

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 1-АМИНО-1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОЛА И α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Ю. С. Гуренкова^а, И. В. Корняков^б, В. А. Островский^а,
М. А. Скрьльникова^а, А. В. Храмчихин^{а,*}

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: xram62@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 апреля 2020 г.
После доработки 5 апреля 2020 г.
Принято к печати 15 апреля 2020 г.

В результате межмолекулярной циклизации 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола и 3-фенил-2-пропиналя был получен 8-фенилтетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазепин. Взаимодействие α -бромкоричного альдегида с 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиолом привело к образованию 7-бензилиден-7*H*-тетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазина. Разработан метод синтеза 1-[(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)амино]-1*H*-тетразол-5-тиола – ключевого соединения в возможном синтезе 7-бензилиден-6,7-дигидро-5*H*-тетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазина.

Ключевые слова: 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиол, 8-фенилтетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазепин, 1-амино-4-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-ил)-1*H*-тетразол-5(4*H*)-тион, 1-[(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)амино]-1*H*-тетразол-5-тиол, 7-бензилиден-7*H*-тетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазин

DOI: 10.31857/S0044460X20070057

Тетразолсодержащие соединения находят широкое применение в современной медицине и биохимии [1]. Особый интерес представляют конденсированные гетероциклические системы, содержащие тетразольный фрагмент. К данной группе относятся тетразолотиадиазины. Согласно немногочисленным литературным данным, они обладают антиоксидантным и антибактериальным действием [2, 3]. Несмотря на перспективность изучения свойств подобных соединений, количество методов их направленного синтеза ограничено.

Известно два принципиально различных метода получения тетразолотиадиазинов. Первый основан на взаимодействии дигалогенгетаренов [4] или α -галогенкетонов непосредственно с 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиолом [2]. Второй включает первоначальное получение соответствующего гидразинилтиадиазина с последующим формированием тетразольного цикла за счет превращения

гидразинного фрагмента в азидный [5]. Реакции 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола с соединениями ацетиленового ряда ранее не применялись для получения конденсированных гетероциклов. Отсутствуют также сведения о взаимодействии 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола с α,β -этиленовыми альдегидами.

Нам удалось осуществить взаимодействие 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола **1** с α -бромкоричным альдегидом **2** (схема 1). Синтез сопровождался полимеризацией реакционной массы, а выход целевого 7-бензилиден-7*H*-тетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазина **3** составил всего 20%.

Ранее нами был предложен метод синтеза ближайшего аналога тетразолотиадиазинов – (*Z*)-7-бензилиден-3-метил-6,7-дигидро-5*H*-[1,2,4]-триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазина – из 4-амино-5-метил-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиола и 3-фенил-2-пропиналя [6]. В результате взаимодействия ука-

Схема 1.

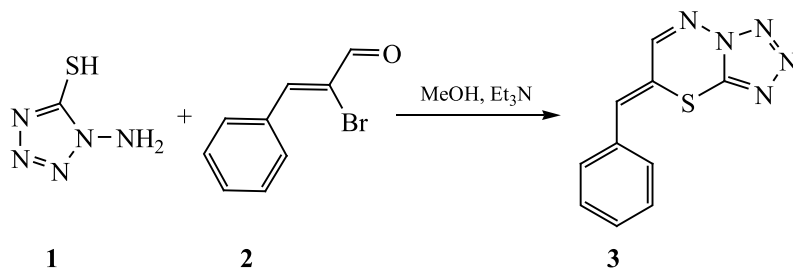


Схема 2.

