.; Martínez, A.; Gil, C. *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 8590.
31. Breitenstein, W.; Marki, F.; Roggo, S.; Wiesenberg, I.; Pfeilschifter, J.; Furet, P.; Beriger, E. *Eur. J. Med. Chem.* **1994**, 29, 649.
32. Loudon, J. D. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1939**, 902.