

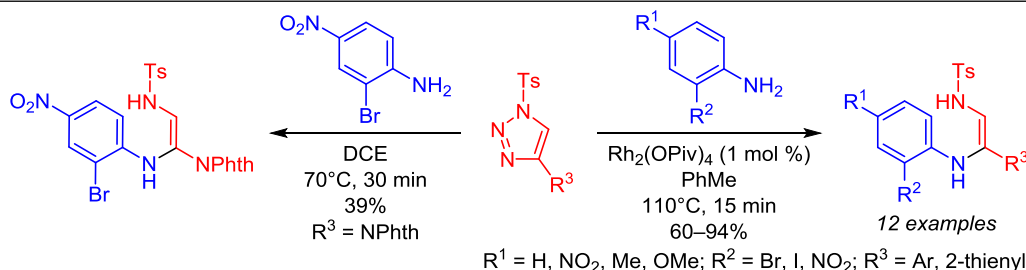
Катализируемый Rh(II) и некаталитический синтез (Z)-этен-1,2-диаминов из 1-тозил-1,2,3-триазолов и первичных анилинов

Дмитрий С. Васильченко¹, Михаил С. Новиков¹, Николай В. Ростовский^{1*}

¹ Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Россия; e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Поступило 10.06.2023

Принято 13.07.2023



На основе реакции 4-арил-1-тозил-1,2,3-триазолов с замещенными первичными 2- или 4-нитроанилинами, катализируемой тетрапивалоатом родия, синтезированы устойчивые (Z)-N-арил-N-тозилэтен-1,2-диамины. Аналогичная реакция 1-тозил-4-фталимидо-1H-1,2,3-триазола с 2-бром-4-нитроанилином протекает при нагревании без катализатора, что является первым примером некаталитического внедрения карбена, генерированного из 1-сульфонил-1,2,3-триазола, в связь N–H. Все этен-1,2-диамины получены без использования хроматографической очистки. Синтезированные этен-1,2-диамины имеют две *цис*-ориентированные группы NH и представляют интерес в качестве новых бидентатных лигандов, а также субстратов для синтеза N,N-гетероциклов.

Ключевые слова: анилины, ендиамины, карбены, 1,2,3-триазолы, внедрение в связь N–H, металлокатализ.

1,2,3-Триазолы – один из наиболее востребованных и изучаемых классов гетероциклических соединений.¹ Они входят в состав биологически активных молекул,² флуорофоров,³ используются для создания покрытий,⁴ на их образовании строятся концепции клик-химии² и биоортогональной химии.⁵ Мощным толчком для бурного развития химии 1,2,3-триазолов явилось открытие простого и эффективного метода их синтеза по реакции катализируемого медью азид–алкинового циклоприсоединения (CuAAC).⁶

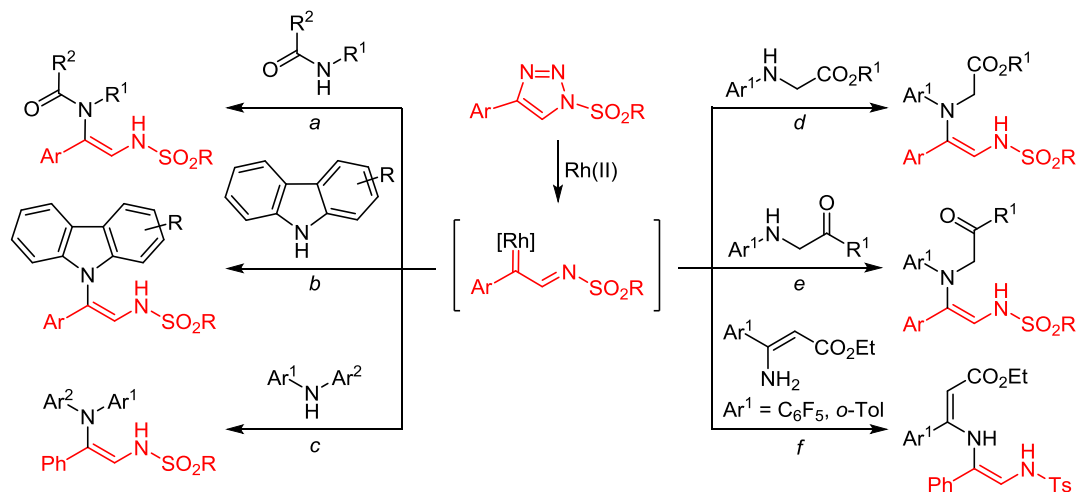
Среди многообразия известных 1,2,3-триазолов особо выделяются своей востребованностью в органическом синтезе 1-сульфонил-1,2,3-триазолы, которые оказались удобными прекурсорами при генерировании α -иминокарбеноидов (металлокомплексов азавинилкарбенов). Эти реакционноспособные интермедиаты активно используются для получения разнообразных карбо- и гетероциклов, а также уникальных ациклических азотсодержащих соединений, что отражено в недавней обзорной статье Анбарасана и сотр.⁷