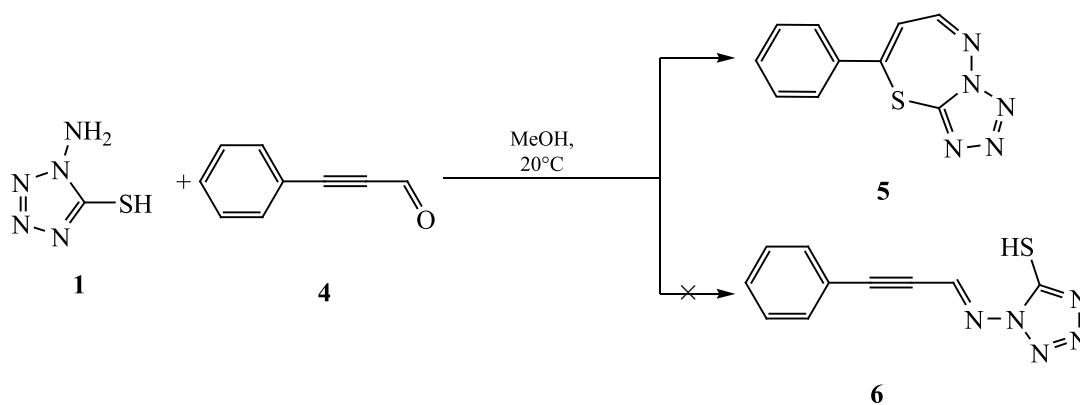
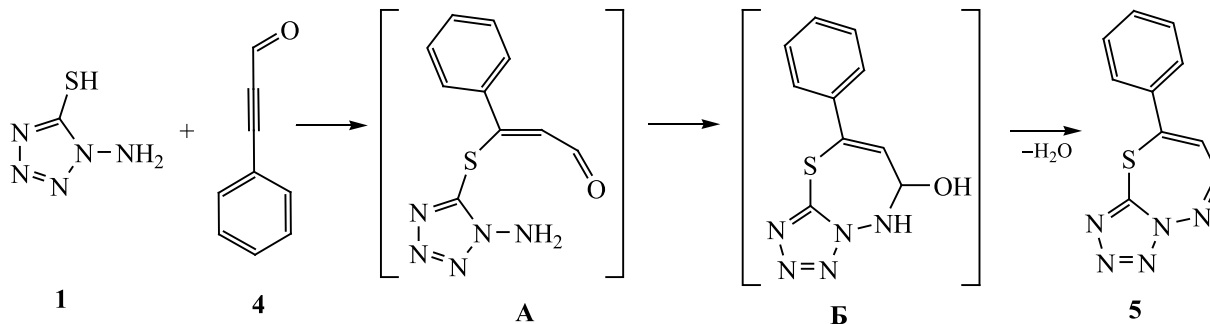


Схема 3.

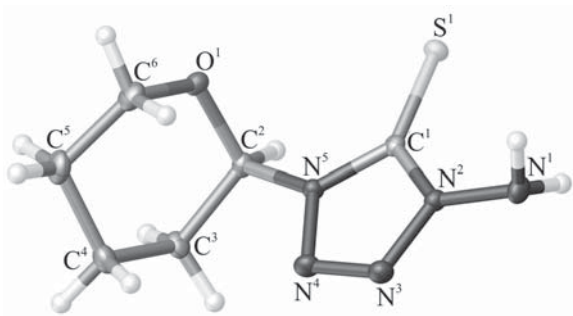


занных веществ получался соответствующий азометин. После гидрирования двойной связи C=N и дальнейшей циклизации образовавшегося вторичного амина был получен (*Z*)-7-бензилиден-3-метил-6,7-дигидро-5*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]-[1,3,4]тиадиазин. При попытке воспроизвести данную схему на примере 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола **1** на первой стадии синтеза наблюдалось образование семичленного гетероцикла – 8-фенилтетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазепина **5** – вместо ожидаемого азометина **6** (схема 2).

Этот неожиданный результат, на наш взгляд, связан с тем, что 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиол **1** обладает большей кислотностью, чем 4-ами-

но-5-метил-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиол. Образование тиадиазепина **5** подразумевает две стадии: нуклеофильное присоединение атома серы 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола **1** к тройной связи 3-фенил-2-пропиналя **4** с последующей внутримолекулярной конденсацией amino- и карбонильной групп (схема 3).

Высокая кислотность соединения **1** с одной стороны повышает концентрацию высоконуклеофильного тиолат-аниона. С другой стороны, равновесное протонирование кислорода карбонильной группы резко понижает электронную плотность на β-углероде тройной связи альдегида **4** (схема 4). Вследствие этого, происходит образо-



Общий вид молекулы 1-амино-4-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-ил)-1*H*-тетразол-5(4*H*)-тиона **7** в кристалле.

