

УДК 547.792-794

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ANRORC РЕАКЦИИ В РЯДАХ ДИАЗОЛОВ С ТРЕМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

© 2022 г. Г. В. Цаплин^{a, b, *}, С. В. Попков^a

^a ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

^b ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

*e-mail: tsaplin.g.v@mustr.ru

Поступила в редакцию 12.09.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Перегруппировки типа ANRORC часто встречаются в химии гетероциклических соединений и занимают особое место в преобразованиях шестичленных гетероциклов, однако в случае пятичленных производных они описаны мало. В особенности мало охвачены важные для медицинской химии такие привилегированные структуры, как триазолы, тиадиазолы и оксадиазолы. Обзор рассматривает и впервые обобщает реакции внутримолекулярной рециклизации пятичленных гетероциклов с тремя гетероатомами и охватывает перегруппировки типа ANRORC 1,3,4-окса(тиа)диазол-2-аминов, 1,2,4-окса(тиа)диазол-5-тионов, 1,2,4-окса(тиа)диазол-5-аминов, 1,2,3-окса(тиа)диазол-5-аминов и 4-амино-1,2,3-триазолов, показывает их возможность применения в направленном органическом синтезе гетероциклических соединений.

Ключевые слова: ANRORC механизм, оксадиазоламин, перегруппировка Димрота, тиадиазоламин, триазол, триазолон, триазолтион

DOI: 10.31857/S0514749222010013

ВВЕДЕНИЕ

1. ПРЕВРАЩЕНИЕ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-АМИНОВ В -1,2,4-ТРИАЗОЛ(ИН)-3-ОНЫ
2. ВЗАИМОСВЯЗЬ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-АМИНОВ И -1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ
3. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ТИОНОВ В 1,2,4-ТИАДИАЗОЛ-5-ОНЫ
4. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-АМИНОВ В 1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНЫ
5. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,3-ОКСАДИАЗОЛИЙ-5-ТИОЛАТОВ В 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-3-ОНЫ
6. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-5-АМИНОВ В 1,2,3-ТРИАЗОЛ-5-ТИОЛЫ
7. ПЕРЕГРУППИРОВКА N¹,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 4-АМИНО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ В N⁴-АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛЫ
8. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1-(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИДА В РЕАКЦИЯХ С АМИНАМИ
9. ПЕРЕГРУППИРОВКА 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ТИОНОВ В 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2,5-ДИАМИНЫ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

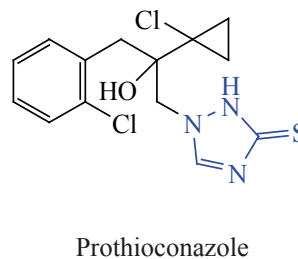
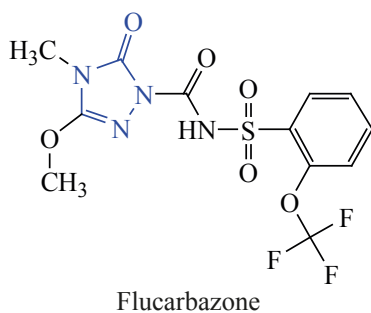
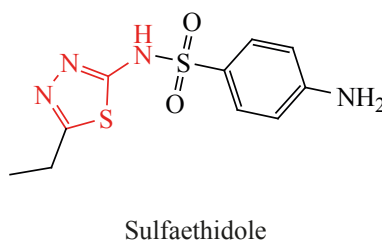
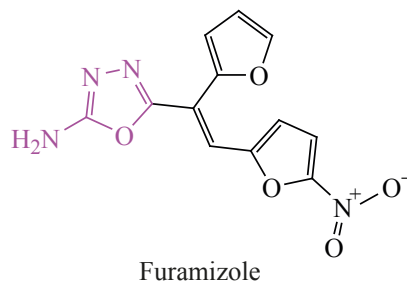
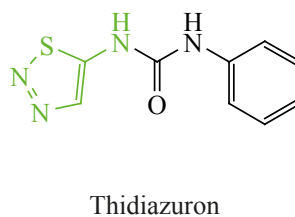
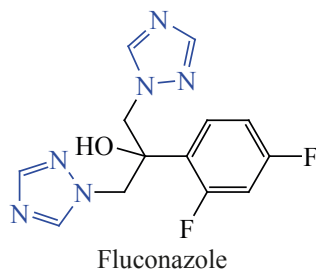
ВВЕДЕНИЕ

ANRORC механизм – механизм реакции, включающий в себя присоединение нуклеофила, раскрытие цикла и с последующим его закрытием. Чаще всего этот процесс сопровождается введением внешнего нуклеофила, а внутримолекулярные процессы встречаются гораздо реже. Эти превращения известны для производных шестичленных гетероциклов, в частности пиридина, пиримидина, изохинолина и др. Основными из них являются перегруппировки Коста–Сагитуллина [1], Димрота [2], Корнфорга [3] и др. Для пятичленных гетероциклов, содержащих в своем составе три гетероатома, такие процессы описаны мало. Данный обзор впервые обобщает реакции внутримолекулярной рециклизации пятичленных азогетероциклов с тремя гетероатомами. Они относятся к привилегированным структурам медицинской химии, часто входят в состав активных фармацевтических субстанций [4–10] и химических средств защиты растений [11–13] (см. рисунок), являются

широко применяемыми аналогами природных гетероциклов и находят широкое применение в современном производстве действующих веществ. Их возможности вступать во внутримолекулярные перегруппировки и реакции типа ANRORC используются мало, как химиками – синтетиками, так и технологами.

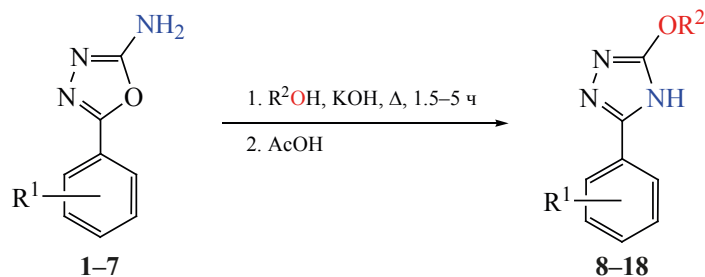
1. ПРЕВРАЩЕНИЕ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-АМИНОВ В -1,2,4-ТРИАЗОЛ(ИН)-3-ОНЫ

Пример реакций типа ANRORC с введением внешнего нуклеофила встречается при перегруппировке 5-замещенных-1,3,4-оксадиазол-2-аминов в 5-замещенные 1,2,4-триазол-3-оны, которая впервые была описана в работах Гелена и Бланштейна в 1962 г. Они описали алкоголиз 5-алкил- и 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов различными спиртами в присутствии основания гидроксида калия с последующим подкислением уксусной кислотой (схема 1) [5, 6, 8, 14].



Известные агрохимические и лекарственные препараты на основе пятичленных гетероциклов с тремя гетероатомами

Схема 1



8, R¹ = H, R² = CH₃ (38%); **9**, R¹ = H, R² = C₂H₅ (80%); **10**, R¹ = H, R² = (CH₃)₂CH (52%);
11, R¹ = H, R² = CH₃OCH₂CH₂ (75%); **12**, R¹ = H, R² = C₆H₅CH₂ (70%); **13**, R¹ = 4-F, R² = C₂H₅ (75%);
14, R¹ = 4-Cl, R² = C₂H₅ (91%); **15**, R¹ = 4-Br, R² = C₂H₅ (36%); **16**, R¹ = 4-CH₃O, R² = C₂H₅ (72%);
17, R¹ = 4-CF₃, R² = C₂H₅ (82%); **18**, R¹ = 4-CH₃, R² = C₆H₅CH₂ (72%).

Авторы предложили механизм перегруппировки 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов, включающий в себя раскрытие 1,3,4-оксадиазольного кольца в результате атаки алкоксид-анионом атома углерода в положении 2, с последующим взаимодействием экзоциклического атома азота с атомом углерода в положении 5 и дальнейшим отщеплением гидроксид иона (схема 2).

При использовании не абсолютных спиртов, содержащих примесь воды, на стадии получения 2-алкокси-1,2,4-триазолов образуется в качестве примеси продукт гидролиза – 1,2,4-триазол-3-он, что обусловлено параллельной реакцией, в которой гидроксид анион выступает в роли нуклеофила [14].

При перегруппировках 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов **1–7** в 3-алкокси-5-арил-1,2,4-триазолы **8–18** влияние природы алифатического остатка спирта не выявлено, а лучший выход 80% достигается в случае использования этанола [11, 14]. В более поздней работе показано [15], что увеличение времени реакции с 1.5 до 8 ч не приводит к увеличению выхода 5-фенил-3-этокси-1,2,4-триазола. При исследовании 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов максимальный выход 91% достигается

при кипячении 4-хлорфенил-замещенного **14** с гидроксидом калия в этаноле в течение 5 ч, что обусловлено легкостью его выделения из системы растворителей спирт–вода. Столкнувшись с проблемой идентификации полученных соединений и их исследовании с помощью масс-спектрометрии при ионизации электронным ударом установлено, что 5-арил-3-этокси-1,2,4-триазолы ионизируются с отщеплением по МакЛафферти с высвобождением этилена и с образованием заряженного 1,2,4-триазол-3-она, который разлагается до катионов сходных с 1,3,4-оксадиазольными [15].

Для получения 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов **19–23** необходимо провести реакцию кислотного гидролиза соединений **9, 13–16**, которая протекает с хорошими выходами до 76% (схема 3) [14].