α -Иминокарбеноиды образуются из 1-сульфонил-1,2,3-триазолов при нагревании в присутствии соеди-

нений переходных металлов, среди которых чаще всего используются карбоксилаты родия(II). В частности, довольно подробно были изучены реакции внедрения родиевых азавинилкарбенов в связь N–H различных субстратов (схема 1): первичных и вторичных амидов⁸ (a), карбазолов⁹ (b), диариламинов¹⁰ (c), N-арилглицинатов¹⁰ (d) и вторичных α -аминокетонов¹¹ (e). Продуктами этих реакций являлись этен-1,2-диамины (1,2-диаминоэтилены), которые в некоторых случаях были трансформированы в гетероциклические структуры.¹¹ Более сложно протекала реакция родиевых азавинилкарбенов с 3-аминоакрилатами, в которой первичные продукты внедрения в связь N–H удалось получить лишь в случае двух заместителей (f).¹² В остальных случаях они подвергались циклизации в имидазолины.

Следует отметить, что среди ароматических производных в упомянутых реакциях внедрения в связь N–H были изучены только вторичные амины. В литературе отсутствует информация о катализируемых родием(II) реакциях 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с незамещенными по азоту анилинами. Очевидно, что эти реакции

Схема 1



должны иметь сложный характер ввиду того, что в образующемся продукте внедрения в связь N–H сохраняется анилиновый фрагмент NH, способный вступать во вторичные реакции.

Помимо реакций, основанных на использовании 1-сульфонил-1,2,3-триазолов, в литературе известны несколько других методов синтеза этен-1,2-диамина.¹³ Однако ни один из них не позволяет получать этен-1,2-диамины с двумя фрагментами NH. В то же время известные природные циклические пептиды каллиаерин¹⁴ и виомицин,¹⁵ обладающие противотуберкулезной активностью, как раз содержат такое (Z)-1,2-ендиаминное звено.

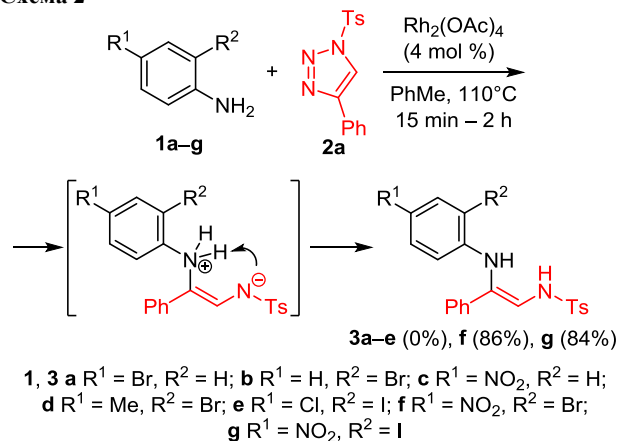
В контексте наших исследований по разработке новых методов синтеза и функционализации азотистых гетероциклов на основе каталитических реакций 1-сульфонил-1,2,3-триазолов¹⁶ в данной работе мы впервые сообщаем о реакциях внедрения азавинилкарбенов и их родиевых комплексов в связь N–H первичных анилинов как простом и эффективном методе синтеза *N*-арил-*N'*-тозилэтен-1,2-диамина.

Исходные 4-арил-1-сульфонил-1,2,3-триазолы **2a,b,d-f,h**,^{17a} **2c,i**,^{17b} **2g**^{17c} и 1-тозил-4-фталимида-1,2,3-триазол **2j**¹⁸ получали по литературным методикам из соответствующих сульфонилазидов и алкинов при катализе тиофен-2-карбоксилатом меди(I) в толуоле. Синтез 2-галогензамещенных анилинов **1d–g** осуществлялся путем окислительного галогенирования анилинов системой H₂O₂–Na₂SO₄–NaCl в среде уксусной кислоты с использованием KI или KBr в качестве источника галогена.¹⁹ Анилины **1a–c,h–j** использовались в коммерчески доступном виде.

Исследование было начато с тестирования серии первичных анилинов с различным характером замещения цикла в реакциях с 1-тозил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазолом (**2a**) в толуоле при 110°C в условиях катализа тетраацетатом диродия (4 моль. %). По данным спектроскопии ЯМР ¹H и тонкослойной хроматографии, в реакционных смесях, полученных из анилинов **1a–e**, наблюдались сложные смеси продуктов, содержащие в том числе в незначительном количестве желаемые продукты внедрения в связь N–H –

соединения **3a–e** (схема 2). Однако очистка с помощью колоночной хроматографии на силикагеле не позволила выделить эндиамины **3a–e**, которые, вероятно, являются неустойчивыми в кислых условиях. Иначе завершились реакции с 2,4-дизамещенными анилинами **1f,g**, содержащими нитрогруппу в положении 4: продукты внедрения в связь N–H – соединения **3f,g** – выкристаллизовывались из реакционных смесей уже во время реакции и были получены с хорошими выходами.

