УДК 547.792.9

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМЦИКЛИЗАЦИИ S-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕРКАПТО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким

По данным ЯМР ^{1}H установлено, что бромирование S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов сопровождается образованием продуктов бромциклизации (бромиды [1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия и [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния) и продуктов присоединения брома по двойной связи аллильного фрагмента.

Ключевые слова: 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазол, 3-аллилтио-5-метил-1,2,4-триазол, 3-аллилтио-5-трифторметил-1,2,4-триазол, бромциклизация, бромониевый и тиираниевый ионы, спектроскопия ЯМР ^{1}H.

Введение

Химия меркапто-1,2,4-триазолов и их конденсированных гетероциклических производных с мостиковым атомом азота является предметом устойчивого синтетического и биологического интереса. Данные объекты исследования дают широкую возможность для синтеза целого ряда новых гетерофункциональных гетероциклических соединений с различными полезными практическими свойствами. Так, для большого числа производных меркапто-1,2,4-триазолов зарегистрированы различные виды биологической активности (антибактериальная [1, 2], противовоспалительная [3, 4], противогрибковая [5, 6], противоопухолевая [7], другие виды активности). Кроме того, соединения данного ряда используются в качестве ингибиторов коррозии металлов и сплавов [8].

Вместе с тем, в литературе имеются единичные сведения об электрофильной гетероциклизации S-аллильных производных 4,5-дизамещенных меркапто-1,2,4-триазолов под действием брома [9, 10]. Ранее нами была исследована иодциклизация 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазола (**1**) [11], 3-аллилтио-5-метил-1,2,4-триазола (**2a**) [12] и 3-аллилтио-5-трифторметил-1,2,4-триазола (**2b**) [13]. В настоящей работе нами с целью синтеза новых бромсодержащих представителей гетероциклических соединений на основе 3-меркапто-1,2,4-триазолов впервые изучено взаимодействие соединений **1** и **2a, b** с бромом.

Обсуждение результатов

Нами исследовано бромирование 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазола **1** в CH_2Cl_2 при комнатной температуре и соотношении триазол **1**:бром, равном 1:2 (метод А), и в системе HBr (40 %) (избыток) – H_2O_2 (3 %) (метод В) (схема 1).