В случае 5-бензил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов **24–31** реакция типа ANRORC протекает по аналогичному механизму, как в случае 5-арилзамещенных, а увеличение алифатической цепи спирта от метила до бутила и ее разветвление приводит к снижению выхода 3-алкокси-1,2,4-триазолов **32–39** с высоких до умеренных (схема 4) [14].

В случае 5-бензоиламиноалкил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов **40–43** перегруппировка до соедине-

Схема 2

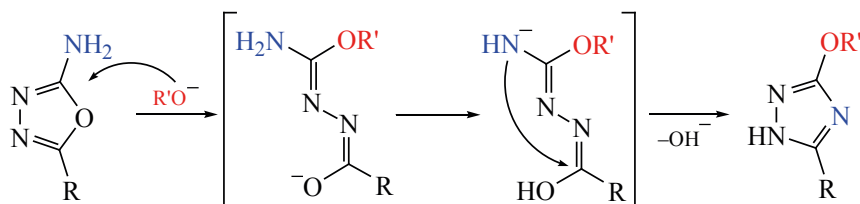
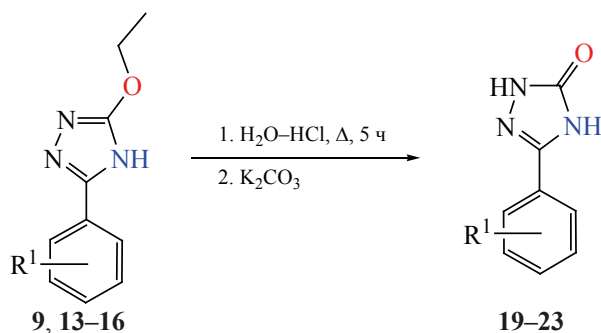
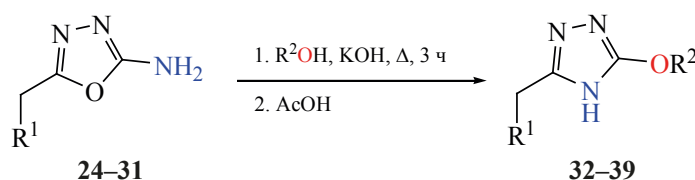


Схема 3



19, R¹ = H (73%); 20, R¹ = 4-F (75%); 21, R¹ = 4-Cl (76%); 22, R¹ = 4-Br (64%); 23, R¹ = 4-CH₃O (70%).

Схема 4



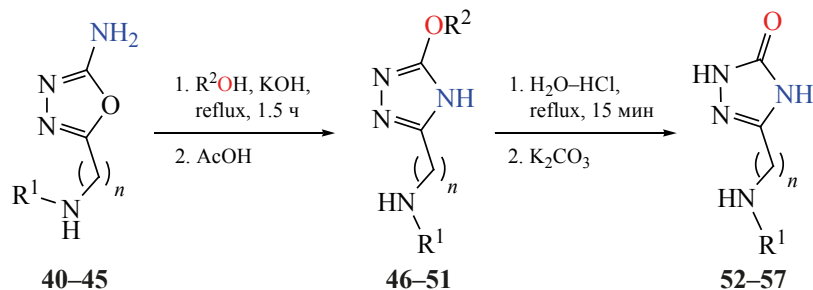
32, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃ (100%); 33, R¹ = C₆H₅, R² = C₂H₅ (92%); 34, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃CH₂CH₂ (89%);
 35, R¹ = C₆H₅, R² = (CH₃)₂CH (68%); 36, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃CH₂CH₂CH₂ (38%);
 37, R¹ = C₆H₅, R² = (CH₃)₂CHCH₂ (87%); 38, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃OCH₂CH₂ (75%);
 39, R¹ = CH₃CH₂CH₂, R² = CH₃OCH₂CH₂ (75%);

ний 46–49 протекает с выходом до 85% (схема 5). Увеличение длины и разветвление алифатической цепи заместителя приводит к резкому уменьшению выхода до 20%. Аналогичные 5-тозиламиноалкильные производные 44, 45 вступают в реакцию с этанолом с высоким выходом до 100% (соединения 50, 51). В результате кислотного гидролиза концентрированной соляной кислотой обра-

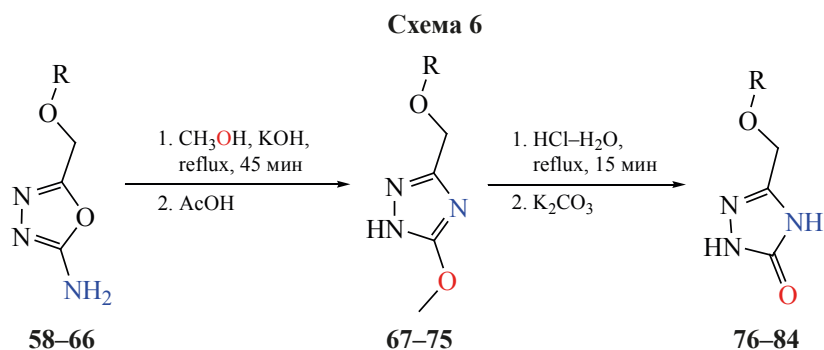
зуются целевые 5-замещенные-1,2,4-триазол-3-оны 52–57.

Перегруппировка 5-арилоксиметил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов 58–66 в 1,2,4-триазол-3-оны 76–84 протекает по аналогичному механизму, как и в случае 5-алкил- и 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов, с высокими выходами на стадиях перегруппировки и гидролиза. Наилучшие выходы были

Схема 5



46, R¹ = C₆H₅CO, R² = CH₃, n = 1 (70%); 47, R¹ = C₆H₅CO, R² = CH₃CH₂, n = 1 (84%);
 48, R¹ = C₆H₅CO, R² = (CH₃)₂CH, n = 1 (20%); 49, R¹ = C₆H₅CO, R² = CH₃CH₂, n = 2 (85%);
 50, R¹ = (4-CH₃C₆H₄)SO₂, R² = CH₃CH₂, n = 1 (100%); 51, R¹ = (4-CH₃C₆H₄)SO₂, R² = CH₃CH₂, n = 2 (95%);
 52, R¹ = C₆H₅CO, R² = CH₃, n = 1 (–%); 53, R¹ = C₆H₅CO, R² = CH₃CH₂, n = 1 (62%);
 54, R¹ = C₆H₅CO, R² = (CH₃)₂CH, n = 1 (–%); 49, R¹ = C₆H₅CO, R² = CH₃CH₂, n = 2 (62%);
 56, R¹ = (4-CH₃C₆H₄)SO₂, R² = CH₃CH₂, n = 1 (79%); 57, R¹ = (4-CH₃C₆H₄)SO₂, R² = CH₃CH₂, n = 2 (55%);



67, Ar = C₆H₅ (59%); **68**, Ar = 2-OCH₃C₆H₅ (79%); **69**, Ar = 3-CH₃C₆H₅ (70%); **70**, Ar = 3,4-(CH₃)₂C₆H₃ (78%);
71, Ar = 4-CH₃OC₆H₄ (69%); **72**, Ar = 2-ClC₆H₄ (72%); **73**, Ar = 4-ClC₆H₄ (85%); **74**, Ar = 2,4-(Cl)₂C₆H₃ (63%);
75, Ar = 1-naphtyl (91%); **76**, Ar = C₆H₅ (97%); **77**, Ar = 2-OCH₃C₆H₅ (80%); **78**, Ar = 3-CH₃C₆H₅ (87%);
79, Ar = 3,4-(CH₃)₂C₆H₃ (95%); **80**, Ar = 4-CH₃OC₆H₄ (74%); **81**, Ar = 2-ClC₆H₄ (80%);
82, Ar = 4-ClC₆H₄ (94%); **83**, Ar = 2,4-(Cl)₂C₆H₃ (79%); **84**, Ar = 1-naphtyl (79%).

достигнуты в случае 4-хлорфеноксиметильного и 1-нафтилоксиметильного заместителей (схема 6) [16].

Единственным примером атаки гидроксид анионом 5-замещенных-1,3,4-оксадиазол-2-аминов по реакции типа ANRORC является взаимодействие 5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-амин **85** с 10% водным раствором гидроксида натрия, с получением 1,2,4-триазол-3-она **86** с выходом 50% (схема 7) [17].

В аналогичное превращение с гидроксид анионом вступают 5-ариламино-1,3,4-оксадиазол-2-амины **87-97** [18] с образованием 1,2,4-триазол-3-онов **98-108** с выходами от 72 до 90% (схема 8). В данном случае происходит раскрытие 1,3,4-оксадиазольного кольца с последующей атакой атома азота 5-ариламинового фрагмента по атому углерода в положении 2. Максимальный выход достигается при перегруппировке N-нафтил замещенного **94**, что обусловлено стабильностью

полиароматической системы. В отличие от перегруппировок 5-арил- и 5-алкил-1,3,4-оксадиазол-2-аминов, целевые 1,2,4-триазол-3-оны образуются в одну стадию.

Перегруппировка 5-алкоксизамещенных 1,3,4-оксадиазол-2-аминов типа ANRORC представлена взаимодействием 5-метокси- или 5-этокси-N-циано-1,3,4-оксадиазол-2-аминов **109**, **110** с метанолом в соляной кислоте с получением соединения **111**. Механизм реакции основан на раскрытии кольца 1,3,4-оксадиазола и кислотно-катализируемом присоединении метанола к нитрильной группе с последующей атакой атома азота в положении 2 по атому углерода иминной группы (схема 9) [19].