вание семичленного гетероцикла – триадиазепина. Следует отметить, что тетразолотриадиазепины до начала нашего исследования не были известны.

Чтобы избежать циклизации на первой стадии синтеза, мы ввели защитную 2-пиранильную группу в исходный 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиол **1** и получили 1-амино-4-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-ил)-1*H*-тетразол-5(4*H*)-тион **7** (схема 5). Следует отметить, что строение ранее полученных продуктов присоединения виниловых эфиров

к 5-меркаптотетразолам было доказано исключительно данными ЯМР ^{15}N [7]. Нам же впервые удалось подтвердить структуру соединения **7** (см. рисунок) с помощью рентгеноструктурного анализа.

Соединение **8** удалось получить без нагревания и использования катализатора. Дальнейшее гидрирование и снятие 2-пиранильной защиты привело к образованию целевого промежуточного вторичного амина – 1-[(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)-амино]-1*H*-тетразол-5-тиола **10**. Попытка провести его циклизацию в условиях аналогичных циклизации 5-метил-4-[(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)-амино]-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиола [6] не привела к образованию 7-бензилиден-6,7-дигидро-5*H*-тетразоло[5,1-*b*][1,3,4]триадиазина **11**. Судя по данным ТСХ, даже после длительного кипячения в ДМФА в реакционной массе находился исключительно исходный реагент **10**. Это, по всей видимости, связано с тем, что 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиолат-анион обладает значительно меньшей нуклеофильностью, чем 4-амино-5-метил-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиолат-анион.

Схема 4.

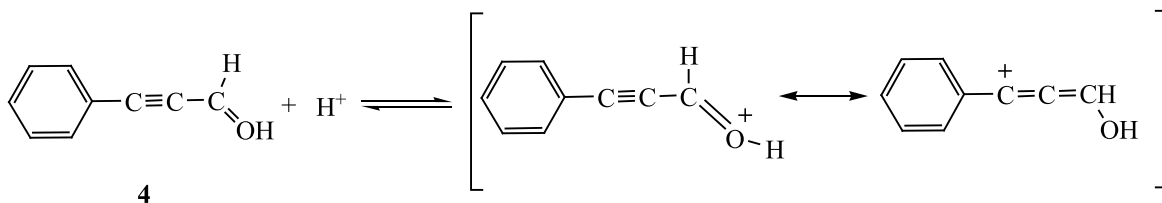
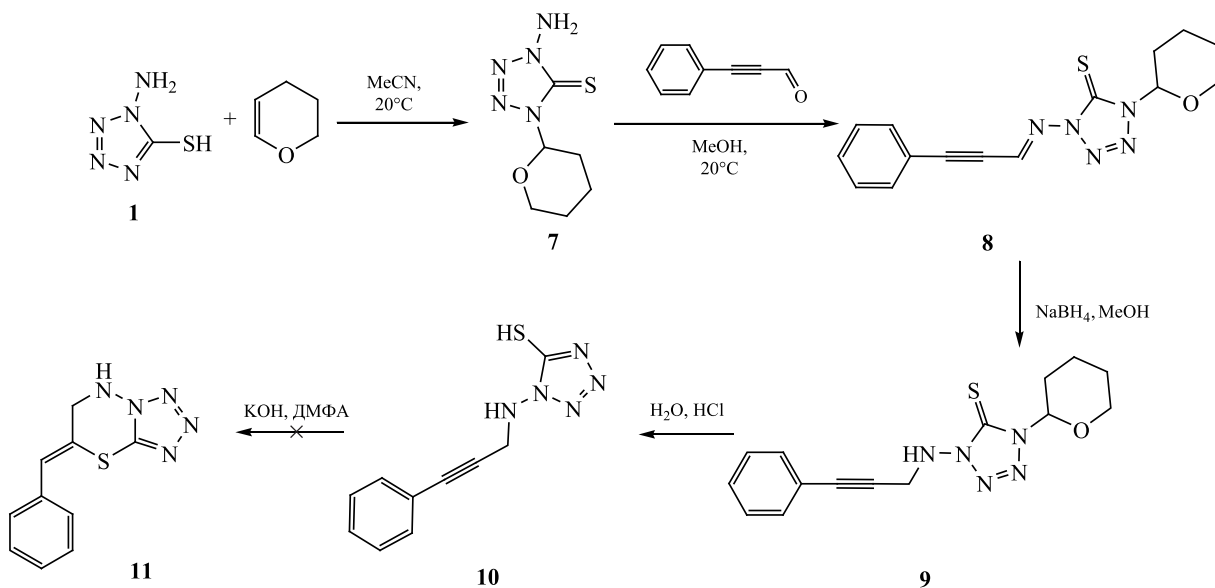


