

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

# **Gyűrűtranszformációk és átrendeződések kéntartalmú ikerionos piridinszármazékok körében**

**Palkó Roberta**

**ELTE**

**Kémiai Doktori Iskola**

**Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia**

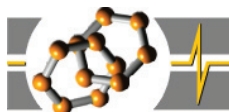
Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György

Programvezető: Dr. Horváth István Tamás

Témavezető, beosztása és tudományos fokozata:

Dr. Riedl Zsuzsanna

Tudományos tanácsadó, az MTA Doktora



**MTA Kémiai Kutatóközpont  
Biomolekuláris Kémiai Intézet**

**2009**

# Tartalom

<b>1 . Bevezetés.....</b>	<b>3</b>
<b>2 . Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>4</b>
2.1. Gyűrűtranszformációk .....	4
2.2. Tetrazóliumsókból kiinduló átalakítások.....	4
2.2.1. Tetrazóliumsók szintézise és reakciója nukleofilekkel .....	4
2.2.2. Ikerionok cikloaddíciós reakciói .....	7
2.2.3. Nitronok és <i>N</i> -oxidok cikloaddíciós reakciói .....	11
2.2.4. Egyéb cikloaddíciós reakciók .....	14
2.3. Szigmatróp átrendeződések .....	16
2.3.1. [1,5]-szigmatróp átrendeződés .....	16
2.3.2. Cope- és aza-Cope-átrendeződések mint [3,3]-szigmatróp vándorlások .....	19
<b>3. Saját eredmények .....</b>	<b>21</b>
3.1. Piridinium- <i>N</i> -arilimidek szintézise .....	21
3.2. Ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek cikloaddíciós reakciói .....	23
3.2.1. Ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója aril-izotiocianátokkal .....	23
3.2.2. Ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója aril-izocianátokkal .....	33
3.3. Ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel ....	38
3.4. Metilcsoport részvételével lejátszódó átrendeződések .....	44
3.4.1. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek szintézise.....	44
3.4.2. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója dipolarofilekkel .....	45
3.4.2.1. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója aril-izotiocianátokkal .....	45
3.4.2.2. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója aril-izocianátokkal .....	48
3.4.2.3. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium- <i>N</i> -arilimidek reakciója difenilketénnel .....	54
<b>4. Összefoglalás .....</b>	<b>60</b>
<b>5. Kísérleti rész .....</b>	<b>67</b>
<b>6. Irodalomjegyzék .....</b>	<b>100</b>
<b>7. Függelék .....</b>	<b>103</b>

## 1. Bevezetés

Az MTA Kémiai Kutatóközpont Biomolekuláris Kémiai Intézetének Heterociklusos Kémiai Laboratóriumában régóta foglalkoznak hídfo-nitrogén tartalmú heterociklusos vegyületek szintézisével és reakcióinak vizsgálatával. Ezen munka keretében jelentős számú kondenzált azínium és azólium sőt állítottak elő, és behatóan foglalkoztak e rendszerek reakcióképességének vizsgálatával is. A kutatások során számos esetben izoláltak ikerionos szerkezetű származékokat, melyek dipoláris szerkezete sajátos reakciókészség kialakulásához vezet.

Doktori munkám témája is ezekhez a kutatásokhoz kapcsolódik. Munkám célja új kéntartalmú piridingyűrűs ikerionok szintézise, valamint ezen származékok cikloaddíciók reakcióinak tanulmányozása hármaskötésű (acetyléndikarbonsav-dimetilészter) és kumulált kettőskötésű reagensekkel (aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal, valamint difenilketénnel).

Doktori dolgozatom a következő fejezetekre tagozódik:

- A bevezetés után az irodalmi áttekintésben a kutatási témámhoz szorosan kapcsolódó átalakulásokra – gyűrűtranszformációkra és szigmatróp átrendeződésekre – vonatkozó publikált eredmények szerepelnek.
- A „saját eredmények” részben a különbözően szubsztituált új piridinium-*N*-arilimidek szintézise és reakciókészségük leírása következik, mely során a kumulált kettőskötést tartalmazó aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal, valamint acetyléndikarbonsav-dimetilészterrel lejátszódó cikloaddíciók és gyűrűtranszformációk ismertetésére kerül sor. Ez a fejezet metilcsoport részvételével lejátszódó érdekes átrendeződési reakciók tárgyalásával folytatódik, amelyeket aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal illetve difenilketénnel végbemenő folyamatokban észleltünk.
- Végül kísérleti rész és irodalomjegyzék következik, majd az értekezést az összefoglalás zárja.

Jelen dolgozat 2 megjelent és egy összeállítás alatt álló cikk anyagára épül, melyeket a disszertációhoz csatolt „függelék” tartalmaz.

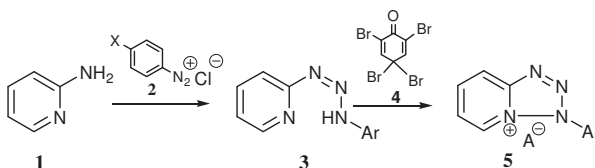
## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Gyűrűtranszformációk

### 2.2. Tetrazóliumsókból kiinduló átalakítások

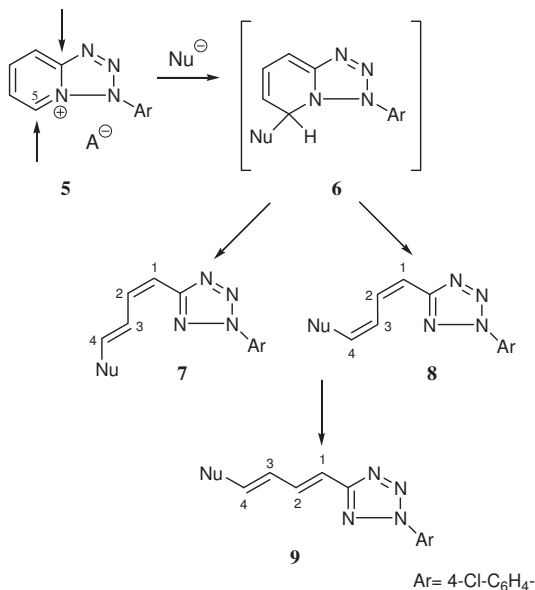
#### 2.2.1. Tetrazóliumsók szintézise és reakciója nukleofilekkel