Как показано выше, перегруппировки 5-замещенных-1,3,4-оксадиазол-2-аминов основаны на их взаимодействии с внешними нуклеофилами и последующей циклизацией: чаще с O- и реже с N-нуклеофилами [20, 21], а взаимодействие с C-

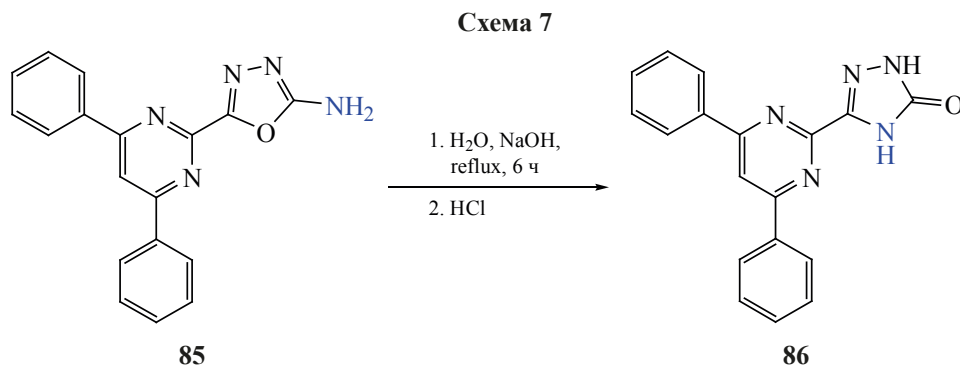
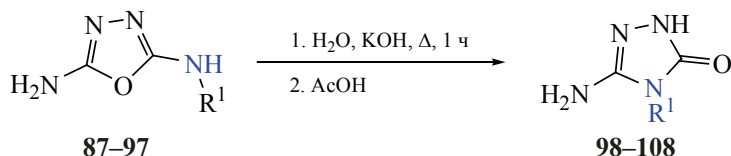


Схема 8



98, R¹ = C₆H₅ (72%); **99**, R¹ = C₆H₅CH₂ (84%); **100**, R¹ = 4-CH₃C₆H₄ (60%); **101**, R¹ = 2-CH₃C₆H₄ (76%);
102, R¹ = 2,4-(CH₃)₂C₆H₃ (55%); **103**, R¹ = 4-CH₃OC₆H₄ (75%); **104**, R¹ = 4-C₂H₅OC₆H₄ (82%);
105, R¹ = 1-naphthyl (90%); **106**, R¹ = 4-ClC₆H₄ (82%); **107**, R¹ = 3-ClC₆H₄ (76%); **108**, R¹ = 4-ClC₆H₄ (77%).

и S-нуклеофилами не описаны. Примеры обратной реакции рециклизации 1,2,4-триазол-3-онов в 1,3,4-оксадиазол-2-амины не найдены, что объясняется большей термодинамической стабильностью 1,2,4-триазол-3-онов в сравнении с 1,3,4-оксадиазол-2-аминами.

2. ВЗАИМОСВЯЗЬ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-АМИНОВ И -1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ

Реакции внутримолекулярного типа ANRORC для 1,3,4-тиадиазол-2-аминов представлены мало и впервые были описаны в 1974 г в работе Оллиса [22], посвященной химии и перегруппировке бетаино-подобных 4-замещенных-5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-аминов **112–114** в 1,2,4-триазолий-3-тиолаты **115–117** (схема 10).

Механизм реакции основан на раскрытии 1,3,4-тиадиазольного кольца с присоединением спирта по положению 5 с последующей циклизацией, отщеплением молекулы спирта и ароматиза-

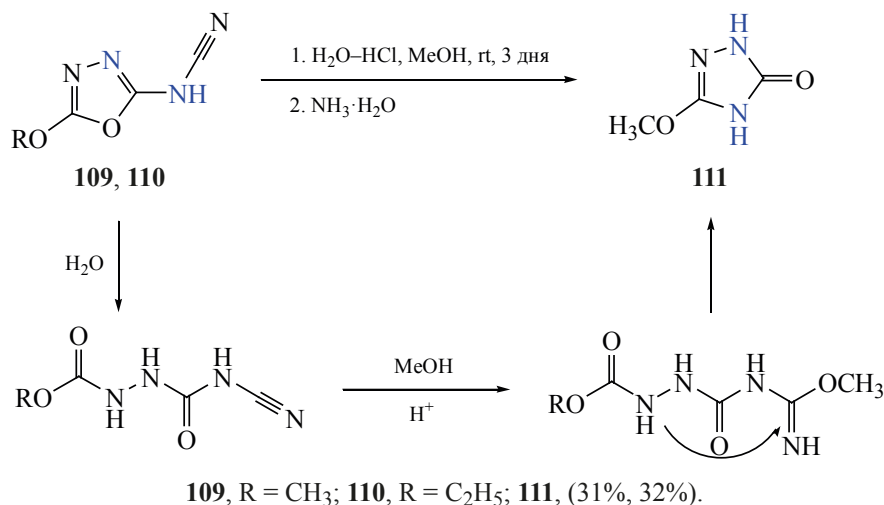
цией 1,2,4-триазол-3-тионного кольца с выходами до 90% (схема 11).

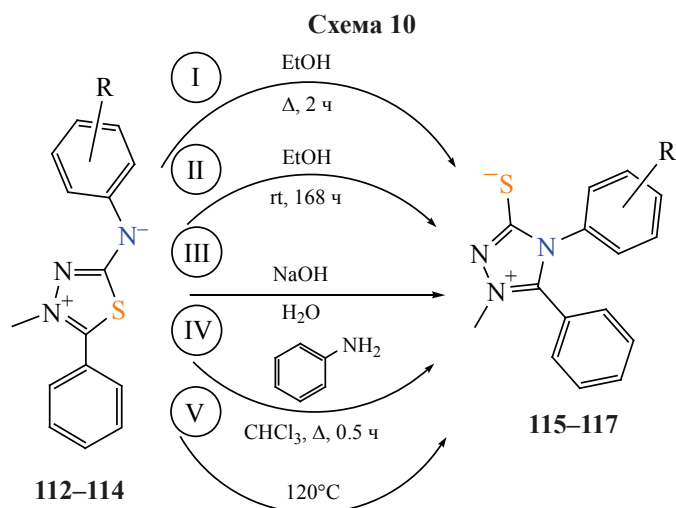
Впервые продукт перегруппировки был получен после кипячения 4-метил-5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амин в этаноле в течение 2 ч с выходом 90%, также реакция протекает при комнатной температуре, но значительно медленнее (168 ч, выход 68%). Этот процесс протекает и в 2 М растворе гидроксида натрия при кипячении, и при кипячении в присутствии анилина в хлороформе, а также при нагревании исходного вещества до 120°C.

В продолжение этих исследований в 1994 г. Монтанари [23], а затем в 1995 г. Эчеварра [24] показали, что рециклизация триарил-замещенных **118**, **119** происходит в присутствии пиридина при кипячении с получением соединений **120**, **121** (схема 12).

В литературе представлена перегруппировка N³-бензоил-2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолов **122–127** в 1,2,4-триазол-3-тионы **128–133** в мягких

Схема 9





115, R = H (I, 90%; II, 68%; III, 60%; IV, 60%; V, 80%);
116, R = 4-Cl (I, 80%); **117**, R = 4-CH₃ (I, 87%).

условиях – при кипячении в этаноле, *n*-пропаноле или диоксане с выходами до 67% (схема 13). Несмотря на то, что в реакции возможно образование двух продуктов, был выделен только основной 1-бензоил-5-амино-1,2,4-триазол-3-тион [25].

Исследование внутримолекулярных перегруппировок 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолов типа ANRORC встречается редко. В статье Вегнера, в присутствии 10% гидроксида натрия в течение 30 мин при 70–80°C образуется 3-амино-1,2,4-тиадиазол-5-тион **134** с выходом 62% (схема 14) [26].

В 1995 г. Шульц показал, что 3-замещенные 5-амино-1,3,4-тиадиазолий-2-аминиды способны вступать в перегруппировку с получением 1,2,4-триазол-3-тионов при 245°C с выходами до 90% **135–138**. Реакция протекает по механизму схожему с перегруппировкой Димрота (схема 15) [27].