Схема 5.



Несмотря на неудачу в реакции циклизации, необходимо подчеркнуть, что сам по себе полученный 1-((3-фенилпроп-2-ин-1-ил)амино)-1*H*-тетразол-5-тиол **10** может проявлять различные виды биологической активности, так как известно, что этинильный фрагмент входит в состав многих лекарственных средств (например: тербинафин, паргилин). Также мы уверены в том, что циклизация соединения **10** возможна при использовании каталитических систем, активирующих тройную связь в реакциях нуклеофильного присоединения (например, на основе палладия) [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (DMSO-*d*₆) на ядрах ¹H (400.13 МГц) и ¹³C (100.6 МГц) записаны на спектрометре Bruker AVANCE III HD 400 NanoBay. Спектры ИК записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTracer-100 со спектральным диапазоном от 7800 до 350 см⁻¹ без пробоподготовки вещества. Элементный анализ выполнен на анализаторе LECO CHNS-932. Дифракционные данные собраны на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur оснащенным CCD детектором серии Atlas. Температуру плавления определяли на термостате Кофлера.

1-Амино-1*H*-тетразол-5-тиол (1). Метилдитиокарбазат получали по методике [9]. 70.76 г (0.58 моль) метилдитиокарбазата вводили в реакцию с 37.7 г (0.58 моль) азидата натрия в смеси 492 мл этанола и 98.2 мл воды. Реакционную массу кипятили в течение 16 ч. Растворитель отгоняли, осадок перекристаллизовывали из смеси этанол–вода (5:1). Получили 27.82 г (0.2 моль, 34.48%) 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиолатата натрия. К суспензии 27.79 г (0.2 моль) 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиолатата натрия в 200 мл этанола добавляли 7.3 г (0.2 моль) соляной кислоты, полученную реакционную массу кипятили в течение 5 мин. После фильтрации растворитель отгоняли. Остаток – кристаллическое вещество желтого цвета. Общий выход 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола в пересчете на сероуглерод – 26.4 г (26 %), т. пл. 162–163°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.47 уш. с. Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 162.91.

7-Бензилиден-7*H*-тетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазин (3). К раствору 2 г (1.7 ммоль) 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола **1** в 10 мл метанола добав-

ляли 0.35 г (1.7 ммоль) α-бромкоричного альдегида **2** и 0.26 г (2.6 ммоль) триэтиламина. Полученную смесь кипятили в течение 1.5 ч, затем разбавляли водой. Коричневый кристаллический осадок отфильтровывали, затем перекристаллизовывали из метанола. Выход 0.78 г (20%), т. пл. 155–156°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1441 (C₆H₅), 1576 (C=N), 3050 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.49–7.66 м (6H, Ph–CH=), 8.31 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 116.28 (Ph–CH=C), 129.80–133.61 (Ph), 138.29 (Ph–CH), 139.28 (S–C–N), 151.84 (CH=N). Найдено, %: C 52.62; H 3.17; N 30.14. C₁₀H₇N₅S. Вычислено, %: C 52.39; H 3.08; N 30.55.