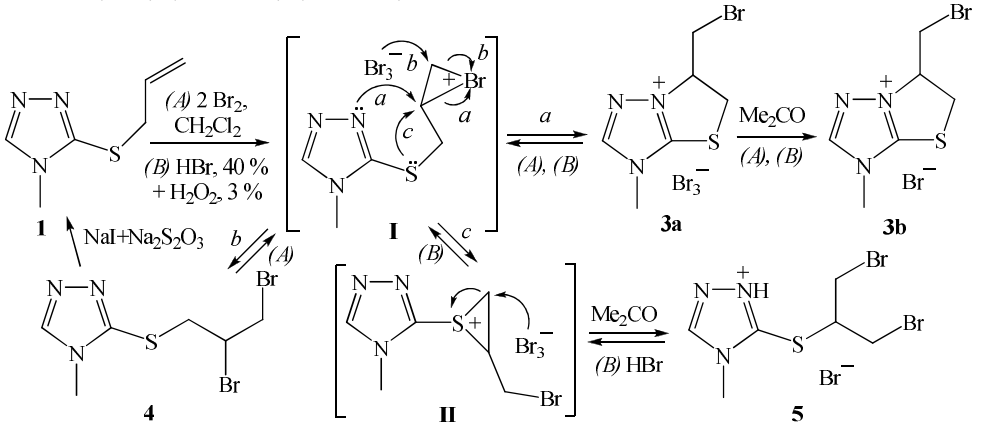


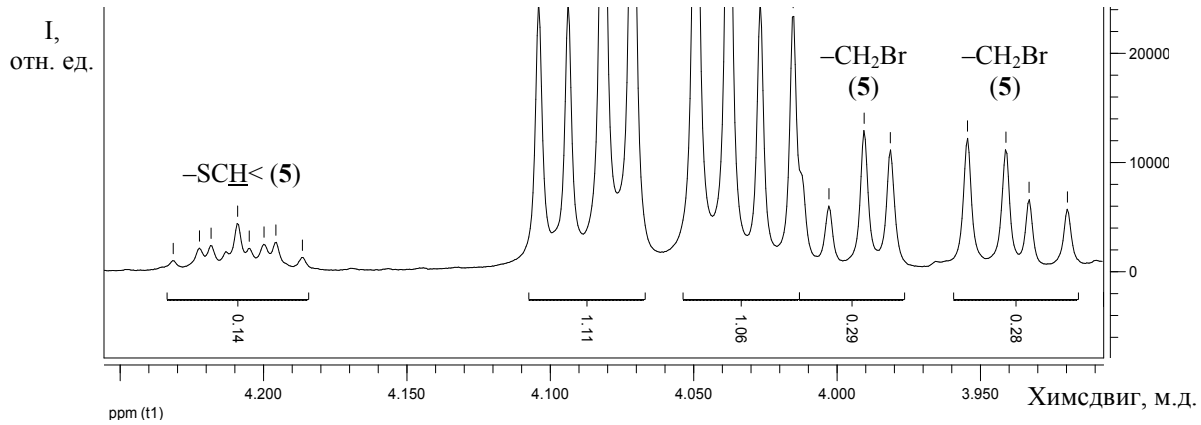
Схема 1. Бромирование 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазола (1)

Установлено, что при проведении реакции по методу А образуется смесь двух соединений – продукта бромциклизации, трибромида 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазолия (**3a**), и продукта присоединения брома по двойной связи аллильного фрагмента, 3-(2,3-дибромпропил)тио-4-метил-1,2,4-триазола (**4**).

При обработке смеси полученных соединений **3a** и **4** ацетоном удается отделить продукт бромциклизации с выходом 37 % в виде бромида **3b**, который не растворяется в ацетоне и представляет собой порошок белого цвета. В отличие от бромида **3b**, продукт присоединения брома **4** хорошо растворяется в ацетоне, $CHCl_3$ и CH_2Cl_2, а при действии NaI и $Na_2S_2O_3$ легко разлагается до исходного аллилсульфида **1** (контроль методом ТСХ).

В спектре ЯМР ^{1}H бромида **3b**, кроме синглетов протонов $–NCH_3$ (δ 3,66 м.д.) и H-2 (δ 9,04 м.д.) триазольного кольца и мультиплета протона $–^+NC\underline{H}_X–$ (δ 4,72 м.д.), имеется еще два набора сигналов, которые можно рассматривать как подспектры ab-типа спиновой ABMNX системы без проявления дальнего взаимодействия. Так, протоны каждой из групп $–CH_AH_BBr$ и $–SCH_MH_N–$ расщепляются в спектре на два дублета дублетов с характерным «эффектом крыши» при δ 4,03 м.д., δ 4,09 м.д. и δ 3,71 м.д., δ 3,78 м.д., соответственно.

Синтез бромида **3b** осуществлен также окислительной бромциклизацией соединения **1** по методу В, который заключается в получении брома реакцией избытка HBr (40 %) с H_2O_2 (3 %) непосредственно в реакционном сосуде и является более безопасным. Минорным продуктом в данной реакции, по данным ЯМР ^{1}H, является образующийся в виде гидробромида продукт присоединения брома, отличный от соединения **4** – бромид 5-[2-бром-1-(бромметил)этил]тио-4-метил-1,2,4-триазолия (**5**). Соотношение бромидов **3b** и **5** составляет 1.00:0.14.



Сигналы протонов –SC<u>H</u>< и –CH_2Br соединения 5 в спектре ЯМР ^{1}H

В спектре ЯМР ^{1}H (см. рисунок) мультиплет при δ 4,21 м.д. относится к протону –SC<u>H</u>< соединения **5**, а при δ 3,94 м.д. и δ 3,99 м.д. расположены дублеты дублетов с удвоенной интегральной интенсивностью (всего четыре протона), соответствующие четырем протонам двух групп $–CH_2Br$. О существовании соединения **5** в солевой форме свидетельствует положение сигнала протона H-3 в области слабого экранирования (δ 9,26 м.д.).