Messmer és munkatársai<sup>1</sup> az 1970-es években jól járható szintézisutat dolgoztak ki piridingyűrűvel kondenzált tetrazóliumsók előállítására. A szintézis első lépésében 2-aminopiridinekből (1) kiinduló, aril-diazóniumsókkal (2) lejátszódó azokapcsolás eredményeként 1-( $\alpha$ -piridil)-3-ariltriazeneket (3) nyertek, melyekből oxidációval alakították ki a tetrazolgyűrűt. Oxidálószerként tribrómfenolbromot (4) alkalmazva jutottak el a stabil 3-ariltetrazolo[1,5-*a*]piridinium sókhoz (5), amelyeket bromid illetve tetrafluoroborát sóként (A= Br és BF<sub>4</sub>) izoláltak.



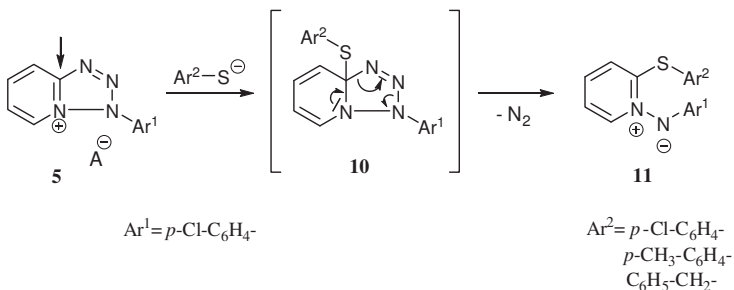
E módszer alkalmazásával különböző, általában para helyzetben szubsztituált arilcsoportot tartalmazó származékok állítottak elő. Behatóan tanulmányozták e sók nukleofilekkel lejátszódó reakcióit, ugyanis várható volt, hogy a molekulában levő pozitív töltés miatt készségesen reagálnak nukleofilekkel. E reakciók során két fő átalakulást: a hetaril-diénehez, valamint az ikerionokhoz vezető gyűrűfelflyásokat tapasztaltak.

A 3-aril-tetrazolopiridiniumsók (5) esetében várható, hogy a nukleofil támadás a piridingyűrű pozitív töltésű nitrogénatomjának valamelyik szomszédos szénatomján következik be (az ábrán nyíllal jelölt helyzetekben). A kísérletek során azt tapasztalták,<sup>2</sup> hogy szekunder aminokkal, nátrium-metoxiddal, valamint hidrid anionnal, a támadás elsősorban vagy kizárólag a tetrazolopiridiniumsók 5-ös szénatomján történik és 6 semleges intermedier keletkezik. A szén-nitrogén kötés hasadása gyűrűfelflyást eredményez, melynek során butadién származékok (7 és 8) keletkeznek.

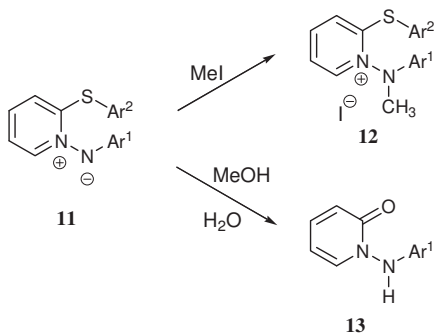


A gyűrűfelnyílás sztereokémiai lefutását tanulmányozva megállapították, hogy a nukleofil mérete befolyásolja a termékarányt: nagy méretű nukleofil esetén a *cisz-transz* vegyület (7), míg kis méretű reagens alkalmazása a *cisz-cisz* származék (8) képződésének kedvez. A viszonylag nagy térigényű szekunder amin esetében a reakcióban főtermékként az 1-*cisz*-3-*transz*-butadién származék (7) keletkezik, amely állás közben a termodinamikailag stabilabb 1-*transz*-3-*transz*-butadiénné (9) izomerizálódik át.<sup>3</sup>

Az elmúlt években a tetrazolopiridiniumsók (5) szubsztituált tiofenolátokkal reagáltatták és azt tapasztalták, hogy a reakció nem az előbbiekből ismert módon játszódott le, hanem egy ariltiocsoportot tartalmazó ikerion, piridinium-*N*-arilimidet (11) izoláltak.<sup>4</sup> Ez a folyamat úgy értelmezhető, hogy a tiolat anion ebben az esetben a pozitív nitrogénatom másik szomszédos pozíciójában támad, a 10 semleges intermedier képződik, amelyből nitrogén-molekula kilépésével keletkezik az ikerionos termék (11). A reakciót a következőképpen hajtották végre: a nátrium-tiofenolátot aril-merkaptánból nátrium-hidrid segítségével vízmentes tetrahidrofuranban állították elő, majd az így kapott reagenst a megfelelő tetrazóliumsóval (5) alacsony hőmérsékleten ( T < -30°C ) reagáltatták, végül vörös kristályként izolálták az ariltiocsoportot tartalmazó ikerionokat (11).



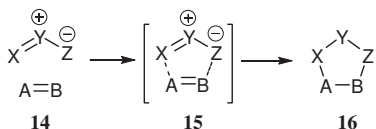
Az izolált termék ikerionos jellegét a spektroszkópiai adatokon túl azzal is alátámasztották, hogy előállították az ikerion metilezett származékát. Azt tapasztalták, hogy a metilezett metil-joddal már szobahőmérsékleten rövid időn belül lejátszódik, és termékként stabil sárga színű *N*-metil sókat (**12**) nyertek.



Az ikerionok (**11**) szobahőmérsékleten stabilnak bizonyultak, azonban protikus oldószerben (pl.: metanolban) 1 óra forralás után piridonná (**13**) alakultak át, azaz az ariltioscsoport hidrolízise játszódott le az oldószerben levő nyomnyi víz hatására.