Перегруппировка 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолов **139–144** в 1,2,4-триазол-3-тионы **145–150** легко протекает в этаноле в присутствии 5% гидроксида натрия (схема 16) [28]. Соединения **139–144** существуют в экзoиминной форме, в отличие от классических систем с ароматическими кольцами

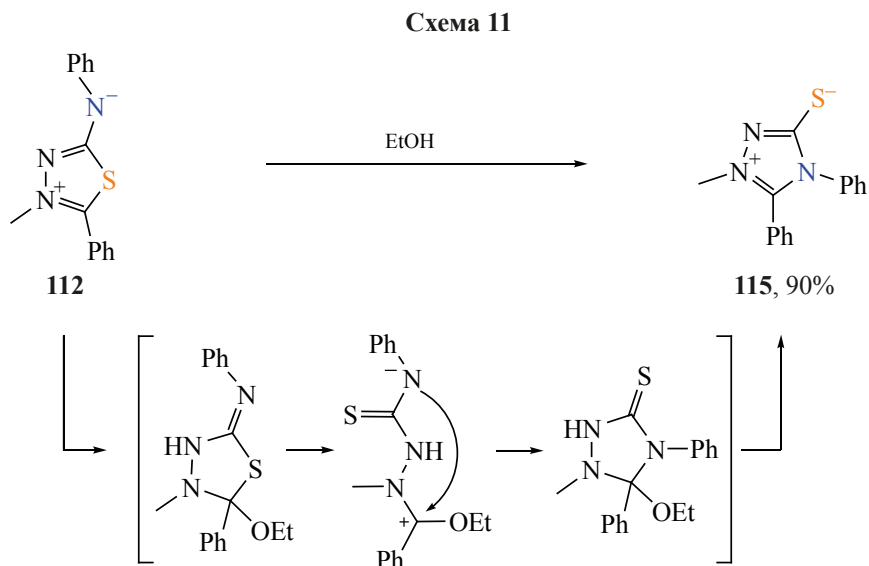
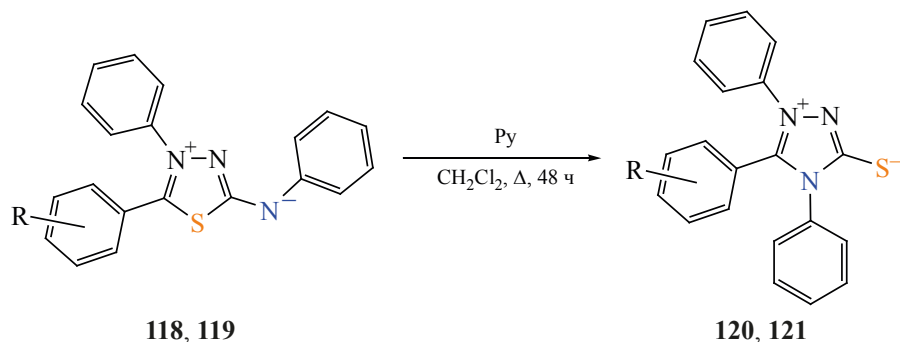


Схема 12

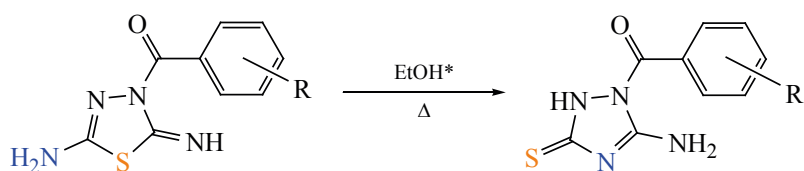


118, 119

120, 121

120, R = H (86%); 121, R = 4-CH₃O (62%).

Схема 13



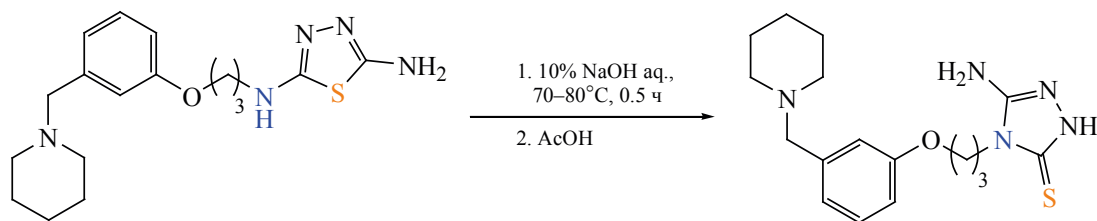
122-127

128-133

*H-PrOH или 1,4-диоксан

128, R = H (38%); 129, R = 4-CH₃ (55%); 130, R = 4-CH₃O (45%);
131, R = 4-Cl (40%); 132, R = 4-Br (40%); 133, R = 4-NO₂ (67%).

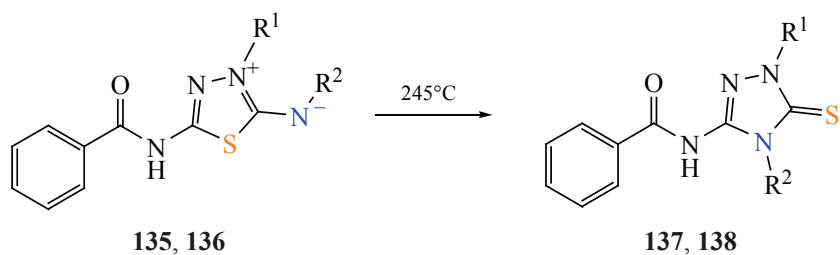
Схема 14



133

134, 62%

Схема 15



135, 136

137, 138

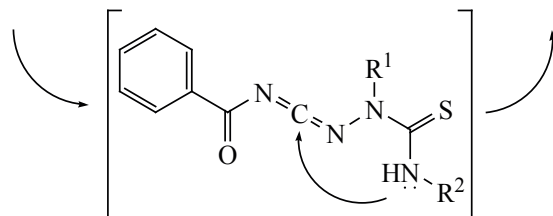
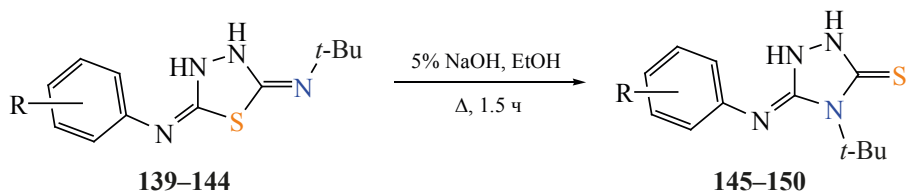


Схема 16



145, R = H (73%); **146**, R = 2-CH₃ (70%); **147**, R = 3-CH₃ (71%); **148**, R = 4-CH₃ (80%);
149, R = 2-Cl (67%); **150**, R = 4-Cl (78%).

1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола широко представленных в литературе.

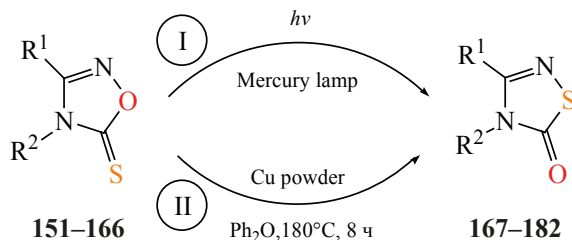
Анализируя химию перегруппировок 5-замещенных-1,3,4-тиадиазол-2-аминов стоит отметить, что в случае 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолов, внешние нуклеофилы не присоединяются к промежуточному интермедиату, а рециклизуются с образованием 5-амино-1,2,4-триазол-3-тионов, а в случае 5-арил-1,3,4-тиадиазол-2-аминов, интермедиат подвергается атаке алкоголята анионом, с последующим отщеплением молекулы спирта. Главной особенностью перегруппировок 5-замещенных-1,3,4-тиадиазол-2-аминов является отсутствие атомов внешних нуклеофилов в продуктах перегруппировки. Особенно легко перегруппировываются бетаиноподобные нестабильные системы на основе 1,3,4-тиадиазолий-2-аминидов, где реакция протекает, как под действием щелочей, органических оснований, температуры, а также в фотохимических условиях, под действием солнечного света. Дальнейшие процессы по введению в систему 1,3,4-тиадиазол-2-амина внешних нукле-

офилов, вызывающих перегруппировку, затруднено, однако стоит предполагать возможность их взаимодействия с внешними нуклеофилами большей силы, чем экзоциклическая амино группа 1,3,4-тиадиазол-2-амина. Обратная реакция рециклизации 1,2,4-триазол-3-тионов в 1,3,4-тиадиазол-2-амины не наблюдается, что связано с большей термодинамической стабильностью 1,2,4-триазол-3-тиольного цикла в сравнении с 1,3,4-тиадиазол-2-амином.

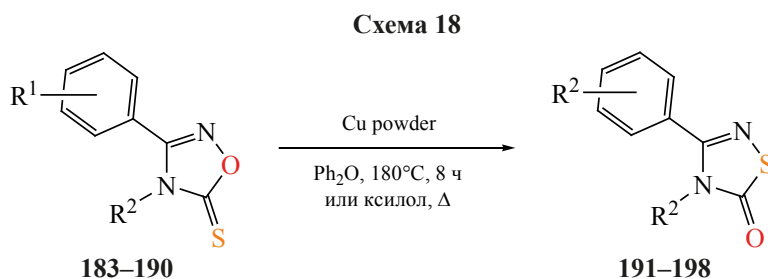
3. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ТИОНОВ В 1,2,4-ТИАДИАЗОЛ-5-ОНЫ

Исследования перегруппировок 1,2,4-оксадиазол-5-тионов начались с 1983 г. 3,4-Дизамещенные-1,2,4-оксадиазол-5-тионы **151–166** вступают во внутримолекулярную типа ANRORC реакцию при облучении светом ртутной лампы в атмосфере азота или в присутствии каталитических количеств медного катализатора при нагревании в ампуле до 180°C с образованием 3,4-дизамещенных-1,2,4-тиадиазол-5-онов **167–182** с выходами от 33 до 80% (схема 17).