Образование соединений **3–5** можно объяснить протеканием реакции через промежуточное образование бромониевого иона (**I**). Атака нуклеофильного атома азота на β-атом углерода иона **I** (путь *a*) сопровождается аннелированием пятичленного цикла и образованием бромида **3b**. Однако бромониевый ион **I**, по-видимому, способен претерпевать рециклизацию при атаке трибромид-аниона на *γ*-атом углерода (*анти*-присоединение) с образованием несимметричного продукта присоединения **4** (путь *b*) либо внутримолекулярную перегруппировку в тиираниевый ион (**II**), который далее легко превращается в продукт присоединения симметричного строения **5** (путь *c*). Внутримолекулярная перегруппировка бромониевого иона в тиираниевый ион впервые была исследована при бромировании метилаллилсульфида [14].

Бромирование соединения **1** исследовано нами также методом ЯМР ^{1}H-эксперимента: к его раствору в $CDCl_3$ был добавлен раствор полуторакратного избытка брома в $CDCl_3$, и через 5 мин был зарегистрирован ЯМР ^{1}H спектр реакционной смеси. По-видимому, соединение **1** сразу

вступает в реакцию с бромом, о чем свидетельствует отсутствие в спектре характерных сигналов алкенильных протонов.

Неожиданные результаты получены нами при исследовании бромирования аллилсульфидов **2a** (соотношение триазол **2a**:бром, равное 1:1, AcOH, 0–5 °C) и **2b** (соотношение триазол **2b**:бром, равное 1:1.5, $CHCl_3$, 0–5 °C) (схема 2). По данным ЯМР ^{1}H установлено, что соединения **2a** и **2b** реагируют с бромом в данных условиях с образованием смеси бромидов 6-бромметил-3-R-5,6-дигидро-1*H*-[1,3]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазолия (**6a, b**) и 6-бром-3-R-1,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]-триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (**7a, b**).

Соотношение бромидов **6a** и **7a** составляет 1,00:0,60. В смеси продуктов бромциклизации соединения **2b** преобладает триазолотиазин **7b** (доля минорного бромида **6b** составляет менее 10 %). Использование метода окислительной бромциклизации в системе HBr (40 %) – H_2O_2 (3 %) в реакции соединения **2b** с бромом позволяет выделить в качестве главного продукта бромид **6b**.

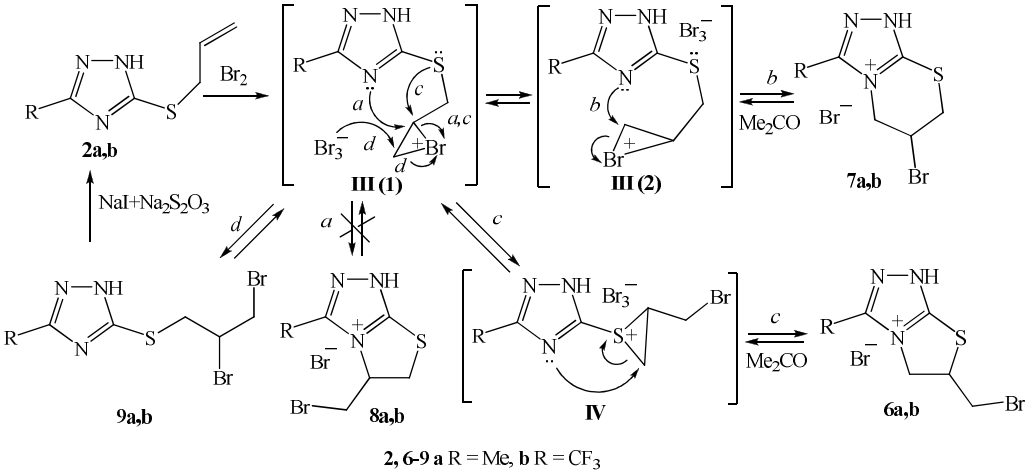


Схема 2. Бромирование 3-аллилтио-5-R-1,2,4-триазолов (2a, b)

Промежуточной структурой в реакциях бромциклизации соединений **2a** и **2b**, на наш взгляд, является бромониевый ион (**III**), в зависимости от конформации которого возможны два направления для атаки нуклеофильного центра (атома азота): если атака осуществляется на β-атом углерода иона **III** (путь *a*, конформация **III(1)**), то образуются пятичленные продукты бромциклизации **8a,b**, если же на γ-атом углерода (путь *b*, конформация **III(2)**), то происходит аннелирование тиазинового цикла и образование соединений **7a,b**.