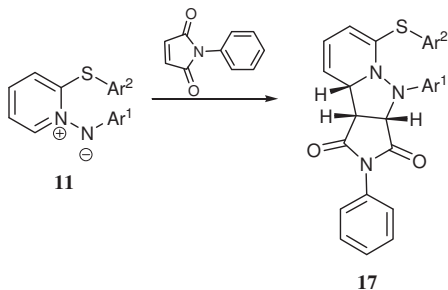
## 2.2.2. Ikerionok cikloaddíciós reakciói

A cikloaddíciós reakciók egyik típusa az 1,3-dipoláris cikloaddíció. Ebben a reakciótypusban egy 1,3-dipól és egy dipolarofil vesz részt. Az 1,3-dipól egy három atomos négy elektronos konjugált rendszer, ahol a két ellentétes töltés egy molekulán belül jelenik meg és a központi atom mindig valamilyen heteroatom pl.: N, O, S. E dipólokkal reakcióba lépő dipolarofilek olyan vegyületek, amelyek telítetlen funkciós csoportot tartalmaznak, mint pl.: C=C, C≡N, C=C, C=N, C=O, C=S. Jelenleg a legszélesebb körben elfogadott álláspont az, hogy az 1,3-dipoláris cikloaddíció sok esetben szinkron folyamat (1. ábra), ahol egy 1,3-dipól reagál egy dipolarofillel (**14**) és egy gyűrűs átmeneti állapoton (**15**) keresztül vezet a cikloaddukthoz (**16**).<sup>5,6,7</sup>

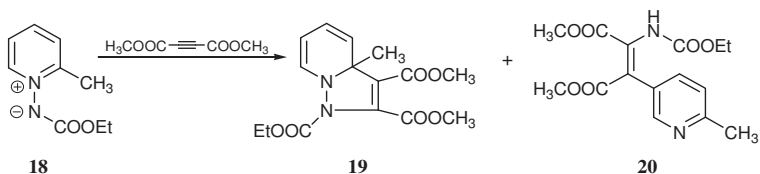


1. ábra: 1,3-dipoláris cikloaddíció reakciómechanizmusa

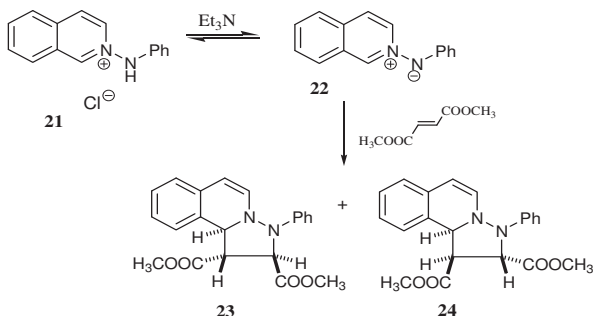
Az előzőekben ismertetett ikerionok olyan konjugált rendszerek, melyek a molekulán belül szomszédos pozíciókban pozitív és negatív töltést tartalmaznak és képesek 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakciókban való részvételre. A közelmúltban kutatócsoportunkban ilyen cikloaddíciókat hajtottak végre különböző dipolarofilekkel, pl. *N*-fenil-maleinimiddel.<sup>4</sup> Az ikerionok (**11**) készségesen reagáltak ezzel a reagenssel és már szobahőmérsékleten, rövid idő elteltével kristályos cikloadduktot (**17**) eredményeztek.



Sasaki és munkatársai<sup>8</sup> a szintén ikerionos szerkezetű 2-metil-piridinium-*N*-etoxikarbonilimin (**18**) reakcióját vizsgálták acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel és azt tapasztalták, hogy a reakcióban a várt cikloaddukt (**19**) mellett egy vinilpiridin (**20**) származék is keletkezett. A szerzők úgy értelmezték ezt az átalakulást, hogy a N-N kötés heterolitikusan hasad oly módon, hogy a pozitív töltést a piridingyűrű viseli, a negatív töltés pedig a szomszédos gyűrű-nitrogénre kerül, mely mezóméria-stabilizált. A végtermék (**20**) ezután úgy alakul ki, hogy a vinilcsoport a pozitív töltésű piridingyűrűn vándorol.

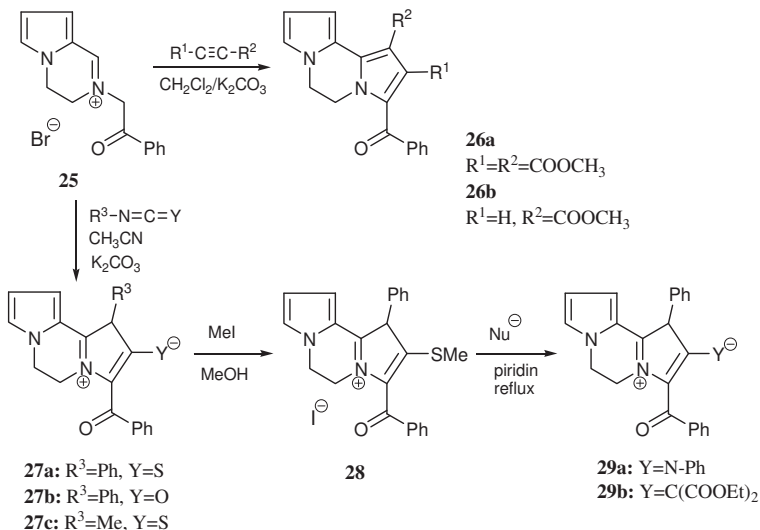


Huisgen és munkatársai<sup>9</sup> részletesen tanulmányozták izokolininium-*N*-fenilimid (**22**) 1,3-dipoláris cikloaddícióját. Az *N*-anilinoizokolininium-kloridból (**21**) trietilamin hozzáadásakor az eredetileg színtelen oldat mélyvörös színűre változott, ami a **22** *N*-fenilimid dipól képződését jelezte. Ezt a vegyületet nem tudták tiszta kristályos formában izolálni, de *in situ* körülmények között előállítva a reakcióelegyben elegendően stabil volt ahhoz, hogy dipolarofilekkel reagáljon. A vörös szín eltűnését tapasztalták dimetil-fumarát hozzáadásakor, s két diasztereomer viszonyban levő *transz*-diészter (**23** és **24**) cikloaddukt keletkezett 85:15 arányban. Feltételezhető volt, hogy a cikloaddíció ebben az esetben szinkron egylépéses folyamat, mert a cikloadduktban az észtercsoportok megőrizték *transz* térállásukat.