Схема 17



167, R¹ = CH₃, R² = CH₃ (I, 33%; II, 44%); **168**, R¹ = CH₃, R² = C₂H₅ (I, 50%; II, 66%);
169, R¹ = CH₃, R² = *n*-C₃H₇ (I, 60%); **170**, R¹ = CH₃, R² = *n*-C₄H₉ (I, 56%); **171**, R¹ = C₂H₅, R² = CH₃ (I, 58%);
172, R¹ = C₂H₅, R² = C₂H₅ (I, 64%; II, 80%); **173**, R¹ = C₂H₅, R² = *n*-C₃H₇ (I, 55%; II, 71%);
174, R¹ = C₂H₅, R² = *n*-C₄H₉ (I, 60%); **175**, R¹ = *n*-C₃H₇, R² = CH₃ (I, 50%; II, 60%);
176, R¹ = *n*-C₃H₇, R² = C₂H₅ (I, 59%); **177**, R¹ = *n*-C₃H₇, R² = *n*-C₃H₇ (I, 40%; II, 67%);
178, R¹ = *n*-C₃H₇, R² = *n*-C₄H₉ (I, 70%); **179**, R¹ = *n*-C₄H₉, R² = CH₃ (I, 68%);
180, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃ (I, 35%; II, 54%); **181**, R¹ = C₆H₅, R² = C₂H₅ (I, 41%; II, 75%);
182, R¹ = C₆H₅, R² = *n*-C₃H₇ (I, 30%; II, 50%).



191, R¹ = H, R² = 4-CH₃C₆H₄ (53%); **192**, R¹ = H, R² = CH₃ (–%); **193**, R¹ = 4-NO₂, R² = 4-CH₃C₆H₄ (41%);
194, R¹ = 4-NO₂, R² = *n*-C₃H₇ (46%); **195**, R¹ = 4-Cl, R² = 4-CH₃C₆H₄ (72%);
196, R¹ = 4-CH₃, R² = 4-CH₃C₆H₄ (60%); **197**, R¹ = 4-Cl, R² = 4-CH₃C₆H₄ (30%);
198, R¹ = 4-NO₂, R² = 4-CH₃C₆H₄ (37%).

В продолжение исследования применительно к 3,4-диарил-1,2,4-тиадиазол-5-онам **183–190** была исследована кинетика превращения, подтверждающая протекание реакции [30–33], через гетеролитическое расщепление связи 1-2 1,2,4-оксадиазольного кольца с образованием соединений **191–198** с выходом до 72% при температуре 180°C (схема 18).

3-Гетарил замещенные 1,2,4-оксадиазол-5-тионы представлены 5-пиридил-1,2,4-оксадиазол-5-тионами **199–205**, которые легко вступают в перегруппировку при нагревании до 180°C в дифениловом эфире в течение 8 ч, с получением соединений **206–212** с выходами от 33 до 65% (схема 19) [34]. Стоит отметить, что заместитель в 3-м положении 1,2,4-тиадиазол-5-онного кольца не оказывает влияние на выход реакции типа ANRORC.

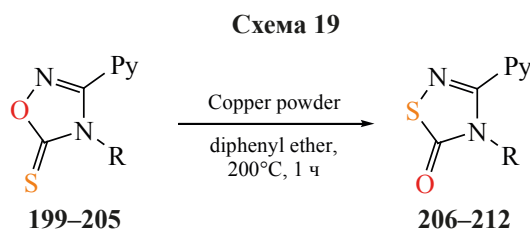
Подробное изучение условий перегруппировки представлено в единственной работе на примере 8-замещенных-4*H*-(1,2,4-оксадиазоло[3,4-*c*][1,4]-бензоксазин-1-тионов **213–216**. Её успешно катализируют медь, индий, палладий на угле, а также ацетат палладия, трис (дибензилиденацетон) палладия, что позволяют получить продукты **217–220**

с выходом от 80 до 93% в толуоле при кипячении (схема 20). Индий в эквимольном соотношении с исходным 1,2,4-оксадиазол-5-тионом катализирует данную реакцию только в 1,4-диоксане, что не наблюдается при проведении этого же процесса в толуоле [35].

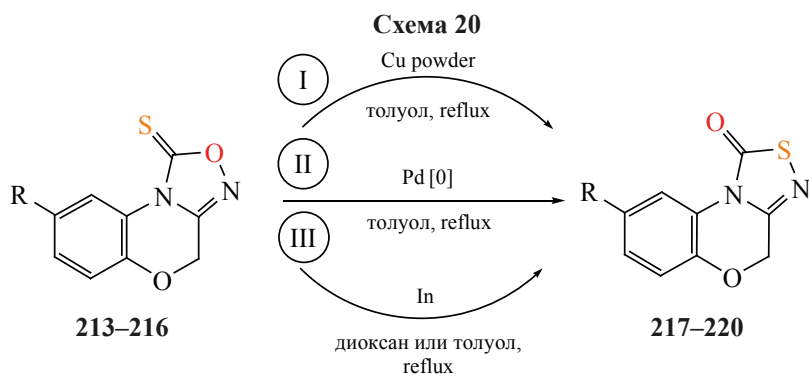
4. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-АМИНОВ В 1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНЫ

Превращения 1,2,4-оксадиазол-5-аминов в 1,2,4-триазол-5-оны представлены примерами внутримолекулярной перегруппировки 1,2,4-оксадиазол-2-гидразинов **221–222**, которая протекает при кипячении в декалине (60:40, *цис:транс*) (схема 21). В качестве побочного продукта реакции образуются 2-гидрокси-4,6-дифенил-1,3,5-триазины [36].

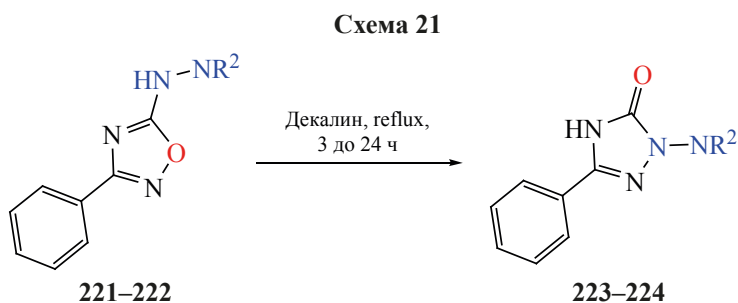
3-Замещенные-1,2,4-оксадиазол-5-амины являются достаточно лабильными структурами и активно вступают в реакции типа ANRORC с внешними N-нуклеофилами, такими как алифатические амины и гидразины, а также в реакции с S-нуклеофилами с получением 1,2,4-тиадиазолов [37–39]. Однако внутримолекулярные превращения ограничиваются единственным примером.



206, 2-Py, R = CH₃ (50%); **207**, 2-Py, R = C₂H₅ (33%); **208**, 2-Py, R = CH₂CH₂CH₃ (54%);
209, 2-Py, R = C₆H₅ (53%); **210**, 3-Py, R = 4-CH₃C₆H₄ (65%); **211**, 4-Py, R = CH₃ (33%);
212, 4-Py, R = 4-CH₃C₆H₄ (44%).



217, R = Br {I (Cu 10%), 88%; II [Pd₂(OAc)₂ 10%] 93% or [Pd₂(dba)₂ 10%] 90% or (Pd/C 20%) 81%; III In в диоксане (100%) 93%}; **218**, R = 4-OCH₃C₆H₄ [I (Cu 10%), 86%], **219**, [I (Cu 10%), 88%]; **220**, [I (Cu 20%), 80%].



223, R = H, 66%; **224**, R = CH₃, 34%.

5. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,3-ОКСАДИАЗОЛИЙ-5-ТИОЛАТОВ В 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-3-ОНЫ

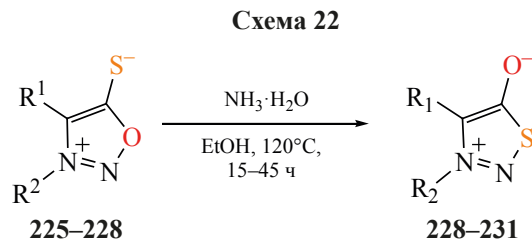
Перегруппировки типа ANRORC встречаются и в рядах мезоионных соединений, таких, как 1,2,3-оксадиазолий-5-тиолаты **225–228**, которые превращаются в 1,2,3-тиадиазолий-5-олы **228–231** под действием 28% водного аммиака в этаноле при нагревании до 120°C в автоклаве с выходами до 85% (схема 22) [40].

Аналогичная перегруппировка была описана на примере 3-[(4-этоксикарбонил)фенил]-1,2,3-тиа-

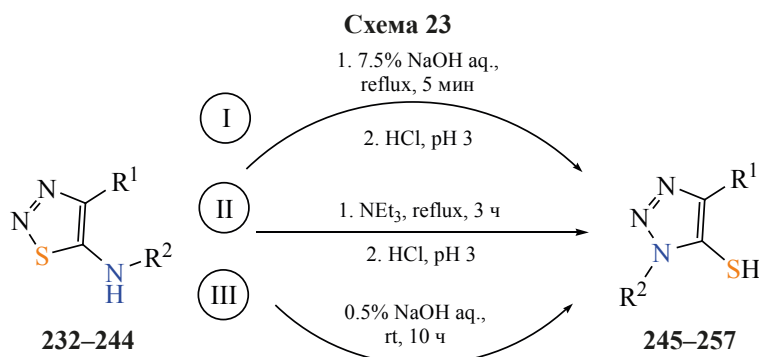
диазол-3-ий-5-олата под действием дитионита натрия в этаноле при кипячении в течение 1 ч с выходом 45% [41].

6. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-5-АМИНОВ В 1,2,3-ТРИАЗОЛ-5-ТИОЛЫ

Впервые перегруппировки 1,2,3-тиадиазол-5-аминов в 1,2,3-триазол-5-тиолы были подробно описаны и изучены научной группой под руководством В.А. Бакулева. 5-Амино-1,2,3-тиадиазолы **232–244** под действием различных оснований перегруппировываются в 1,2,3-триазол-5-тиолы **245–257** с высокими выходами (схема 23). Реакция



228, R¹ = H, R² = C₆H₅ (85%); **229**, R¹ = CH₃, R² = C₆H₅ (74%); **230**, R¹ = C₆H₅, R² = C₆H₅ (42%); **231**, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃ (60%).