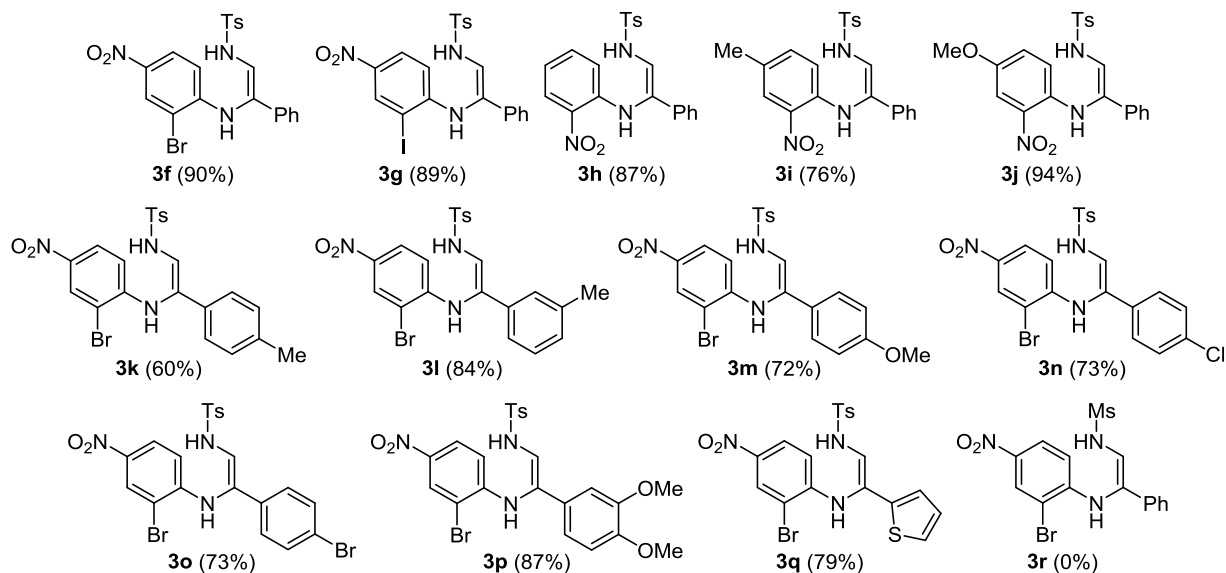
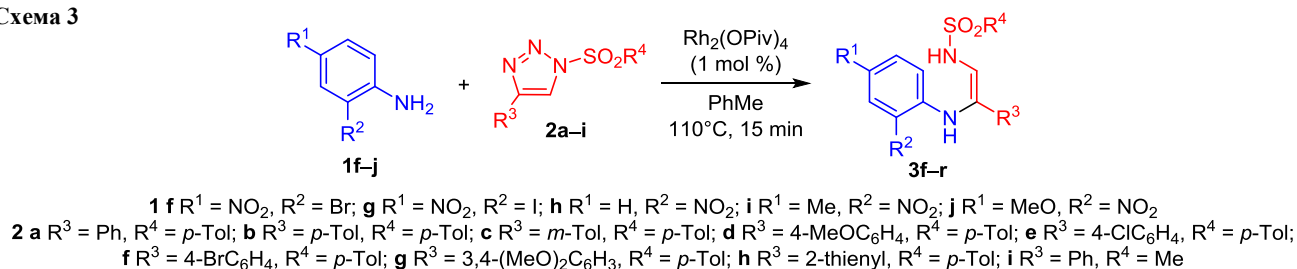
Схема 2



Строение соединений **3f,g** устанавливали с помощью данных спектров ЯМР ¹H и ¹³C, а также двумерных спектров ¹H–¹³C HSQC и ¹H–¹³C HMBC (для соединения **3f**), их элементный состав подтверждали данными масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3f,g**, записанных в ДМСO-*d*₆, присутствует сигнал протона NHTs (10.38 м. д., *J* = 10.3–10.4 Гц), алкенильного протона (6.92–6.96 м. д., *J* = 10.3–10.4 Гц), а также анилинового протона NH и протонов ароматических циклов. Сигналы двух алкенильных атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C находятся в области 118.5–121.4 м. д.

Примечательно, что полученные эндиамины **3f,g** являются индивидуальными стереоизомерами с *Z*-конфигурацией связи C=C, что было подтверждено с

Схема 3



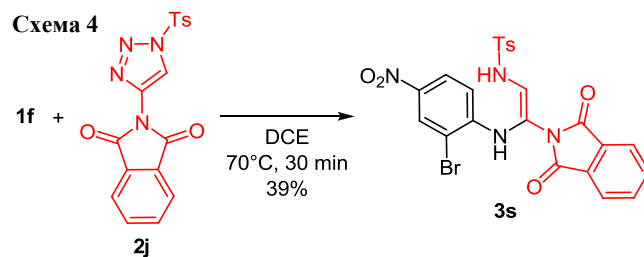
помощью спектроскопии ЯМР NOESY: в спектре наблюдается взаимодействие алкенильного протона с протонами фенильного заместителя. Высокая стереоселективность реакции, вероятно, может быть объяснена ее протеканием через образование аммониевого илида с последующим внутримолекулярным прототропным 1,4-сдвигом.