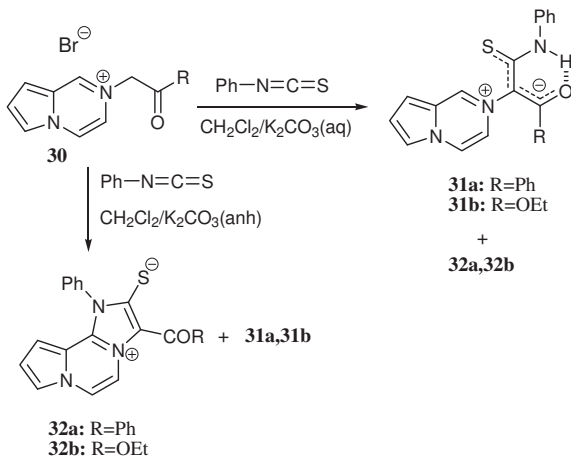




Az irodalomban ezen kívül számos más példa is található 1,3-dipoláris cikloaddícióra, köztük olyan is, ahol a dipolarofil szerepét a doktori munka témájához hasonlóan izotiocianát vagy izocianát tölti be. Spanyol kutatócsoport<sup>10</sup> ikerionok cikloaddícióját tanulmányozta különböző dipolarofilekkel. Az ikeriont a **25** sóból kiindulva *in situ* állították elő, bázisként kálium-karbonátot alkalmaztak és diklórmetánban vizsgálták az acetilén származékokkal lejátszódó cikloaddíciós reakciót. Azt tapasztalták, hogy az alkalmazott körülmények között a cikloaddíciót követően a **26** típusú kondenzált pirrol-származék keletkezik. Az izotiocianátokkal végzett kísérleteket acetonitrilben hajtották végre, ebben az esetben is az ikeriont kálium-karbonát hozzáadásával képezték a sóból. Érdekes módon ekkor ismét egy ikerionhoz (**27**) jutottak, amely a cikloadduktból deprotonálással keletkezhet. Ezeket az ikerionokat továbbalakították oly módon, hogy a tiolátcsoport metilézésével nyert sót (**28**) bázikus körülmények között nukleofilekkel - anilinnel és malonészterrel reagáltatták - ekkor a metiltiocsoport szubsztitúciója ment végbe és ismét ikerionokhoz (**29a,b**) jutottak el.

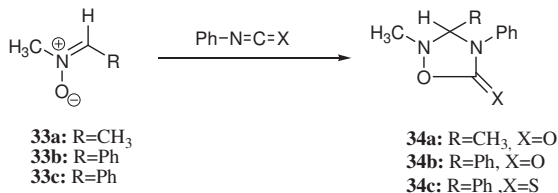


Később ugyanezen szerzők vizsgálták más *N*-szubsztituált pirrolo-pirazinium sóból (**30**) deprotonálással képzett azometin-ilid<sup>11</sup> reakcióját fenil-izotiocianáttal különböző reakciókörülmények között. Azt tapasztalták, hogy az oldószer és az alkalmazott bázistól függően két különböző termék keletkezik főtermékként. Diklórmetán és vizes kálium-karbonát kétfázisú rendszerben a pirrolo-pirazinból (**30**) egy Michael addukt (**31**) jött létre a fenil-izotiocianáttal végrehajtott reakcióban főtermékként és csak nyomokban tartalmazta a **32** származékot. Ugyanakkor acetonitrilben vízmentes kálium-karbonát mint bázis jelenlétében éppen fordítva a cikloaddukt (**32**) volt a fő komponens a reakcióelegyben és a **31** származék csak kis mennyiségben keletkezett.



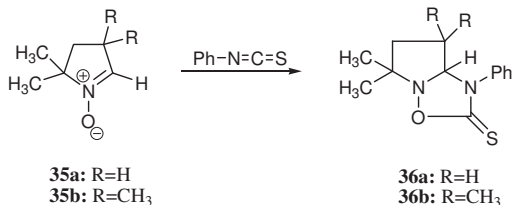
### 2.2.3. Nitronok és *N*-oxidok cikloaddíciós reakciói

Huisgen és munkatársai 1969-ben közölt vizsgálataiban<sup>12</sup> különböző nyíltláncú nitronokat mint 1,3-dipolarofileket reagáltattak fenil-izocianáttal és fenil-izotiocianáttal. Az *N*-metil-*C*-fenilnitron (**33a**) és a fenil-izocianát reakcióját szobahőmérsékleten hajtották végre, és 17 óra elteltével a **34a** cikloadduktot izolálták. A *C,N*-difenil-nitron (**33b**) reakciója diklórmétánban fenil-izocianáttal hasonlóan játszódott le, ebben az esetben már 12 óra után izolálták a **34b** vegyületet.

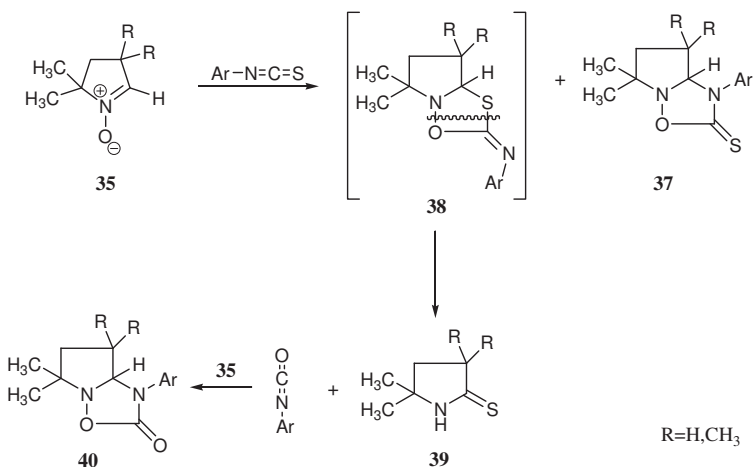


A nitronok reakciója fenil-izotiocianáttal hasonlóan játszódott le mint az izocianát esetében, így a **33c** vegyületből kiindulva a **34c** cikloaddukt keletkezett.