245, R¹ = R² = H (I, 87%); **246**, R¹ = CO₂H, R² = H (I, 100%); **247**, R¹ = COC₆H₅, R² = H (I, 92%);
248, R¹ = COOEt, R² = 2-NH₂C₆H₄ (II, 93%); **249**, R¹ = COOEt, R² = 2-NH₂C₆H₄ (II, 99% или NEt₃,
 EtOH, reflux 3 ч, 93%); **250**, R¹ = CONHCH₃, R² = 2-NH₂C₆H₄ (II, 99%);
251, R¹ = CONH₂, R² = 2-NH₂C₆H₄ (II, 99%); **252**, R¹ = CH₃, R² = 2-CONHCH₂CO₂-Na⁺ (III, 97%);
253, R¹ = CH₃, R² = CONHCH₂CONHCHCO₂-Na⁺ (III, 98%); **254**, R¹ = CH₃,
 R² = CONHCHC(CH₃)₂CO₂-Na⁺ (III, 97%); **255**, R¹ = CH₃, R² = CONH(Indol-3-ylethyl)CO₂-Na⁺ (III, 41%);
256, R¹ = CH₃, R² = CONHCHCH(CH₃)CO₂-Na⁺ (III, 91%);
257, R¹ = CH₃, R² = CONHCHCH(Bn)CO₂-Na⁺ (III, 91%).

протекает в полярных протонных растворителях в присутствии различных оснований: гидроксидов щелочных металлов, третичных аминов, карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов, а также под действием водного раствора аммиака [42–48]. В случаях систем, содержащих два 5-замещенных-1,2,3-тиадиазольных кольца соединенных линкером, перегруппировка аналогично протекает в присутствии оснований с высоким выходом [49].

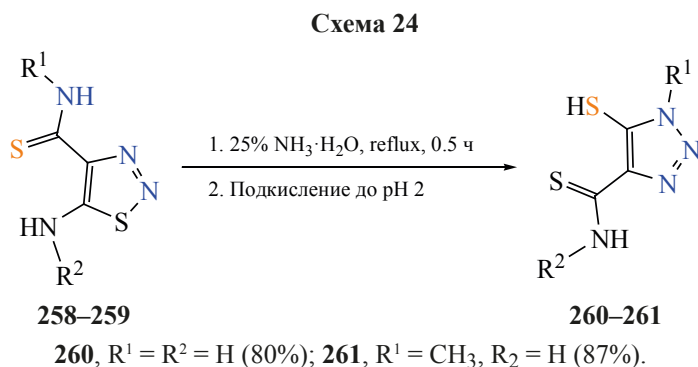
Обнаружено, что во время перегруппировки 1,2,3-тиадиазольного кольца вращения вокруг связи C⁴–C⁵ не происходит, а после его раскрытия атом азота тиоамидной группы атакует гетероатом во 2-м положении, с последующим образованием *N*-замещенных 1,2,3-триазолов (схема 24) [42, 45, 51, 52].

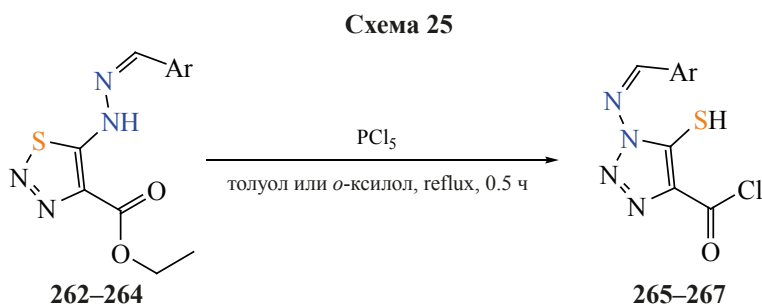
Авторы отмечают возможность обратной перегруппировки 4-замещенных-1,2,3-триазол-5-тиолов в 1,2,3-тиадиазол-5-амины [48].

В последние годы продемонстрировано, что перегруппировка 1,2,3-тиадиазол-5-галогенидов в реакциях арилирования в основной среде приводит к 1-замещенным-1,2,3-триазол-5-тиолам [53].

Примером кислотно-катализируемой перегруппировки 5-гидразоно-1,2,3-тиадиазолов **262–264** служит их взаимодействие с пентахлоридом фосфора (V) в ароматических растворителях и приводит к 1-амино-1,2,3-триазол-5-тиолам **265–267** с выходом до 65% (схема 25) [54, 55].

5-Гидразино-1,2,3-тиадиазолы после раскрытия кольца вступают в реакции с альдегидами с получением гидразонов, и при наличии иных активированных групп возможна их дальнейшая гете-





265, Ar = 3-CH₃OC₆H₄ (60%); **266**, Ar = 4-FC₆H₄ (65%); **267**, Ar = 4-CH₃C₆H₄ (65%).

роциклизация с получением, продуктов перегруппировки, например 1,2,3-триазоло[5,1-*b*]-1,3,4-тиадиазепиновых систем **269**, **270** [56] (схема 26), а также 1,2,3-триазоло[5,1-*b*]-1,3,4-тиадиазинов [57, 58].

Интересной особенностью перегруппировок 1,2,3-тиадиазол-5-аминов является их склонность к внутримолекулярным превращениям, как с обращением вокруг связей 1–5, так и с более сложной гетероциклизацией с участием экзоциклических атомов серы и азота. Перегруппировки под действием внешних нуклеофилов (*N*-нуклеофилы) мало описаны.

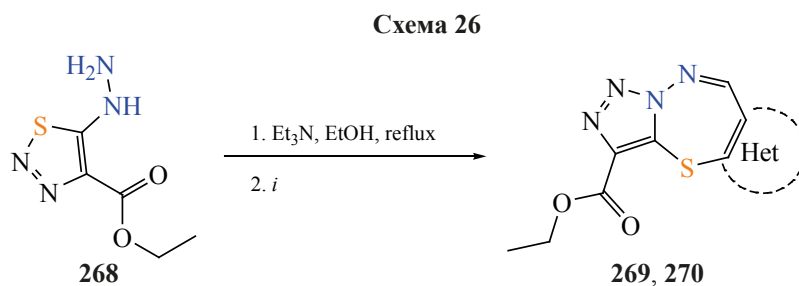
7. ПЕРЕГРУППИРОВКА N¹,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 4-АМИНО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ В N⁴-АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛЫ

Перегруппировка N¹,5-дизамещенных 4-амино-1,2,3-триазолов под действием различных систем: оснований, температуры и кислот Льюиса, – подробно исследуется в последние годы (схема 27). Одними из классических условий реакции Димрота являются превращения в присутствии органических оснований, например, триэтиламина, алкоголятов щелочных металлов, пиридина, ДБУ и др. [60–64]. В данных условиях удается

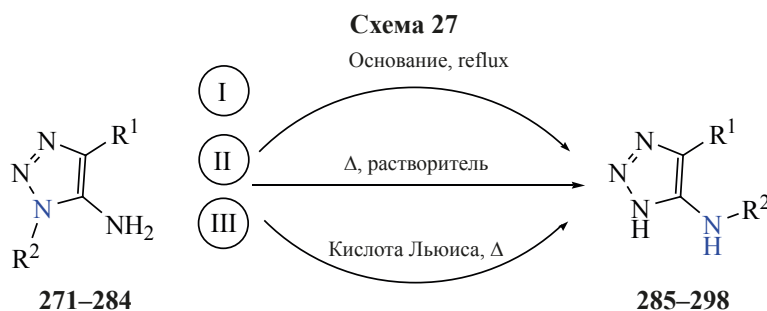
получить целевые соединений с максимальным выходом до 95% в случае пиридин – катализируемых реакций. Также гидрозинолиз эфиров 4-амино-1,2,3-триазол-5-карбоновой кислоты приводит к продуктам реакции по сложноэфирному фрагменту и преобразованию 1,2,3-триазольного кольца в замещенные 4-амино-1,2,3-триазолы **285–298** [65, 66]. В более поздние годы было описано влияние температуры на процесс перегруппировки и показано, что нагревание субстратов в органических растворителях в течение 2–6 ч позволяет получить целевые соединения с высокими выходами до 92% [67]. Интересным примером является перегруппировка в условиях формирования тетразольного цикла при катализе кислотами Льюиса из 5-амино-1-(4-амино-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-4-циано-1,2,3-триазола и азида натрия, где возможно температура оказывает решающее влияние на протекание реакции [68].

8. ПЕРЕГРУППИРОВКА 1-(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИДА В РЕАКЦИЯХ С АМИНАМИ

Уникальный пример перегруппировки 1,2,3-триазола был описан при модификации аминокислотных остатков 1-(4-нитрофенил)-1,2,3-три-



i, 2-хлорохинолин-3-карбальдегид или 5-метил-1-фенил-3-хлор-1*H*-пиразол-4-карбальдегид, EtOH, 3 ч, reflux. **269**, Het = хинолин (58%); **270**, 1-фенил-1*H*-пиразол (66%).