По нашему мнению, успех синтеза эндиаминов **3f,g** связан с тремя обстоятельствами. Во-первых, нитроанилины малоактивны как нуклеофилы, что затрудняет повторную реакцию иминокарбеноида по анилиновому атому азота эндиамин. Во-вторых, выпадая из реакционной смеси, продукт выводится из сферы реакции и не может повторно взаимодействовать с карбеноидом, что приводило бы к образованию побочных продуктов. В-третьих, кристаллизация этих продуктов из реакционных смесей позволила избежать нежелательной очистки на силикагеле: их выделяли путем фильтрования и очищали промывкой гексаном.

В дальнейшем, помимо Rh₂(OAc)₄, в качестве катализатора реакции были опробованы и другие карбоксилаты родия(II). При использовании 1 моль. % тетрапивалоата диродия (Rh₂(OPiv)₄) выходы эндиаминов **3f,g** увеличились до 90% (схема 3). Кроме того, замена плохо растворимого Rh₂(OAc)₄ на хорошо растворимый Rh₂(OPiv)₄ позволила полностью удалить катализатор из продукта на стадии очистки. Эндиамины удалось получить не только из 4-нитро-, но и из 2-нитроанилинов, причем с хорошими выходами (продукты **3h-j**). На примере 2-бром-4-нитроанилина (**1f**) была протес-

тирована серия 1,2,3-триазолов **2a-i**. Заместители в арильном фрагменте при атоме С-4 триазола в целом мало влияли на выходы продуктов **3k-q** (60–87%). В том числе был успешно получен эндиамин **3q**, содержащий 2-тиенильный заместитель. К сожалению, замена в триазоле тозилитного заместителя на мезильный не позволила получить эндиамин **3r**.

Для расширения структурного разнообразия эндиаминов **3** в качестве исходного соединения в реакции был использован 1-тозил-4-фталимидо-1*H*-1,2,3-триазол (**2j**). Известно, что подобные 1-сульфонил-4-фталимидо-1,2,3-триазолы при простом нагревании без катализатора способны генерировать азавинилкарбены, которые далее могут вступать в реакции циклопропанирования,²⁰ внедрения в связь С–Н и [3+2]-циклоприсоединения.¹⁸ Мы продемонстрировали, что реакция триазола **2j** с 2-бром-4-нитроанилином (**1f**) протекает при нагревании в 1,2-дихлорэтане (DCE) при 70°C без использования родиевого катализатора и приводит к образованию продукта внедрения в связь N–H – соединения **3s** – с удовлетворительным выходом (схема 4).



Таким образом, в данной работе впервые синтезированы (*Z*)-этен-1,2-диамины с двумя фрагментами NH из 1-тозил-1,2,3-триазолов и первичных 2- и 4-нитроанилинов. Реакции 4-арил-1-тозил-1,2,3-триазолов протекали при катализе тетрапivalоатом диродия, а реакция 1-тозил-4-фталимидо-1*H*-1,2,3-триазола – при нагревании без использования родиевого катализатора. Все этен-1,2-диамины получены без использования хроматографической очистки и являются устойчивыми веществами. Синтезированные этен-1,2-диамины могут найти применение в качестве новых бидентатных лигандов и субстратов для синтеза N,N-гетероциклов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Двумерные спектры ЯМР ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC зарегистрированы на приборе Bruker Avance 500 в ДМСО-*d*₆. Масс-спектры записаны на спектрометре Bruker maXis, ионизация электрораспылением. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Alugram SIL G UV 254.

Синтез ендиаминов 3f–q (общая методика). В плотно закручивающуюся пробирку вносят 0.3 ммоль нитроанилина **1f–j**, 0.3 ммоль соответствующего 1-тозил-1*H*-1,2,3-триазола **2a–h** и 0.5 мл сухого толуола, раствор продувают аргоном, далее добавляют 1.8 мг (1 моль. %) Rh₂(OPiv)₄, закручивают крышку и при перемешивании магнитной мешалкой нагревают смесь при 110°C до выпадения осадка (около 15 мин). Полноту протекания реакции контролируют методом ТСХ (элюент гексан–EtOAc, 5:1). Осадок отфильтровывают и промывают 3 мл охлажденного толуола и затем гексаном (2 × 10 мл).