8-Фенилтетразоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазепин (5). К раствору 2 г (1.7 ммоль) 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола **1** в 5 мл метанола добавляли 0.22 г (1.7 ммоль) 3-фенил-2-пропиналя. По данным ТСХ (этилацетат–легкий петролейный эфир, 1:2), реакция прошла за 10 мин. Раствор разбавляли водой, желтый кристаллический осадок отфильтровывали, затем перекристаллизовывали из метанола. Выход 3.28 г (84%), т. пл. 149–150°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1487 (C₆H₅), 1575 (C=N), 3031 (CH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.02 д (1H, CH–CH=N, ³J_{HH} = 4.0), 7.47–7.59 м (3H, Ph), 7.76–7.89 м (2H, Ph), 8.50 д (1H, CH=N, ³J_{HH} = 4.0). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 125.05 (CH–CH=N), 128.04–135.87 (Ph), 147.37 (C–Ph), 161.04 (CH=N), 161.19 (S–C–N). Найдено, %: C 52.03; H 2.99; N 30.35. C₁₀H₇N₅S. Вычислено, %: C 52.39; H 3.08; N 30.55.

1-Амино-4-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-ил)-1*H*-тетразол-5(4*H*)-тион (7). К раствору 3 г (25.6 ммоль) 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиола **1** в 20 мл ацетонитрила добавляли 2.15 г (25.6 ммоль) 3,4-дигидро-2*H*-пирана. При активном перемешивании без нагревания 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиол **1** постепенно растворялся, а конечный продукт выпадал в осадок по ходу реакции в течение 6 ч. Белый кристаллический осадок отфильтровывали и сушили. Выход 4.1 г (80%), т. пл. 136–137°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1030 (C–O–C), 1363 (C–N), 1455 (C₆H₅), 2961 (CH), 3299 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.50–1.63 м (2H, CH₂), 1.65–1.80 м (1H, CH), 1.87–2.04 м (2H, CH₂), 2.05–2.22 м (1H, CH), 3.58–3.72 м (1H, CH), 3.89–4.03 м (1H, CH), 5.72 д. д (1H, CH, ³J_{HH} = 9.9, 2.6), 6.65 с (2H, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 22.01 (CH₂) 24.74 (CH₂) 28.58 (CH₂), 67.82 (CH₂) 83.78 (CH) 163.09 (C=S).

Найдено, %: С 35.62; Н 5.23; N 35.02. $C_6H_{11}N_5OS$. Вычислено, %: С 35.81; Н 5.51; N 34.80.

1-[(3-Фенилпроп-2-ин-1-илиден)амино]-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тион (8). К раствору 1.5 г (7.5 ммоль) 1-амино-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тиона **7** в 5 мл метанола добавляли 0.97 г (7.5 ммоль) 3-фенил-2-пропиналя. При комнатной температуре реакционную массу перемешивали в течение 6 ч. По ходу реакции исходный 1-амино-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тион **7** растворялся, а азометин выпадал в осадок. Желтый кристаллический осадок отфильтровывали и сушили. Выход 1.8 г (76%), т. пл. 123–124°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1488 (C_6H_5), 1362 (C–N) 1559 (C=N), 2300 (C≡C), 2938(CH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50–1.65 м (2H, CH_2), 1.69–1.85 м (1H, CH), 1.90–2.06 м (2H, CH_2), 2.10–2.23 м (1H, CH), 3.62–3.77 м (1H, CH), 4.00 м (1H, CH), 5.84 д. д (1H, CH, $^3J_{HH} = 9.7, 2.3$), 7.48–7.64 м (3H, Ph), 7.72 д (2H, Ph, $^3J_{HH} = 7.1$), 8.95 с (1H, $\underline{CH=N}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 21.89 (CH_2), 24.72 (CH_2), 28.53 (CH_2), 67.76 ($\underline{CH_2O}$), 83.30 (\underline{CHO}), 84.23 ($C\equiv CPh$), 101.21 (\underline{CPh}), 120.13–132.90 (Ph), 143.31 ($\underline{CH=N}$), 160.57 ($\underline{C=S}$). Найдено, %: С 57.85; Н 4.55; N 21.92. $C_{15}H_{15}N_5OS$. Вычислено, %: С 57.49; Н 4.82; N 22.35.