Blanch és Watson<sup>13</sup> öttagú ciklusos nitronok 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakcióját vizsgálták fenil-izotiocianáttal. Ők is Huisgenékhez hasonló eredményekhez jutottak, és a **35a** és a **35b** vegyületből a **36a** illetve **36b** cikloadduktokat nyerték.

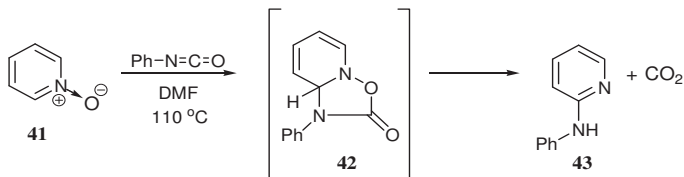


Érdekes reakciót figyeltek meg abban az esetben, amikor a reagens izotiocianát fenilgyűrűje para helyzetben etoxi- ill. nitrosubstituenst tartalmazott: ebben az esetben a reakcióelegyből három terméket izoláltak, az egyik a nitron (**35**) és az izotiocianát cikloadduktja (**37**), a másik komponens egy tiolaktám származék (**39**), a harmadik termék pedig szintén egy cikloaddukt (**40**). A reakció lefutását úgy értelmezték, hogy az első lépésben a **37** cikloaddukt mellett ellentétes regioselektivitással a **38** intermedier keletkezik, amelyben a dipoláris cikloaddíció, eltérően a normál esettől, nem a C=N kettőskötéssel hanem a C=S kettőskötéssel játszódik le. Ez az intermedier aril-izocianát kiharadásával stabilizálódik és ily módon keletkezik a tiolaktám (**39**), majd az aril-izocianát cikloaddíciós reakcióba lép a kiindulási nitronnal (**35**) és a **40** cikloadduktot eredményezi.

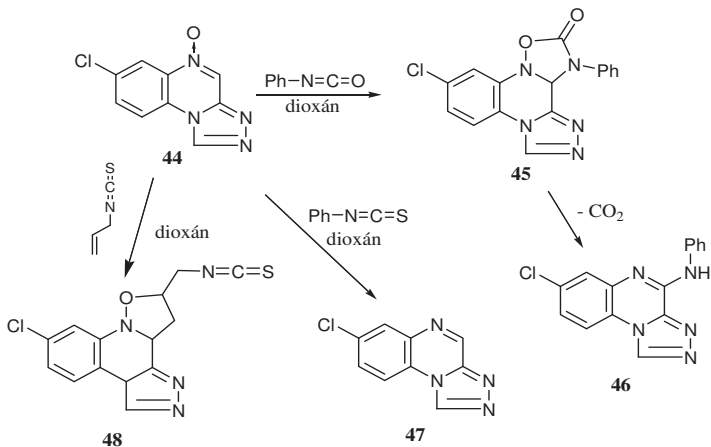


Az amidens reakciókészséget oly módon értelmezték, hogy az aril-izocianátok fenilgyűrűjén levő elektronszívó szubsztituens hatására a  $\text{N=C=S}$  kumulált kötés úgy polarizálódik, hogy a  $\text{C=S}$  kettős kötés is reaktívvá válik.

Huisgen és munkatársai a nitronok mellett az *N*-oxidok cikloaddíciós reakcióját is vizsgálták.<sup>12</sup> A szerzők piridin-*N*-oxidot (**41**) fenil-izocianáttal reagáltatták dimetilformamidban 110°C-on CO<sub>2</sub>-atmoszféra alatt és végtermékként 2-anilino-piridint (**43**) izoláltak. Ezt a reakciót úgy értelmezték, hogy az első lépésben keletkező cikloaddukt (**42**) széndioxid-molekula kilépése után a piridingyűrű rearomatizálódásával stabilizálódik.

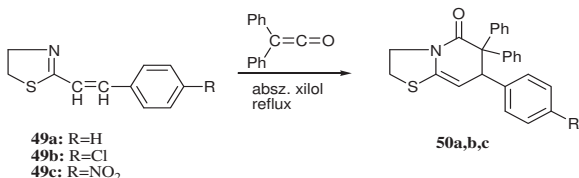


Japán szerzők<sup>14</sup> egy kondenzált kinoxalin-*N*-oxid származék (**44**) reakcióját tanulmányozták fenil-izocianáttal és fenil-izotiocianáttal. A folyamat a piridin-*N*-oxid esetében tárgyalt módon ment végbe, vagyis a cikloaddukt (**45**) széndioxid molekulát veszítve anilino-származékká (**46**) alakult át. Az *N*-oxid csoport a fenil-izotiocianáttal történő reakció során elvesztette oxigénatomját és a **47** kinoxalin származék keletkezett. Reagensként allil-izotiocianátot alkalmazva a C=C kettős kötés cikloaddíciós reakcióját figyelték meg és a **48** terméket izolálták, amely szubsztituensként tartalmazza az izotiocianát csoportot.