(*Z*)-*N*-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-фенилвинил}-4-метилбензолсульфонамид (3f). Выход 132 мг (90%), желтые кристаллы, т. пл. 198–199°C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 10.38 (1*H*, д, *J* = 10.4, TsNH); 8.31 (1*H*, д, *J* = 2.6, H Ar); 7.80–7.69 (4*H*, м, H Ar, NH); 7.40 (2*H*, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.31–7.26 (4*H*, м, H Ph); 7.24–7.19 (1*H*, м, H Ph); 6.96 (1*H*, д, *J* = 10.4, NHCH=); 6.12 (1*H*, д, *J* = 9.2, H Ar); 2.40 (3*H*, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д.: 149.2 (C-1 Ar); 143.4 (C Tol); 137.8 (C Tol); 137.4 (C-4 Ar); 135.7 (C Ph); 129.8 (2CH Tol); 128.7 (2CH Ph); 128.4 (3-CH Ar); 127.1 (4-CH Ph); 126.4 (2CH Tol); 124.6 (5-CH Ar); 124.3 (2CH Ph); 121.4 (NHCH=); 118.5 (NHC=); 111.9 (6-CH Ar); 107.8 (C-2 Ar); 21.0 (CH₃). Найдено, *m/z*: 510.0092 [M+Na]⁺. C₂₁H₁₈BrN₃NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 510.0094.

(*Z*)-*N*-{2-[(2-Иод-4-нитрофенил)амино]-2-фенилвинил}-4-метилбензолсульфонамид (3g). Выход 143 мг (89%), желтые кристаллы, т. пл. 211–213°C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 10.38 (1*H*, д, *J* = 10.3, TsNH); 8.49 (1*H*, с, H Ar); 7.78 (2*H*, д, *J* = 7.9, H Ar); 7.74 (1*H*, д, *J* = 9.1, H Ar); 7.41 (2*H*, д, *J* = 7.9, H Ar); 7.35–7.24 (5*H*, м, H Ph, NH); 7.23–7.18 (1*H*, м, H Ph); 6.92 (1*H*, д, *J* = 10.3, NHCH=); 6.03 (1*H*, д, *J* = 9.1, H Ar); 2.40 (3*H*, с, CH₃).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д.: 151.5; 143.4; 138.1; 137.8; 135.7; 134.7; 129.8; 128.7; 127.2; 126.4; 125.0; 124.4; 120.9; 119.4; 111.4; 83.4; 21.0. Найдено, *m/z*: 533.9995 [M–H][–]. C₂₁H₁₇IN₃O₄S. Вычислено, *m/z*: 533.9990.

(*Z*)-4-Метил-*N*-{2-[(2-нитрофенил)амино]-2-фенилвинил}бензолсульфонамид (3h). Выход 107 мг (87%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 184–185°C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 10.34 (1*H*, д, *J* = 10.6, TsNH); 8.71 (1*H*, с, NH); 8.10 (1*H*, д, *J* = 8.5, *J* = 1.6, H Ar); 7.75 (2*H*, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.43–7.35 (4*H*, м, H Ar); 7.30 (2*H*, т, *J* = 7.7, H Ar); 7.26–7.17 (2*H*, м, H Ar); 6.94 (1*H*, д, *J* = 10.6, NHCH=); 6.79–6.67 (1*H*, м, H Ar); 6.40–6.35 (1*H*, м, H Ar); 2.40 (3*H*, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д.: 143.4; 143.0; 137.8; 135.9; 135.8; 133.0; 129.8; 128.8; 127.2; 126.3; 125.9; 124.2; 121.0; 118.3; 116.6; 115.8; 21.0. Найдено, *m/z*: 408.1033 [M–H][–]. C₂₁H₁₈N₃O₄S. Вычислено, *m/z*: 408.1024.

(*Z*)-4-Метил-*N*-{2-[(4-метил-2-нитрофенил)амино]-2-фенилвинил}бензолсульфонамид (3i). Выход 97 мг (76%), оранжевые кристаллы, т. пл. 191–192°C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 10.30 (1*H*, д, *J* = 10.4, TsNH); 8.58 (1*H*, с, NH); 7.90 (1*H*, с, H Ar); 7.74 (2*H*, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.40 (2*H*, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.37–7.17 (5*H*, м, H Ph); 7.02 (1*H*, д, *J* = 8.8, *J* = 2.1, H Ar); 6.89 (1*H*, д, *J* = 10.4, NHCH=); 6.27 (1*H*, д, *J* = 8.7, H Ar); 2.40 (3*H*, с, CH₃); 2.20 (3*H*, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д.: 143.3; 141.1; 137.8; 137.0; 136.0; 132.6; 129.8; 128.7; 127.2; 126.3; 125.9; 125.0; 124.3; 120.6; 118.7; 116.0; 21.0; 19.4. Найдено, *m/z*: 446.1155 [M+Na]⁺. C₂₂H₂₁N₃NaO₄S. Вычислено, *m/z*: 446.1145.