Однако образование солей **8a, b** в исследуемых реакциях не наблюдается, что связано с тем, что бромониевый ион **III**, вероятно, может претерпевать определенные структурные изменения, в результате чего образуется тиираниевый ион (**IV**) (путь *c*), дальнейшая циклизация которого объясняет образование неожиданных продуктов **6a, b**. О внутримолекулярной перегруппировке бромониевого иона в тиираниевый ион впервые упоминается в работе [15], в которой проводилось исследование бромирования метилаллилсульфида.

Продукты бромциклизации **6a** и **7a** были получены нами ранее в реакции 4-аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиона с бромом [16]. Их спектр ЯМР ^{1}H практически полностью идентичен спектру бромидов **6b** и **7b** (см. таблицу).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H растворов веществ в ДМСО-*d6* записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

Исходные 3-аллилтио-1,2,4-триазолы **1** и **2a,b** синтезированы по методикам, описанным в работах [11–13].

Общая методика бромирования соединений 1 и 2a, b. *Метод А*. К раствору 1 ммоль аллилсульфида (**1**, **2a, b**) в 3 мл растворителя (дихлорметан, ледяная уксусная кислота или хлороформ) добавляют по каплям при температуре 20–25 °C или 0–5 °C раствор 1 ммоль, 1,5 ммоль или 2 ммоль брома в 3 мл растворителя (дихлорметан, ледяная уксусная кислота или хлороформ). Через 1–5 суток отгоняют растворитель, остаток обрабатывают ацетоном, отфильтровывают об-

разовавшийся осадок и промывают ацетоном. Выход 37 % (**3b**); 46 % (смесь **6a** и **7a**); 13 % (смесь **6b** и **7b**).

Метод В. К раствору 1 ммоль аллилсульфида (**1**, **2b**) в 5 мл 40 %-го водного раствора HBr добавляют несколько капель (до помутнения) 3 %-го раствора H_2O_2. Через 1–5 суток отгоняют растворитель, остаток последовательно обрабатывают ацетоном и CH_2Cl_2, отфильтровывают образовавшийся осадок. Выход 0,170 г (смесь **3b** и **5**); 10 % (смесь **6b** и **7b**).

Спектральные данные ЯМР ^{1}H синтезированных соединений приведены в таблице.