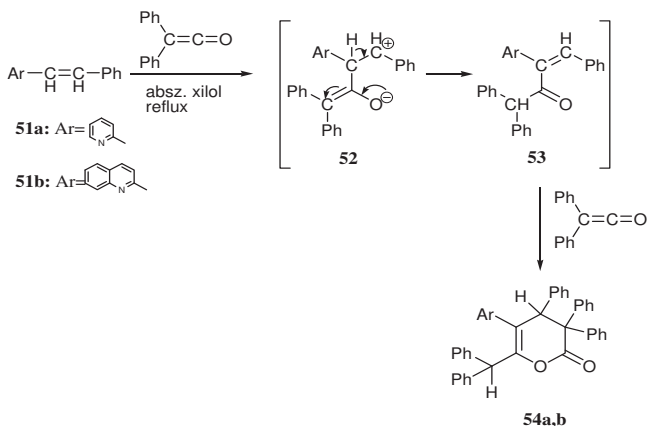


## 2.2.4. Egyéb cikloaddíciós reakciók

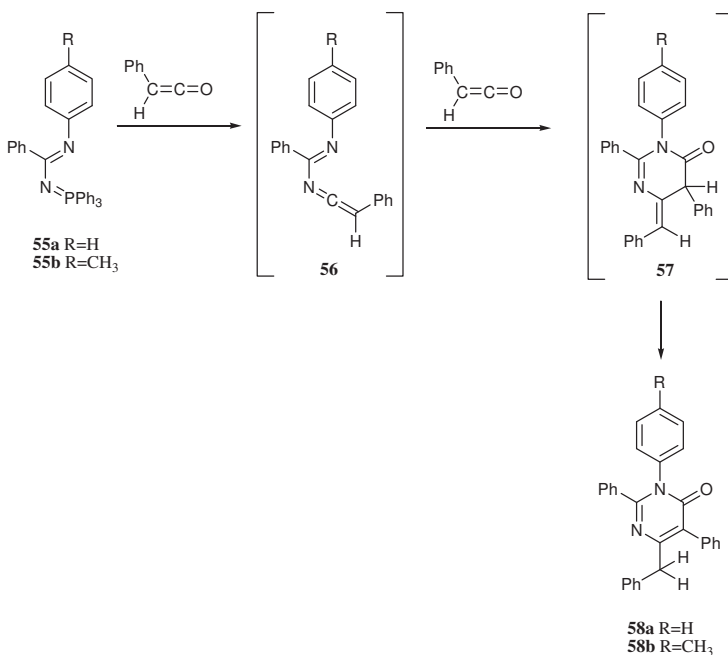
Sakamoto és munkatársai<sup>15</sup> különböző azadiének reakciókészségét vizsgálták difenilketénnel. Azt tapasztalták, hogy a vizsgált származékok (**49a,b,c**) xilolban reflux körülmények között készségesen reagálnak difenilketénnel és termékként a [4+2] cikloaddíciónak megfelelő vegyület (**50**) keletkezik.



Ugyanezen szerzők figyelték meg azt is, hogy ha kiindulási anyagként 2-sztiliripridint (**51a**) vagy 2-sztilirkinolint (**51b**) alkalmaztak, akkor az előbbieken alkalmazott reakciókörülmények között egy olyan termék (**54a,b**) keletkezik, amelyik két difenilketén szerkezeti részt tartalmaz. Először egy Michael-addíció játszódik le **51a,b** és a difenilketén között, amely az első intermedier eredményezi (**52**), majd ebben az intermedierben a nyilakkal jelölt elektronelmozdulások és protonvándorlás hatására a második intermedier (**53**) jön létre. Végül egy [4+2] cikloaddíció megy végbe az **53** intermedier és egy újabb difenilketén között, amely a dihidro-piranon származékot (**54a,b**) eredményezi.

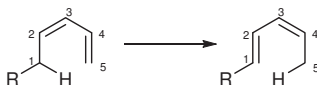


Jayakumar és munkatársai<sup>16</sup> *N*-imidazoil-iminofosforán-származékokat (**55a,b**) reagáltattak 3 ekvivalens *in situ* generált fenilketénnel és termékként pirimidinon-származékokat (**58a,b**) kaptak. E vegyület (**58**) keletkezését úgy értelmezték, hogy először egy aza-Wittig reakció játszódik le a ketén és a foszforán között, és egy kumulált kettőskötést tartalmazó triénszármazék (**56**) keletkezik, amely egy újabb fenilketénnel reagálva [4,2]-cikloaddíción egy másik intermediert (**57**) eredményez, amelyből izomerizációval alakul ki a végtermék (**58a,b**).



### 2.3. Szigmatróp átrendeződések

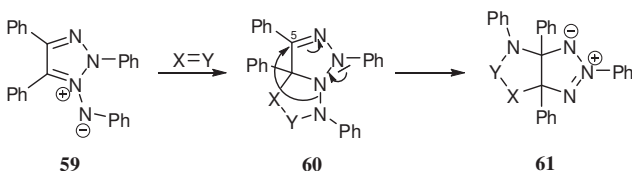
A szigmatróp átrendeződés egy olyan periciklusos reakció, amelynek során egyetlen lépésben egy  $\sigma$  kötés elhasad és egy másik létrejön miközben a  $\pi$  rendszer átrendeződik. Az átrendeződési reakciók ezen típusában a szubsztituens formálisan vándorol át a  $\pi$  rendszer egyik végéről a másikra: pl.: az [1,5]-hidrogénvándorlás során (2. ábra) a proton 5 szénatomnyi távolságra vándorol és közben a telítetlen kötésrendszer átrendeződik.



2. ábra: [1,5]-hidrogénvándorlás

#### 2.3.1. [1,5]-szigmatróp átrendeződés

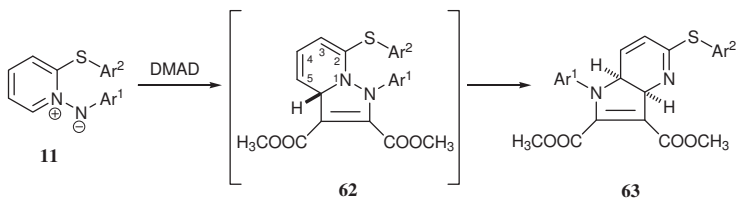
Butler és munkatársai<sup>17</sup> triazólium-*N*-fenilimid ikerion (**59**) cikloaddícióját vizsgálták  $X=Y$  típusú dipolarofilekkel (etil-akrilláttal, dimetil-maleáttal, acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel, 3. ábra). Azt találták, hogy a **60** típusú cikloadduktok, amelyek pirazolo[1,5-*c*]triazol gyűrűvázat tartalmaznak, átrendeződnek pirrolo[2,3-*d*]triazol-származékokká (**61**). Ezt az átrendeződést a szerzők [1,5]-szigmatróp vándorlással értelmezték, amely három elektronpár részvételével játszódhat le: a pirazolgyűrű N-N kötésének megszűnésével egy időben a C5-N kötés kialakulása és két elektronpár elmozdulása eredményezi a **61** gyűrűrendszert.