285, R¹ = COOC₂H₅, R² = C₆H₅ (I, Py, reflux) 85%; **286**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 4-CH₃C₆H₄ (I, Py, reflux) 86%; **287**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 4-OCH₃C₆H₄ (I, Py, reflux) 90%; **288**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 4-ClC₆H₄ (I, Py, reflux) 95%; **289**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 4-NO₂C₆H₄ (I, Py, reflux) 90%; **290**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 4-C₆H₅ (I, NH₂NH₂·H₂O, EtOH, reflux) 41%; **291**, R¹ = COOC₆H₅, R² = 4-CH₃C₆H₄ (I, NH₂NH₂·H₂O, reflux) 35%; **292**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 4-ClC₆H₄ (I, NH₂NH₂·H₂O, reflux) 79%; **293**, R¹ = COOC₂H₅, R² = 3-ClC₆H₄ (I, NH₂NH₂·H₂O, reflux) 74%; **294**, R¹ = CSN(CH₂)₄, R² = 4-NO₂C₆H₄, (I, Et₃N, EtOH, 75°C) 49% или I, DBU, 1,4-диоксан, 100°C 80%; или II, DMF, 140°C 50% или II, *n*-BuOH, 118°C 92%; **295**, R¹ = CN, R² = 5-амино-1,2,4-оксадиазол-3-ил, II, DMF, 90°C 87% или III, NaN₃, ZnBr₂, H₂O, 130°C, запаянная ампула 67%; **296**, R¹ = CONH₂, R² = 5-амино-1,2,4-оксадиазол-3-ил, II, DMF, 90°C 52%; **297**, R¹ = 4-NO₂C₆H₄, R² = 5-амино-1,2,4-оксадиазол-3-ил, II, DMF, 90°C 57%; **298**, R¹ = 4-ClC₆H₄, R² = 5-амино-1,2,4-оксадиазол-3-ил, II, DMF, 90°C 73%.

азол-4-карбальдегидом при нагревании до 37°C в фосфатном буфере при pH 7.5, где в результате реакции были получены N¹-модифицированные 1,2,3-триазол-4-карбальдегиды и 4-нитроанилин (**300**) (схема 28) [69].

9. ПЕРЕГРУППИРОВКА 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ТИОНОВ В 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2,5-ДИАМИНЫ

Превращение 3-амино-1,2,4-триазол-5-тионов в производные 1,3,4-тиадиазола описано впервые в 2016 г и является уникальным процессом, обнаруженным в условиях реакции алкилирования N⁴-бензоил-3-амино-1,2,4-триазол-5-тиона алкилгалогенидами в метаноле в присутствии гидроксида натрия с выходами от 48 до 71% (схема 29) [70].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рядах диазагетероциклов с тремя гетероатомами встречаются примеры перегруппировок типа ANRORC, которые протекают, как с внедрением внешних нуклеофилов, так и внутримолекулярно. Введение внешних нуклеофилов характерно для 5-замещенных-1,3,4-оксадиазол-2-аминов, а внутримолекулярные перегруппировки для -1,3,4-тиадиазол-2-аминов, 1,2,4-оксадиазол-5-тионов, 1,2,4-оксадиазол-5-аминов, 1,2,3-тиадиазол-5-аминов и 1,2,3-триазолов, что привлекает внимание при изучении их химических свойств. Применение реакций такого типа является уникальными инструментом для получения малодоступных гетероциклических соединений с тремя гетероатомами.

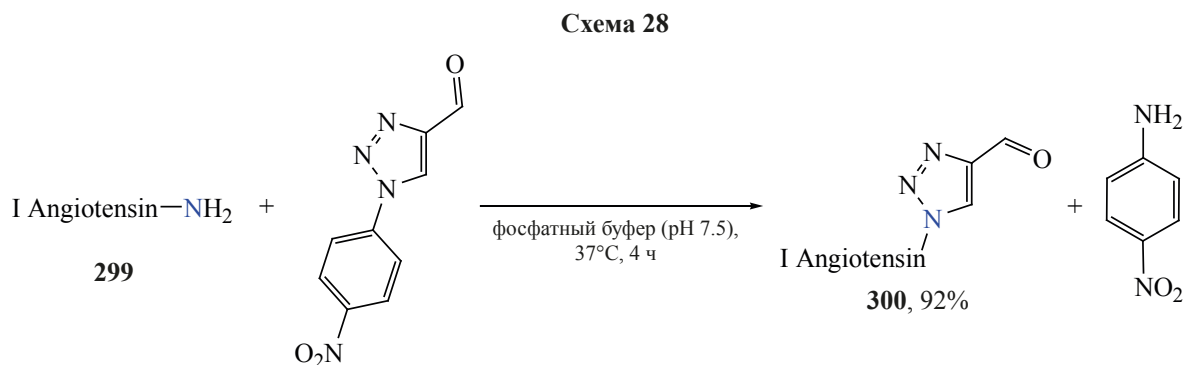
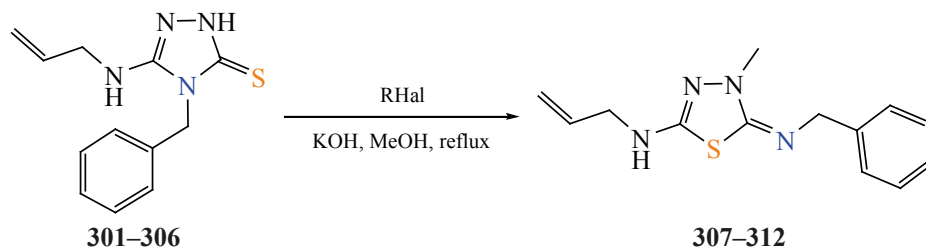


Схема 29



307, R = CH₃ (Hal = I) 60%; **308**, R = C₂H₅ (Hal = Br) 55%; **309**, R = C₆H₅CH₂ (Hal = Cl) 66%;
310, R = CH₂=C(CH₃)CH₂ (Hal = Cl) 71%; **311**, R = C₆H₅CH=CHCH₂ (Hal = Cl) 67%,
312, R = CHCCH₂ (Hal = Br) 48%.

Использование перегруппировки типа ANRORC при введении внешних нуклеофилов позволяет получить широкие ряды гетероциклических соединений с высокой биологической активностью.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (грант № K2020-017).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цаплин Григорий Валерьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9469-2682>

Попков Сергей Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7699-9637>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Danagulyan G.G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 1205–1236. doi 10.1007/s10593-005-0308-z
- Dimroth O. *Liebigs Ann. Chem.* **1909**, *364*, 183–226. doi 10.1002/jlac.19093640204
- Cornforth J.W., Fawaz E., Goldsworthy L.J., Robinson R. *J. Chem. Soc.* **1949**, 1549–1553. doi 10.1039/JR9490001549
- De S.S., Khambete M.P., Degani M.S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2019**, *29*, 1999–2007. doi 10.1016/j.bmcl.2019.06.054
- Akbarzadeh T., Tabatabai S.A., Khoshnoud M.J., Shafaghi B., Shafiee A. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 769–773. doi 10.1016/S0968-0896(02)00469-8
- Almasirad A., Vousooghi N., Tabatabai S.A., Kebriaeezadeh A., Shafiee A. *Acta Chim. Slov.* **2007**, *54*, 317–324.
- Almasirad A., Tabatabai S. A., Faizi M., Kebriaeezadeh A., Mehrabi N., Dalvandi A., Shafiee A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 6057–6059. doi 10.1016/j.bmcl.2004.09.072
- Mashayekh S., Rahmanipour N., Mahmoodi B., Ahmadi F., Motaharian D., Shahhosseini S., Navidpour L. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 1929–1937. doi 10.1016/j.bmc.2014.01.041
- Foks H., Pancechowska-Ksepko D., Janowiec M., Zwolska Z., Augustynowicz-Kopeć E. *Acta Pol. Pharm.* **2004**, *61*, 473–476.
- Romine J.L., Martin S.W., Meanwell N.A., Gribkoff V.K., Boissard C.G., Dworetzky S.I., Pajor L. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 528–542. doi 10.1021/jm061006n
- Sun X., Hong Z., Liu M., Guo S., Yang D., Wang Y., Liu Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 2800–2810. doi 10.1016/j.bmc.2017.03.055
- Цаплин Г.В., Попков С.В., Алексеенко А.Л., Никишин Г.И., Терентьев А.О., Кузнецова М.А., Рогожин А.Н., Сметанина Т.И. Пат. 2668212 (**2018**). РФ. Б.И. **2018**, № 27.
- Aggarwal R., Sumran G. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 112652–112698. doi 10.1016/j.ejmech.2020.112652
- Gehlen H., Blankenstein G. *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *651*, 137–141. doi 10.1002/jlac.19626510118
- Алексеева В.Ю., Бойтков Ю.А., Викторовский И.В., Вьюнов К.А. *ХТС.* **1986**, *22*, 1553–1556. [Alekseeva V.Y., Boitkov Y.A., Viktorovskii I.V., V'yunov K.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1986**, *22*, 1258–1261.] doi 10.1007/BF00471813
- Gehlen H., Uteg K. H. *Arch. Pharm.* **1968**, *301*, 911–922. doi 10.1002/ardp.19683011205
- Mekuskiene G., Tumkevicius S., Vainilavicius P. *J. Chem. Res.* **2002**, *5*, 213–215.
- Gehlen H., Schade W. *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *683*, 149–153. doi 10.1002/jlac.19656830117