(*Z*)-4-Метил-*N*-{2-[(4-метокси-2-нитрофенил)амино]-2-фенилвинил}бензолсульфонамид (3j). Выход 124 мг (94%), красные кристаллы, т. пл. 146–147°C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 10.30 (1*H*, д, *J* = 10.5, TsNH); 8.55 (1*H*, с, NH); 7.75 (2*H*, д, *J* = 8.3, H Ar); 7.54 (1*H*, д, *J* = 3.0, H Ar); 7.40 (2*H*, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.39–7.32 (2*H*, м, H Ph); 7.29 (2*H*, т, *J* = 7.6, H Ph); 7.25–7.18 (1*H*, м, H Ph); 6.93 (1*H*, д, *J* = 9.3, *J* = 3.0, H Ar); 6.87 (1*H*, д, *J* = 10.5, NHCH=); 6.33 (1*H*, д, *J* = 9.3, H Ar); 3.73 (3*H*, с, OCH₃); 2.39 (3*H*, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д.: 150.0; 143.4; 138.2; 137.8; 136.0; 132.3; 129.8; 128.8; 127.2; 126.3; 125.6; 124.4; 120.4; 119.1; 117.6; 107.0; 55.7; 21.0. Найдено, *m/z*: 438.1139 [M–H][–]. C₂₂H₂₀N₃O₅S. Вычислено, *m/z*: 438.1129.

(*Z*)-*N*-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(4-метилфенил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3k). Выход 90 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 194–195°C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 10.31 (1*H*, д, *J* = 10.4, TsNH); 8.31 (1*H*, д, *J* = 2.7, H Ar); 7.79–7.69 (4*H*, м, H Ar, NH); 7.40 (2*H*, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.18 (2*H*, д, *J* = 7.9, H Ar); 7.10 (2*H*, д, *J* = 7.9, H Ar); 6.88 (1*H*, д, *J* = 10.4, NHCH=); 6.09 (1*H*, д, *J* = 9.2, H Ar); 2.39 (3*H*, с, CH₃); 2.25 (3*H*, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ, м. д.: 149.2; 143.4; 137.8; 137.4; 136.5; 132.8; 129.8; 129.3; 128.3; 126.4; 124.5; 124.3; 120.4; 118.9; 112.1; 107.9; 21.0; 20.6. Найдено, *m/z*: 500.0272 [M–H][–]. C₂₂H₁₉BrN₃O₄S. Вычислено, *m/z*: 500.0285.

(*Z*)-*N*-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(3-метилфенил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3l). Выход

127 мг (84%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 210–211°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.35 (1H, д, $J = 10.4$, TsNH); 8.31 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.75–7.69 (4H, м, H Ar, NH); 7.40 (2H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.20–7.12 (2H, м, H Ar); 7.07–7.00 (2H, м, H Ar); 6.94 (1H, д, $J = 10.4$, NHCH=); 6.12 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 2.40 (3H, с, CH₃); 2.26 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.2; 143.4; 137.9; 137.8; 137.4; 135.7; 129.8; 128.6; 128.3; 127.9; 126.4; 124.7; 124.6; 121.5; 121.2; 118.6; 111.9; 107.8; 21.1; 20.9. Найдено, m/z : 500.0295 [M–H][–]. C₂₂H₁₉BrN₃O₄S. Вычислено, m/z : 500.0285.

(Z)-N-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(4-метокси-фенил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3m). Выход 112 мг (72%), желтые кристаллы, т. пл. 171–172°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.23 (1H, д, $J = 10.3$, TsNH); 8.31 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.76 (2H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.73 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 2.6$, H Ar); 7.68 (1H, с, NH); 7.39 (2H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.22 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 6.87 (2H, д, $J = 8.8$, H Ar); 6.78 (1H, д, $J = 10.3$, NHCH=); 6.10 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 3.72 (3H, с, OCH₃); 2.39 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 158.7; 149.2; 143.3; 137.8; 137.4; 129.8; 128.3; 127.9; 126.4; 125.8; 124.5; 119.4; 119.1; 114.2; 112.2; 107.9; 55.1; 21.0. Найдено, m/z : 516.0239 [M–H][–]. C₂₂H₁₉BrN₃O₅S. Вычислено, m/z : 516.0234.

(Z)-N-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(4-хлор-фенил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3n). Выход 115 мг (73%), бледно-зеленые кристаллы, т. пл. 208–209°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.45 (1H, д, $J = 10.5$, TsNH); 8.32 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.83–7.70 (4H, м, H Ar, NH); 7.40 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.36–7.29 (4H, м, H Ar); 7.04 (1H, д, $J = 10.5$, NHCH=); 6.12 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 2.40 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.1; 143.4; 137.8; 137.5; 134.8; 131.4; 129.8; 128.6; 128.4; 126.4; 126.0; 124.6; 122.3; 117.2; 111.8; 107.9; 21.0. Найдено, m/z : 519.9733 [M–H][–]. C₂₁H₁₆BrClN₃O₄S. Вычислено, m/z : 519.9739.