Спектральные данные ЯМР ^{1}H синтезированных соединений

Соединение	Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д. (*J*, Гц)
3b	3,66 (3H, с, 3-CH_3); 3,71 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 14,15, $^3J_{MX}$ = 6,94, –SC$\underline{H}_M$H$_N$–); 3,78 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 14,15, $^3J_{NX}$ = 6,22, –SCH$_M$$\underline{H}_N$–); 4,03 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 11,21, $^3J_{AX}$ = 5,69, –C$\underline{H}_A$H$_B$Br); 4,09 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 11,21, $^3J_{BX}$ = 5,12, –CH$_A$$\underline{H}_B$Br); 4,72 (1H, м, –$^+NC\underline{H}_X$–); 9,04 (1H, с, H-2)
4	3,58 (3H, с, 4-CH_3); 4,03 (2H, д.д, ^2J = 10,99, ^3J = 4,89, –CH_2Br); 3,84 (2H, м, –SCH_2–); 4,77 (1H, м, –C$\underline{H}$Br–); 8,56 (1H, с, H-5)
5	3,71 (3H, с, 4-CH_3); 3,94 (2H, д.д, ^2J = 10,73, ^3J = 6,70, –CH_2Br); 3,99 (2H, д.д, ^2J = 10,71, ^3J = 4,57, –CH_2Br); 4,21 (1H, м, –SC$\underline{H}$<); 9,26 (1H, с, H-3)
6a	2,61 (3H, с, 3-CH_3); 3,98 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 10,12, $^3J_{AX}$ = 5,80, –C$\underline{H}_A$H$_B$Br); 4,01 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 10,12, $^3J_{BX}$ = 8,00, –CH$_A$$\underline{H}_B$Br); 4,46 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 12,20, $^3J_{MX}$ = 3,44, –NC$\underline{H}_M$H$_N$–); 4,53 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 12,20, $^3J_{NX}$ = 7,35, –NCH$_M$$\underline{H}_N$–); 5,08 (1H, м, –SC$\underline{H}_X$–)
6b	3,99 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 10,23, $^3J_{AX}$ = 5,68, –C$\underline{H}_A$H$_B$Br); 4,03 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 10,23, $^3J_{BX}$ = 7,13, –CH$_A$$\underline{H}_B$Br); 4,32 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 11,70, $^3J_{MX}$ = 3,93, –NC$\underline{H}_M$H$_N$–); 4,61 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 11,70, $^3J_{NX}$ = 7,84, –NCH$_M$$\underline{H}_N$–); 5,11 (1H, м, –SC$\underline{H}_X$–); 9,30 (1H, уш. с, NH)
7a	2,54 (3H, с, 3-CH_3); 3,66 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 13,22, $^3J_{AX}$ = 7,67, –SC$\underline{H}_A$H$_B$–); 3,84 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 13,22, $^3J_{BX}$ = 2,60, –SCH$_A$$\underline{H}_B$–); 4,45 (1H, д.д (в составе другого д.д), –NC$\underline{H}_M$H$_N$–); 4,67 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 13,62, $^3J_{NX}$ = 3,94, –NCH$_M$$\underline{H}_N$–); 5,18 (1H, м, –C$\underline{H}_X$Br–)
7b	3,60 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 13,24, $^3J_{AX}$ = 7,02, –SC$\underline{H}_A$H$_B$–); 3,81 (1H, д.д, $^2J_{AB}$ = 13,24, $^3J_{BX}$ = 2,39, –SCH$_A$$\underline{H}_B$–); 4,47 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 13,47, $^3J_{MX}$ = 5,70, –NC$\underline{H}_M$H$_N$–); 4,73 (1H, д.д, $^2J_{MN}$ = 13,47, $^3J_{NX}$ = 3,58, –NCH$_M$$\underline{H}_N$–); 5,21 (1H, м, –C$\underline{H}_X$Br–); 9,50 (1H, уш. с, NH)
9a	2,36 (3H, с, 5-CH_3); 4,05 (2H, д.д (в составе других д.д), –CH_2Br); 3,65 (2H, м, –SCH_2–); 4,70 (1H, м, –C$\underline{H}$Br–)
9b	4,04 (2H, д.д (в составе других сигналов), –CH_2Br); 3,86 (2H, м, –SCH_2–); 4,73 (1H, м, –C$\underline{H}$Br–)

Заключение

Установлено, что 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазол взаимодействует с бромом с образованием продукта бромциклизации, бромида 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазолия, и продуктов присоединения брома по двойной связи аллильного фрагмента симметричного и несимметричного строения. Продуктами бромциклизации 3-аллилтио-5-метил-1,2,4-триазола и 3-аллилтио-5-трифторметил-1,2,4-триазола являются производные [1,3]тиазоло-[2,3-*c*][1,2,4]триазолия, образование которых обусловлено механизмом реакции (изомеризацией бромониевого иона в тииранievый ион), и [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния. Предложен метод окислительной бромциклизации исследуемых S-аллильных производных в системе HBr–H_2O_2.

Литература

1. Synthesis of novel sulfonamide-1,2,4-triazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,3,4-oxadiazoles, as potential antibacterial and antifungal agents. Biological evaluation and conformational analysis studies / P. Zoumpoulakis, Ch. Camoutsis, G. Pairas et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2012. – Vol. 20. – No. 4. – P. 1569–1583.

2. Studies on the synthesis and antibacterial activity of 3,6-disubstituted 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles / T. Plech, M. Wujec, U. Kosikowska et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – Vol. 60. – P. 128–134.

3. Karthikeyan, M.S. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and antimicrobial studies of 2,4-dichloro-5-fluorophenyl containing thiazolotriazoles / M.S. Karthikeyan // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 44. – No. 2. – P. 827–833.