19. Suyama T., Hasegawa T., Oda M. *Heterocycles*. **2003**, *60*, 121–129. doi 10.3987/COM-02-9630
20. El-Karim I.A.G., Amine M.S., Mahmoud A.A., Gouda A.S. *J. Surfactants Deterg.* **2014**, *17*, 509–523. doi 10.1007/s11743-013-1530-9
21. Eckhardt M., Himmelsbach F., Langkopf E., Thomas L., Tadayyon M. Пат. 2005/0234235 (**2005**). США. С.А. **2005**, 143, 387050
22. Ollis W.D., Ramsden C.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. **1974**, *1*, 633–638. doi 10.1039/P19740000633
23. Montanari C.A., Sandall J.P., Miyata Y., Miller J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **1994**, *2*, 2571–2575. doi 10.1039/P29940002571
24. Echevarria A., Galembeck S.E., Maciel M.A.M., Miller J., Montanari C.A., Rumjanek V.M., Sandall J.B.P. *Heterocycl. Commun.* **1995**, *1*, 129–136. doi 10.1515/HC.1995.1.2-3.129
25. Sitte A., Wessel R., Paul H. *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1291–1298. doi 10.1007/BF00913602
26. Wegner K., Krämer I., Schunack W. *Arch. Pharm.* **1987**, *320*, 108–114. doi 10.1002/ardp.19873200204
27. Ernst S., Schulze K. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 203–208. doi 10.1002/jhet.5570330135
28. Rashidi N.A., Berad B.N. *Res. J. Recent Sci.* **2012**, *1*, 79–84.
29. Sümengen D., Pelter A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. **1983**, 687–691. doi 10.1039/P19830000687
30. Agirbas H., Toker A. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 58–61. doi 10.1002/1099-1395(200101)14:1<58::AID-POC337>3.0.CO;2-O
31. Agirbaş H., Dürüst Y., Sumengen D. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *66*, 321–324. doi 10.1080/10426509208038363
32. Agirbaş H., Kahraman K. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *134*, 381–389. doi 10.1080/10426509808545478
33. Ağibaş H., Kaya A.G., Aydoğdu M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *149*, 39–48. doi 10.1080/10426509908037021
34. Dürüst Y., Agirbaş H., Sümengen D. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *62*, 47–51. doi 10.1080/10426509108034457
35. Berezin A.A., Koutentis P.A., Manos M.J. *Tetrahedron*. **2011**, *67*, 5437–5443. doi 10.1016/j.tet.2011.05.071
36. Adembri G., Camparini A., Ponticelli F., Tedeschi P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. **1981**, 1703–1706. doi 10.1039/P19810001703
37. Buscemi S., Vivona N., Caronna T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8397–8401. doi 10.1021/jo960765i
38. Bartels B., Berchtold S., Galley G., Goergler A., Jakob-Roetne R., Krummenacher D., Limder A., Neidhart W., Ratni H., Reutlinger M., Reodriges Sarmiento R.M., Schnider C. Междунар. заявка WO 2018/87018. С.А., **2018**, *169*, 5446.
39. Vivona N., Buscemi S., Asta S., Caronna T. *Tetrahedron*. **1997**, *53*, 12629–12636. doi 10.1016/S0040-4020(97)00784-9
40. Masuda K., Adachi J., Nomura K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. **1979**, 956–959. doi 10.1039/P19790000956
41. Stuhlmann F., Domschke G., Bartl A., Omelka L. *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 8–12. doi 10.1002/(SICI)1097-458X(199801)36:1<8::AID-OMR190>3.0.CO;2-7
42. Goerdeler J., Gnad G. *Ber.* **1966**, *5*, 1618–1631. doi 10.1002/cber.19660990529
43. Dankova E.F., Bakulev V.A., Mokrushin V.S., Shafiran Y.M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1985**, *21*, 1180–1181. doi 10.1007/BF00515268
44. Shafran Y.M., Bakulev B.A., Mokrushin V.S., Validuda G.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1986**, *22*, 567–571. doi 10.1007/BF00519542
45. Bakulev V.A., Dankova E.F., Mokrushin V.S., Sidorov E.O., Lebedev A.T. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, *23*, 698–701. doi 10.1007/BF00486923
46. Shafran Y.M., Bakulev V.A., Shevyrin V.A., Kolobov M.Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, *29*, 724–729. doi 10.1007/BF00531556
47. Volkova N.N., Tarasov E.V., Van Meervelt L., Toppet S., Dehaen W., Bakulev V.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. **2002**, *13*, 1574–1580. doi 10.1039/B203072A
48. Tarasov E.V., Volkova N.N., Morzherin Y.Y., Bakulev V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 870–873. doi 10.1023/B:RUJO.0000044551.48113.be
49. Volkova N.N., Tarasov E.V., Bakulev V.A., Dehaen W. *Chem. Commun.* **1999**, *22*, 2273–2274. doi 10.1039/A907527E
50. Emelianov V.V., Musalnikova A.V., Savateeva E.A., Shakhmina Y.S., Kalinina T.A., Glukhareva T.V., Morzherin Y.Y. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 203–208. doi 10.1007/s11172-016-1285-3
51. Bakulev V.A., Lebedev A.T., Dankova E.F., Mokrushin V.S., Petrosyan V.S. *Tetrahedron*. **1989**, *45*, 7329–7340. doi 10.1016/S0040-4020(01)89194-8
52. Dankova E.F., Bakulev V.A., Kolobov M.Y., Andosova G.V., Mokrushin V.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, *25*, 688–690. doi 10.1007/BF00470031
53. Volkova N.N., Tarasov E.V., Kodess M.I., Van Meervelt L., Dehaen W., Bakulev V.A. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 4030–4038. doi 10.1039/B307693H

54. Glukhareva T.V., Dyudya L.V., Morzherin Y.Y., Tkachev A.V., Bakulev V.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, *39*, 126–127. doi 10.1023/A:1023041329732
55. Kalinina T.A., Prokhorova P.E., Glukhareva T.V., Morzherin Y.Y. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 981–984. doi 10.1007/s11172-011-0154-3
56. Kalinina T.A., Shatunova D.V., Glukhareva T.V., Morzherin Y.Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 350–352. doi 10.1007/s10593-013-1255-8
57. Kalinina T.A., Bystrykh O.A., Glukhareva T.V., Morzherin Y.Y. *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, *54*, 137–146. doi 10.1002/jhet.2554
58. Kalinina T.A., Bystrykh O.A., Pozdina V.A., Glukhareva T.V., Ulitko M.V., Morzherin Y.Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 589–592. doi 10.1007/s10593-015-1742-1
59. Emelianov V.V., Musalnikova A.V., Savateeva E.A., Shakhmina Y.S., Kalinina T.A., Glukhareva T.V., Morzherin Y.Y. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 203–208. doi 10.1007/s11172-016-1285-3
60. Silva T.B., Ji K.N., Pauli F.P., Galvão R.M., Faria A.F., Bello M.L., Ferreira V. *Bioorg. Chem.* **2021**, *116*, 105250–105265. doi 10.1016/j.bioorg.2021.105250
61. Rozin Y.A., Vorob'ova E.A., Morzherin Y.Y., Bakulev V.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 294–304. doi 10.1023/A:1017598814562
62. Rozhkov V.Y., Batog L.V., Shevtsova E.K., Struchkova M.I. *Mendeleev Commun.* **2004**, *14*, 76–77. doi 10.1070/MC2004v014n02ABEH001891
63. Silaichev P.S., Beryozkina T.V., Novikov M.S., Dehaen W., Bakulev V.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *24*, 3688–3698. doi 10.1002/ejoc.202000453
64. Wang B., Dong H.S. *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 95–98. doi 10.1007/s10870-008-9425-8
65. Cao Z.P., Dong H.R., Shen G.L., Dong H.S. *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 1078–1081. doi 10.1007/s10870-010-9798-3
66. Cao Z.P., Quan B., Dong H.S. *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, *55*, 761–767. doi 10.1002/jccs.200800114
67. Ilkin V.G., Dianova L.N., Bakulev V.A., Berseneva V.S., Saveliev D.A., Beryozkina T.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 1335–1340. doi 10.1007/s10593-020-02819-w
68. Bian C., Wang K., Liang L., Zhang M., Li C., Zhou Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *35*, 6022–6030. doi 10.1002/ejic.201402692
69. Onoda A., Inoue N., Sumiyoshi E., Hayashi T. *ChemBioChem.* **2020**, *21*, 1274–1278. doi 10.1002/cbic.201900692
70. Fizer M., Slivka M., Baumer V., Lendel V. *Heterocycl. Commun.* **2016**, *22*, 79–83. doi 10.1515/hc-2015-0279

Intramolecular ANRORC Reactions in Number of Diazoles with Three Heteroatoms

G. V. Tsaplin^{a, b, *} and S. V. Popkov^a

^a Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl., 9, Moscow, 125047 Russia

^b N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskiy prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: tsaplingv@muctr.ru

Received September 12, 2021; revised November 19, 2021; accepted November 23, 2021

Rearrangements of the ANRORC type are often found in the chemistry of heterocyclic compounds and occupy a special place in the transformations of six-membered heterocycles; however, in the case of five-membered derivatives, they are little investigated. In particular, such privileged structures as triazoles, thiadiazoles, and oxadiazoles, important for medicinal chemistry, are poorly described. The review considers the reactions of intramolecular recyclization of five-membered heterocycles with three heteroatoms and covers rearrangements of the ANRORC type of 1,3,4-oxa(thia)diazol-2-amines, 1,2,4-oxa(thia)diazole-5-thiones, 1,2,4-oxa(thia)diazol-5-amines, 1,2,3-oxa(thia)diazol-5-amines and 4-amino-1,2,3-triazoles, shows their accessibility for synthesis of heterocyclic compounds.

Keywords: ANRORC reaction, Dimroth rearrangement, oxadiazolamine, thiadiazolamine, triazole, triazolone, triazolthione