N-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(4-бромфенил)-винил}-4-метилбензолсульфонамид (3o), смесь Z- и E-изомеров в соотношении 6:1. Выход 124 мг (73%), бежевые кристаллы, т. пл. 202–204°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.46 (0.9H, д, $J = 10.6$, TsNH); 10.37 (0.15H, д, $J = 10.6$, TsNH); 8.31 (0.8H, д, $J = 2.6$, H Ar); 8.30 (0.15H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.81–7.73 (4H, м, H Ar, NH); 7.47 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.40 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.25 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.05 (0.9H, д, $J = 10.6$, NHCH=); 6.94 (0.15H, д, $J = 10.5$, NHCH=); 6.12 (0.9H, д, $J = 9.2$, H Ar); 6.07 (0.15H, д, $J = 9.2$, H Ar); 2.40 (2.6H, с, CH₃); 2.39 (0.5H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: Z-изомер: 149.1; 143.5; 137.8; 137.5; 135.2; 131.5; 129.8; 128.4; 126.4; 126.3; 124.6; 122.4; 119.9; 117.3; 111.8; 107.9; 21.0. Найдено, m/z : 563.9236 [M–H][–]. C₂₁H₁₆Br₂N₃O₄S. Вычислено, m/z : 563.9234.

(Z)-N-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(3,4-ди-метоксифенил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3p). Выход 143 мг (87%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 210–211°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.20 (1H, д, $J = 10.3$, TsNH); 8.31 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.77 (2H, д, $J = 7.9$, H Ar); 7.72 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 2.6$, H Ar); 7.65 (1H, с, NH); 7.40 (2H, д, $J = 7.9$, H Ar); 6.90

(1H, д, $J = 2.1$, H Ar); 6.88–6.82 (2H, м, H Ar, NHCH=); 6.73 (1H, д, д, $J = 8.4$, $J = 2.1$, H Ar); 6.11 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 3.73 (3H, с, OCH₃); 3.70 (3H, с, OCH₃); 2.39 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.2; 148.8; 148.5; 143.3; 137.9; 137.4; 129.7; 128.3 (2C); 126.4; 124.4; 119.6; 119.3; 117.2; 112.3; 111.9; 108.3; 107.9; 55.5 (2C); 21.0. Найдено, m/z : 570.0309 [M+Na]⁺. C₂₃H₂₂BrN₃NaO₆S. Вычислено, m/z : 570.0305.

(Z)-N-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(тиофен-2-ил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3q). Выход 117 мг (79%), желтые кристаллы, т. пл. 211–212°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.44 (1H, д, $J = 10.6$, TsNH); 8.31 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.82 (1H, с, NH); 7.79–7.71 (3H, м, H Ar); 7.41 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.32 (1H, д, д, $J = 4.6$, $J = 1.7$, H Ar); 6.98–6.93 (2H, м, H Ar); 6.91 (1H, д, $J = 10.6$, NHCH=); 6.21 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 2.40 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.1; 143.5; 140.8; 137.7; 137.6; 129.8; 128.3; 127.9; 126.3; 124.5; 124.1; 122.5; 120.4; 114.3; 111.8; 107.8; 20.9. Найдено, m/z : 491.9704 [M–H][–]. C₁₉H₁₅BrN₃O₄S₂. Вычислено, m/z : 491.9693.

(E)-N-{2-[(2-Бром-4-нитрофенил)амино]-2-(1,3-диоксо-изоиндолин-2-ил)винил}-4-метилбензолсульфонамид (3s). В плотно закручивающуюся пробирку вносят 28 мг (0.13 ммоль) 2-бром-4-нитроанилина (**1f**), 40.5 мг (0.11 ммоль) 1-тозил-4-фталимидо-1H-1,2,3-триазола (**2j**) и 0.3 мл сухого 1,2-дихлорэтана, раствор продувают аргоном, закручивают крышку и при перемешивании магнитной мешалкой нагревают смесь при 70°C до выпадения осадка (около 30 мин). Полноту протекания реакции контролируют методом ТСХ (элюент гексан–EtOAc, 5:1). Осадок отфильтровывают и промывают охлажденным дихлорметаном (2 × 3 мл). Выход 24 мг (39%), желтые кристаллы, т. пл. 223.5–225.5°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.24 (1H, д, $J = 10.0$, TsNH); 8.30 (1H, д, $J = 2.6$, H Ar); 7.90–7.85 (4H, м, H Ar); 7.82 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 2.6$, H Ar); 7.75 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.61 (1H, с, NH); 7.47 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 6.72 (1H, д, $J = 10.0$, NHCH=); 6.54 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 1.9$, H Ar); 2.46 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 166.9 (2C=O); 147.3 (C-1 Ar); 143.6 (C Tol); 138.1 (C-4 Ar); 137.8 (C Tol); 134.6 (2CH Phth); 131.5 (2C Phth); 129.8 (2CH Tol); 128.0 (3-CH Ar); 126.4 (2CH Tol); 124.0 (5-CH Ar); 123.3 (2CH Phth); 122.1 (NHCH=); 113.2 (6-CH Ar); 108.3 (C-2 Ar); 107.7 (NHCH=); 21.0 (CH₃). Найдено, m/z : 554.9987 [M–H][–]. C₂₃H₁₆BrN₄O₆S. Вычислено, m/z : 554.9979.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10090).