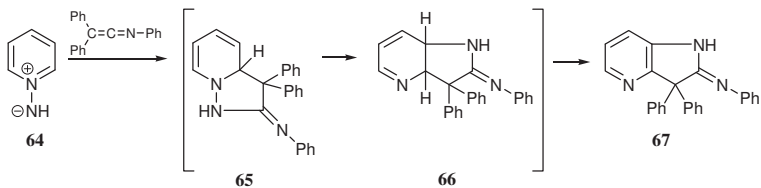
3. ábra: [1,5]-szigmatróp átrendeződéssel értelmezett gyűrűtranszformáció



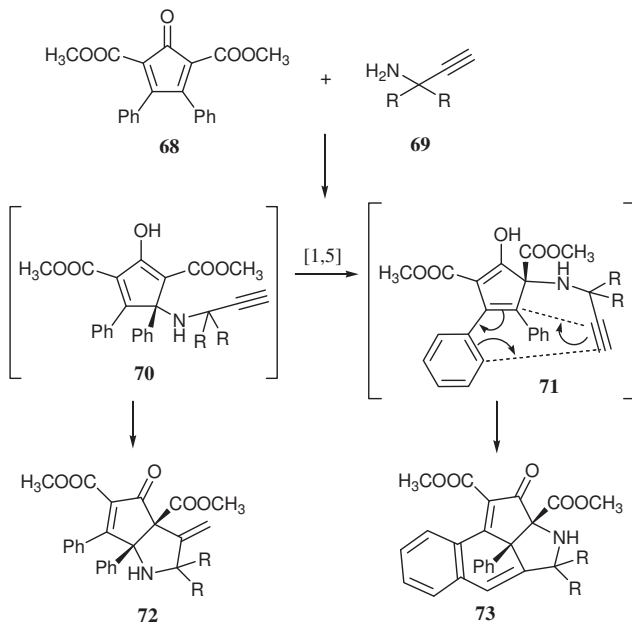
A közelmúltban kutatócsoportunkban ikerionos szerkezetű piridin-származékokat (**11**) reagáltattak különböző dipolarofilekkel (fumaronitrillel, acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel) és azt tapasztalták, hogy nem a várt cikloaddukt, hanem egy más szerkezetű termék keletkezett.<sup>18</sup> Így például a **11** ikerion és acetiléndikarbonsav-dimetilészter között lejátszódott reakcióban pirrolo-piridinvázu terméket (**63**) kaptak, amelynek szerkezete eltér a korábban 1,3-dipoláris cikloaddícióban, *N*-fenilmaleinimiddel nyert termék (**17**) szerkezet típusától. Ezt a folyamatot úgy értelmezték, hogy először ebben az esetben is cikloaddíció játszódik le, amelynek eredményeképpen egy pirazolo-piridin (**62**) keletkezik, amelyből egy [1,5]-szigmatróp átrendeződés vezet a végtermékhez (**63**).



Barker és McHenry<sup>19</sup> szubsztituátlan imin cikloaddíciós reakcióját tanulmányozták trifenilketéniminnel. A reakcióelegyből a **67** pirrolo-piridin származékot izolálták. A reakció során gyűrűátrendeződés játszódott le, amely úgy magyarázható, hogy a cikloaddíció megtörténte után az elsődlegesen létrejövő **65** cikloadduktból [1,5]-szigmatróp átrendeződéssel **66** intermedier keletkezik. Végül egy spontán hidrogénvesztés eredményezi a végterméket (**67**).

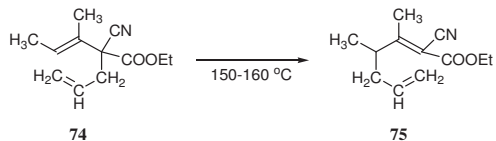


Yamaguchi és munkatársai<sup>20</sup> ciklopentadienonok viselkedését vizsgálták prop-2-inilammal (**69**). Ciklopentadienonként a 2,5-bisz(metoxikarbonil)-3,4-difenil-ciklopentadienont (**68**) választották és **69** inaminnal történő reakciójában két terméket (**72** és **73**) izoláltak. A **72** vegyület úgy keletkezett, hogy először egy 1,4-addíció játszódik le a ciklopentadienon és az amin között, amely a **70** intermediert eredményezi, majd ezután egy én-reakció vezet a kétgyűrűs pirrol származékhoz (**72**). A másik termék (**73**) képződése pedig úgy értelmezhető, hogy az első lépésben keletkező adduktból (**70**) az amin-rész [1,5]-szigmatróp vándorlása következik be, amelynek során a **71** intermedier keletkezik. Végül intramolekuláris Diels-Alder reakció megy végbe, amely a négygyűrűs terméket (**73**) eredményezi.

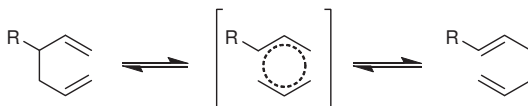


### 2.3.2. Cope- és aza-Cope-átrendeződések mint [3,3]-szigmatróp vándorlások

1940-ben Cope etil-(1-metilpropenil)-allil-cianoacetátot (**74**) szintetizált, és azt vette észre, hogy ha ezt az acetátot 150-160 °C-on forralja, akkor átrendeződik, és a **75** vegyület keletkezik.<sup>21</sup>

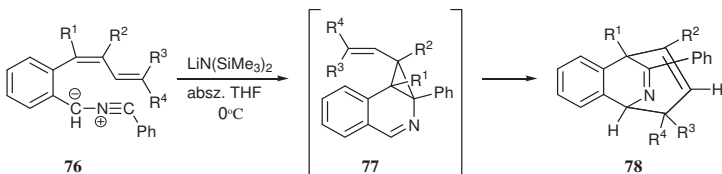


Cope kísérlete alapján ma általánosan Cope-átrendeződésnek nevezzük a hexa-1,5-diének [3,3]-szigmatróp átrendeződését. Ez az átrendeződés, amit a 4. ábra részleteiben is szemléltet, szintén egy periciklusos reakció, amely melegítés hatására játszódik le úgy, hogy az átmeneti állapotban szék alakú konformáció jön létre. Az egyensúly a két dién relatív stabilitásától függ. Az aza-Cope-átrendeződés annyiban tér el az előbbitől, hogy az egyik szénatomot egy nitrogénatom helyettesíti.