4. Synthesis of Some New *S*-Alkylated 1,2,4-Triazoles, Their Mannich Bases and Their Biological Activities / M.M. Alam, S. Nazreen, S. Haider et al. // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. – 2012. – Vol. 345. – No. 3. – P. 203–214.

5. Синтез производных 1*H*-1,2,4-триазола в условиях микроволнового облучения и их антигрибковая активность / B. Kahveci, M. Özil, E. Menteşe, O. Bekircan, K. Buruk // Ж. орган. химии. – 2008. – Т. 44. – Вып. 12. – С. 1843–1846.

6. Synthesis, characterization and fungicidal activities of novel fluorinated 3,5-disubstituted-4*H*-1,2,4-triazol-4-amines / M. Chen, X.-F. Wang, S.-S. Wang et al. // J. Fluorine Chem. – 2012. – Vol. 135. – P. 323–329.

7. Синтез и противоопухолевая активность некоторых бензофурилзамещенных 1,2,4-триазолов / М.А. Калдрикян, Л.А. Григорян, Р.Г. Мелик-Оганджанян, Ф.Г. Арсенян // Хим.-фарм. журнал. – 2009. – Vol. 43. – No. 5. – P. 11–13.

8. Saji, V.S. A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors / V.S. Saji // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – No. 2. – P. 6–12.

9. Цицика, М.М. Бром- и иодциклизация некоторых аллил-1,2,4-триазолинтионов-3 / М.М. Цицика, С.М. Хрипак, И.В. Смоланка // Укр. Хим. Журн. – 1976. – Т. 42. – № 8. – С. 841–842.

10. Усенко, Р.Н. Электрофильная гетероциклизация 4,5-дизамещенных 3-аллилтио-4*H*-1,2,4-триазолов при действии галогенов / Р.Н. Усенко, М.В. Сливка, В.Г. Лендел // Химия гетероцикл. соединений. – 2011. – No. 8. – С. 1248–1257.

11. Ильиных, Е.С. Иодциклизация S-аллильных производных 3-меркапто-4-метил-1,2,4-триазола / Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким // Химия гетероцикл. соединений. – 2011. – No. 5. – P. 766–769.

12. Ильиных, Е.С. Исследование иодциклизации S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов / Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31. – С. 18–23.

13. Synthesis of novel fluorine- and iodine-containing [1,2,4]triazolo[3,4-*b*]-[1,3]thiazines based 3-(alkenylthio)-5-(trifluoromethyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiols / E.S. Il'inykh, D.G. Kim, M.I. Kodess et al. // J. Fluorine Chem. – 2013. – Vol. 149. – P. 24–29.

14. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / под ред. Л.И. Беленького. – М.: Химия, 1988. – С. 227–229.

15. Bland, J.M. An Intramolecular Bromonium to Thiiranium Ion Rearrangement / J.M. Bland, C.H. Stammer // J. Org. Chem. – 1983. – Vol. 48. – No. 23. – P. 4393–4394.

16. Ким, Д.Г. Новый пример дигидротиазин-тиазолиновой перегруппировки при бромировании 4-аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиона / Д.Г. Ким, Е.С. Ильиных // Химия гетероцикл. соединений. – 2011. – No. 4. – P. 631–632.

Ильиных Елена Сергеевна – заведующий учебной лабораторией, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: elena.ilinykh@mail.ru

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 3, pp. 4–9

STUDY ON BROMOCYCLIZATION OF S-ALLYL DERIVATIVES OF 3-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLES

E.S. Il'inykh, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, elena.ilinykh@mail.ru
D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru

It has been found from ^{1}H NMR data that bromination of S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles proceeds to give the bromocyclization products ([1,3]thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazolium and [1,2,4]triazolo[3,4-*b*][1,3]thiazinium bromides) and the products of bromine addition to the double bond of alkenyl moiety.

Keywords: 3-allylthio-4-methyl-1,2,4-triazole, 3-allylthio-5-methyl-1,2,4-triazole, 3-allylthio-5-trifluoromethyl-1,2,4-triazole, bromocyclization, bromonium and thiiranium ions, ^{1}H NMR spectroscopy.