Анализ синтезированных соединений выполнен с использованием ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета "Магнитно-резонансные методы исследования" и "Методы анализа состава веществ".

Список литературы

1. *Chemistry of 1,2,3-Triazoles*; Dehaen, W.; Bakulev, V. A., Eds; Springer: Cham, 2015.
2. Agalave, S. G.; Maujan, S. R.; Pore, V. S. *Chem.–Asian J.* **2011**, 6, 2696.
3. Brunel, D.; Dumur, F. *New J. Chem.* **2020**, 44, 3546.
4. Kantheti, S.; Narayana, R.; Raju, K. V. S. N. *RSC Adv.* **2015**, 5, 3687.
5. Bird, R. E.; Lemmel, S. A.; Yu, X.; Zhou, Q. A. *Bioconjugate Chem.* **2021**, 32, 2457.
6. (a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2596. (b) Törnøe, W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057.
7. Akter, M.; Rupa, K.; Anbarasan, P. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 13108.
8. Chuprakov, S.; Worrell, B. T.; Selander, N.; Sit, R. K.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 195.
9. Lee, D. J.; Yoo, E. J. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1830.
10. He, X.; Wu, Y.; Zhou, T.; Zuo, Y.; Xie, M.; Li, R.; Duan, J.; Shang, Y. *Synth. Commun.* **2020**, 50, 2685.
11. Williams, M. B.; Boyer, A. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 16139.
12. Jeon, H. J.; Jung, D. J.; Kim, J. H.; Kim, Y.; Bouffard, J.; Lee, S.-g. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9865.
13. (a) Zhang, Z.; Fu, B.; Wang, H.; Chen, H.; Tu, Y.; Zhao, J. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 5245. (b) Efimov, I.; Bakulev, V.; Beliaev, N.; Beryozkina, T.; Knippschild, U.; Leban, J.; Zhi-Jin, F.; Eltsov, O.; Slepukhin, P.; Ezhikova, M.; Dehaen, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3684. (c) Peng, Z.; Zhang, Z.; Tu, Y.; Zeng, X.; Zhao, J. *Org. Lett.* **2018**, 20, 5688. (d) Alves, M. J.; Gilchrist, T. L.; Sousa, J. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1305.
14. Daletos, G.; Kalscheuer, R.; Koliwer-Brandl, H.; Hartmann, R.; de Voogd, N. J.; Wray, V.; Lin, W.; Proksch, P. *J. Nat. Prod.* **2015**, 78, 1910.
15. Wang, M.; Gould, S. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5176.
16. (a) Rostovskii, N. V.; Ruvinskaya, J. O.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Smetanin, I. A.; Agafonova, A. V. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 256. (b) Tiuftiakov, N. Y.; Strelnikova, J. O.; Filippov, I. P.; Khaidarov, A. R.; Khlebnikov, A. F.; Bunev, A. S.; Novikov, M. S.; Rostovskii, N. V. *Org. Lett.* **2021**, 23, 6998. (c) Strelnikova, J. O.; Koronotov, A. N.; Rostovskii, N. V.; Khlebnikov, A. F.; Khoroshilova, O. V.; Kryukova, M. A.; Novikov, M. S. *Org. Lett.* **2021**, 23, 4173. (d) Khaidarov, A. R.; Rostovskii, N. V.; Zolotarev, A. A.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 3743. (e) Strelnikova, J. O.; Rostovskii, N. V.; Starova, G. L.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11232. (f) Koronotov, A. N.; Afanaseva, K. K.; Sakharov, P. A.; Rostovskii, N. V.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 1474. (g) Khaidarov, A. R.; Rostovskii, N. V.; Starova, G. L.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 946.
17. (a) Cheng, X.; Yu, Y.; Mao, Z.; Chen, J.; Huang, X. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3878. (b) Duan, S.; Xue, B.; Meng, H.; Ye, Z.; Xu, Z.-F.; Li, C.-Y. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 1145. (c) Jones, K. D.; Nutt, M. J.; Comminos, E.; Sobolev, A. N.; Moggach, S. A.; Miura, T.; Murakami, M.; Stewart, S. G. *Org. Lett.* **2020**, 22, 3490.
18. Wilkerson-Hill, S. M.; Haines, B. E.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. L. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 7939.
19. Gayakwad, E. M.; Patel, K. P.; Shankarling, G. S. *New J. Chem.* **2019**, 43, 6001.
20. Alford, J. S.; Davies, H. M. L. *Org. Lett.* **2012**, 14, 6020.