1-[(3-Фенилпроп-2-ин-1-ил)амино]-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тион (9). К раствору 1 г (3.2 ммоль) 1-[(3-фенилпроп-2-ин-1-илиден)амино]-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тиона **8** в 10 мл метанола порциями добавляли 0.36 г (9.6 ммоль) борогидрида натрия, избегая значительного пенообразования. Далее реакционную массу разбавляли 40 мл холодной воды. Выпавший светло-желтый кристаллический осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.92 г (92%), т. пл. 78–79°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1031 (C–O–C), 1368 (C–N), 1421 (C_6H_5), 2938 (CH), 3238(NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.51–1.63 м (2H, CH_2), 1.67–1.80 м (1H, CH), 1.89–2.04 м (2H, CH_2), 2.09–2.23 м (1H, CH), 3.60–3.72 м (1H, CH), 3.98 д (1H, $^3J_{HH} = 11.4$), 4.28 д. д (2H, $\underline{CH_2NH}$, $^2J_{HH} = 6.6$, $^3J_{HH} = 4.8$), 5.76 д. д (1H, \underline{CHO} , $^3J_{HH} = 9.9, 2.4$), 7.31–7.45 м (5H, Ph), 7.95 т (1H, NH, $^3J_{HH} = 4.7$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 21.99 (CH_2), 24.72 (CH_2), 28.53 (CH_2), 39.38 ($\underline{CH_2N}$), 67.83 ($\underline{CH_2O}$), 83.49 (\underline{CHO}), 85.05 ($C\equiv CPh$), 85.35

(\underline{CPh}), 122.33–131.70 (Ph), 162.40 ($\underline{C=S}$). Найдено, %: С 57.01; Н 5.26; N 22.45. $C_{15}H_{17}N_5OS$. Вычислено, %: С 57.12; Н 5.43; N 22.21.

1-[(3-Фенилпроп-2-ин-1-ил)амино]-1H-тетразол-5-тиол (10). Раствор 0.5 г (1.6 ммоль) 1-[(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)амино]-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тиона **9** в смеси 5 мл метанола и 2 мл воды кипятили в течение 4 ч с добавлением каталитических количеств концентрированной соляной кислоты. Затем к реакционной массе добавляли 10 мл холодной воды. Полученную смесь охлаждали. При охлаждении 1-[(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)амино]-1H-тетразол-5-тиол **10** выпадал в осадок. Светло-желтый кристаллический осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.19 г (54%), т. пл. 133–134°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1348 (N–C), 1529 (C_6H_5), 3215(NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 4.26 с (2H, CH_2), 7.32–7.44 м (5H, Ph), 7.77 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 39.13 (CH_2), 85.18 (C≡C), 85.23 (C≡C), 122.41–131.68 (Ph), 162.69 ($\underline{C-SH}$). Найдено, %: С 52.09; Н 4.16; N 30.02. $C_{10}H_9N_5S$. Вычислено, %: С 51.93; Н 3.92; N 30.28.

Рентгеноструктурный анализ соединения **7** проведен на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur, оснащенном CCD-детектором серии Atlas при MoK_{α} -излучение ($\lambda[MoK_{\alpha}] = 0.71073 \text{ \AA}$). Данные интегрировали в программном комплексе CrysAlisPro версии 1.171.36.32 [10]. Поправку на поглощение вводили полуэмпирическим методом. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов на основании 2602 независимого рефлекса, с 2θ в пределах 6.394–59.998°. Структура решена и уточнена до $R_1 = 0.0296$ ($wR_2 = 0.0720$) для 2295 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, с помощью программного комплекса SHELX [11, 12] включенного в интерфейс OLEX2 [13]. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Кристаллы **1-амино-4-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)-1H-тетразол-5(4H)-тиона 7** ромбические, $C_6H_{11}N_5OS$, $M_{201.26}$; размер кристалла $0.42 \times 0.33 \times 0.20$ мм, пространственная группа $Pbca$, $Z 8$; параметры элементарной ячейки при 100(2) К: $a = 11.3057(4)$, $b = 8.4579(3)$, $c = 18.7915(5) \text{ \AA}$, $V =$