References

1. Zoumpoulakis P., Camoutsis Ch., Pairas G., Soković M., Glamočlija J., Potamitis C., Pitsas A. Synthesis of novel sulfonamide-1,2,4-triazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,3,4-oxadiazoles, as potential antibacterial and antifungal agents. Biological evaluation and conformational analysis studies. *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, vol. 20, no. 4, pp. 1569–1583.

2. Plech T., Wujec M., Kosikowska U., Malm A., Rajtar B., Polz-Dacewicz M. Studies on the synthesis and antibacterial activity of 3,6-disubstituted 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, vol. 60, pp. 128–134.

3. Karthikeyan M.S. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and antimicrobial studies of 2,4-dichloro-5-fluorophenyl containing thiazolotriazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, vol. 44, no. 2, pp. 827–833.

4. Alam M.M., Nazreen S., Haider S., Shafi S., Yar M.S., Hamid H., Alam M.S. Synthesis of Some New *S*-Alkylated 1,2,4-Triazoles, Their Mannich Bases and Their Biological Activities. Arch. Pharm. Chem. Life Sci., 2012, vol. 345, no. 3, pp. 203–214.

5. Kahveci B., Özil M., Menteşe E., Bekircan O., Buruk K. Microwave-assisted synthesis and antifungal activity of some new 1H-1,2,4-triazole derivatives. *Zhurn. Organ. Himii* [*Russian Journal of Organic Chemistry*], 2008, vol. 44, no. 12, pp. 1816–1820.

6. Chen M., Wang X.-F., Wang S.-S., Feng Y.-X., Chen F., Yang C.-L. Synthesis, characterization and fungicidal activities of novel fluorinated 3,5-disubstituted-4*H*-1,2,4-triazol-4-amines. *J. Fluorine Chem.*, 2012, vol. 135, pp. 323–329.

7. Kaldrikyan M.A., Grigoryan L.A., Melik-Ogandzhanyan R.G., Arsenyan F.G. Synthesis and antitumor activity of some benzofuryl-substituted 1,2,4-triazoles. *Him.-farm. Zhurnal* [*Pharmaceutical Chemistry Journal*], 2009, vol. 43, no. 5, pp. 242–244.

8. Saji V.S. A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors, Recent Patents on Corrosion Science., 2010, no. 2, pp. 6–12.

9. Tsitsika M.M., Khripak S.M., Smolanka I.V. Bromo- and iodocyclization some allyl-1,2,4-triazolethiones-3. *Ukr. Him. Zhurn*., 1976, vol. 42, no. 8, pp. 841–842.

10. Usenko R.N., Slivka M.V., Lendel V.G. Electrophilic heterocyclization of 4,5-disubstituted 3-allylthio-4*H*-1,2,4-triazoles by the action of halogens. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 1029–1036.

11. Il'inykh E.S., Kim D.G. Iodocyclization of S-allyl derivatives of 3-mercapto-4-methyl-1,2,4-triazole. *Chem. Heterocycl. Compd*., 2011, vol. 47, no. 5, pp. 636–638.

12. Il'inykh E.S., Kim D.G. Study on iodocyclization of S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles. *Vestnik JuUrGU. Serija "Himija"[Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*, 2010, vol. 4, no. 31, pp. 18–23.

13. Il'inykh E.S., Kim D.G., Kodess M.I., Matochkina E.G., Slepukhin P.A. Synthesis of novel fluorine- and iodine-containing [1,2,4]triazolo[3,4-*b*][1,3]thiazines based 3-(alkenylthio)-5-(trifluoromethyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiols. *J. Fluorine Chem.*, 2013, vol. 149, pp. 24–29.

14. *Himija organicheskih soedinenii sery* [Chemistry of sulfur-containing organic compounds] / *pod red*. L.I. Belen'kovo. Moscow, Himija, 1988, pp. 227–229.

15. Bland J.M., Stammer C.H. An Intramolecular Bromonium to Thiiranium Ion Rearrangement. *J. Org. Chem*., 1983, vol. 48, no. 23, pp. 4393–4394.

16. Kim D.G., Il'inykh E.S. New example of dihydrothiazine–thiazoline rearrangement in the bromination of 4-allyl-5-methyl-1,2,4-triazole-3-thione. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 524–525.

Поступила в редакцию 14 июня 2013 г.