1796.89(10) Å³, $F(000) = 848.0$, $d_{\text{выч}} = 1.488$ г/см³, $\mu = 0.329$ мм⁻¹. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 1988902).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Е.А., Трифонов Р.Е., Островский В.А. // Усп. хим. 2019. Т. 88. Вып. 6. С. 644. *Popova E.A., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N 6. P. 644. doi 10.1070/RCR4864
2. Eftekhar M., Eshghi H., Rahimizadeh M.M. Bakavoli M., Saberi S. // J. Chem. Res. 2014. Vol. 38. N 6. P. 365. doi 10.3184/174751914X14001496962946
3. Igei M., Bakavoli M., Shiri A., Ebrahimpour Z., Bazizollahi H., Beyzaei H., Moghaddam-Manesh M. // J. Chem. Res. 2016. Vol. 40. N 10. P. 628. doi 10.3184/174751916X14742893137631
4. Eshghi H., Rahimizadeh M., Saberi S., Abnous Kh., Bakavoli M. // J. Chem. Res. 2013. Vol. 37. N 9. P. 553. doi 10.3184/174751913X13738978141695
5. Kulikov A.S., Epishina M.A., Fershtat L.L., Romanova A.A., Makhova N.N. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 48. P. 3998. doi 10.1016/j.tetlet.2017.09.014
6. Скрыльникова М.А., Храмчихин А.В., Кривчун М.Н. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 1049; *Skryl'nikova M.A., Khramchikhin A.V., Krivchun M.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 6. P. 1321. doi 10.1134/S1070363217060329
7. Melnikova Y.V., Roh J., Kuneš J., Artamonova T.V., Zevatskii Y.E. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 40. P. 3842. doi 10.1016/j.tetlet.2017.08.058
8. Мызников Л.В., Мельникова Ю.В., Байчурин Р.И., Артамонова Т.В., Зевацкий Ю.Э. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 236; *Myznikov L.V., Melnikova Yu.V., Baichurin, R.I., Artamonova, T.V., Zevatskii Yu.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 2. P. 216. doi 10.1134/S1070363218020068
9. Wang T., Miao W., Wu S., Bing G., Zhang X., Qin Z., Yu H., Qin X., Fang, J. // Chin. J. Chem. 2011. Vol. 29. N 5. P. 959. doi 10.1002/cjoc.201190196
10. *CrysAlisPro Software system*, version 1.171.36.39. Rigaku Oxford Diffraction, Oxford, UK, 2013.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
12. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis of Fused Heterocycles Based on 1-Amino-1*H*-tetrazole-5-thiol and α,β -Unsaturated Aldehydes

Yu. S. Gurenkova^a, I. V. Korniyakov^b, V. A. Ostrovsky^a,
M. A. Skrylnikova^a, and A. V. Khramchikhin^{a,*}

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: xram62@mail.ru

Received April 5, 2020; revised April 5, 2020; accepted April 15, 2020

8-Phenyltetrazolo[5,1-*b*][1,3,4]thiadiazepine was obtained as a result of intermolecular cyclization of 1-amino-1*H*-tetrazole-5-thiol and 3-phenyl-2-propinal. The reaction of α -bromocinnamaldehyde with 1-amino-1*H*-tetrazole-5-thiol led to the formation of 7-benzylidene-7*H*-tetrazolo[5,1-*b*][1,3,4]thiadiazine. An effective method was developed for the synthesis of 1-[(3-phenylprop-2-yn-1-yl)amino]-1*H*-tetrazole-5-thiol, a key intermediate in the possible synthesis of 7-benzylidene-6,7-dihydro-5*H*-tetrazolo[5,1-*b*][1,3,4]thiadiazine.

Key words: 1-amino-1*H*-tetrazole-5-thiol, 8-phenyltetrazolo[5,1-*b*][1,3,4]thiadiazepine, 1-amino-4-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-1*H*-tetrazole-5(4*H*)-thione, 1-[(3-phenylprop-2-yn-1-yl)amino]-1*H*-tetrazole-5-thiol, 7-benzylidene-7*H*-tetrazolo[5,1-*b*][1,3,4]thiadiazine