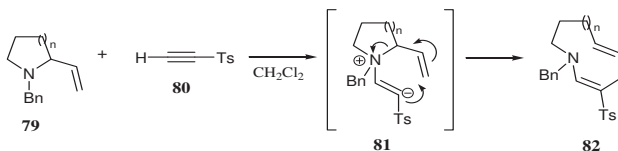


4. ábra: Cope átrendeződés

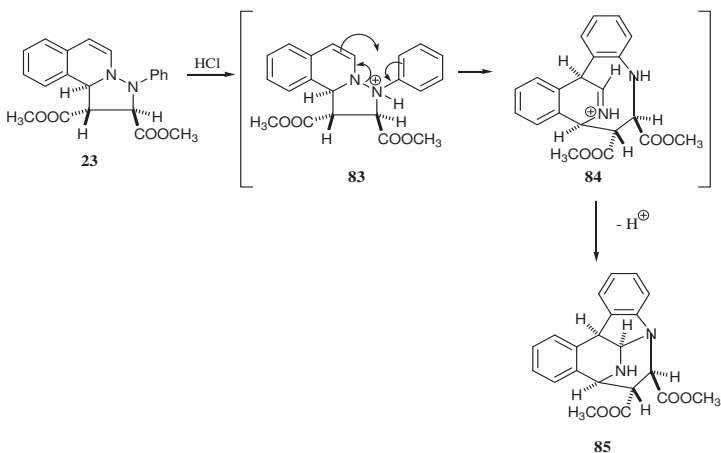
Sharp és munkatársai<sup>22</sup> triénnel konjugált nitril-ilidek gyűrűzárási reakcióit vizsgálták. A *cis*-z nitril-ilideket (**76**) absz. tetrahydrofuranban 0 °C-on lítium-bisz(trimetilszilil)amiddal reagáltatták és azt tapasztalták, hogy a várt cikloaddíciós vagy elektro ciklizációs reakciók helyett egy ciklopropil-származékon (**77**) keresztül Cope-átrendeződés megy végbe, és termékként áthidalt szerkezetű izokinolinokat (**78**) kaptak.



Weston és munkatársai<sup>23</sup>  $\alpha$ -vinilaminok (**79**) acetilén-szulfonnal (**80**) lejátszódó reakcióját tanulmányozták és makrociklusos aminokat (**82**) izoláltak termékként. A **82** vegyület keletkezését úgy értelmezték, hogy a reakció első lépésében a **81** intermedier keletkezik, ami egy aza-Cope-átrendeződés után szolgáltatja a **82** terméket.



Huisgen és munkatársai<sup>24,25</sup> a korábban bemutatott cikloaddícióval nyert vegyület (**23**) esetében egy váratlan átalakulást is megfigyeltek: metanolban sósav hatására a pirazoloizokinolin származékból (**23**) egy áthidalt gyűrűs aminál (**85**) keletkezett. Ezt az átalakulást [3,3]-szigmatróp átrendeződéssel értelmezték. Elképzelésük szerint a **23** vegyület először protonálódik és így jön létre az első intermedier (**83**), melyből a nyilakkal jelölt elektronpárok elmozdulásával [3,3]-szigmatróp átrendeződés megy végbe, ami a második intermediert (**84**) eredményezi. A végtermék (**85**) pedig az aminocsoport és az iminiumrész intramolekuláris addíciójával, majd egy protonvesztéssel keletkezik.

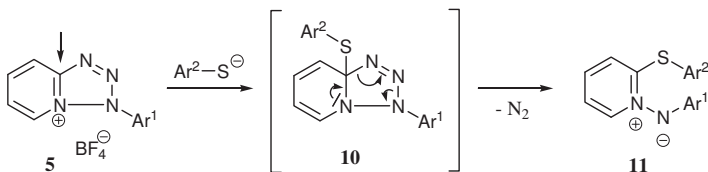


### 3. Saját eredmények

#### 3.1. Piridinium-*N*-arilimidek szintézise

A bevezetőben leírt célkitűzésnek megfelelően a tervezett kutatómunka az ikerionos jellegű, ariltiocsoportot tartalmazó piridinium-*N*-arilimidek reakciókészségének vizsgálatán alapult. Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidekhez (**11**) vezető szintézisutat korábban kutatócsoportunkban<sup>1,2</sup> kidolgozták, ezért mindenekelőtt, a már ismert ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) reprodukcióján kívül, olyan új származékok szintézisére kellett törekednünk, melyeknél egyrészt az *N*-aril-csoport szubsztituensei különbözőek, másrészt pedig, lehetőség szerint, a piridingyűrűn is szubsztituens helyezkedik el.

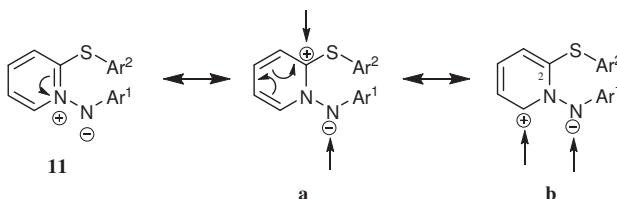
Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) szintézisére vonatkozó kísérleteinkhez a kutatócsoportunk közelmúltban megjelent közleménye szolgált alapul<sup>4</sup>. E vegyületek (**11**) előállításához tetrazolopiridiniumsók (5) indulunk ki, amelyeket különböző szubsztituens-t tartalmazó tiofenolátokkal (*p*-tiokrezollal, *p*-klór-tiofenollal, benzilmerkaptánnal) reagáltattunk. A tiofenolátokat arilmerkaptánból NaH segítségével állítottuk elő absz. tetrahydrofuranban. Az így nyert reagens oldatát (-40 °C) fokra hűtöttük és hozzácepegettük a tetrazóliumsó (5) absz. acetonitriles oldatát. A becsepegés során a színtelen oldat vörös színűre változott. A terméket (**11**) vörös színű kristályok formájában izoláltuk. Ezek a vegyületek nedvességre érzékenyek, szobahőmérsékleten, levegőn állás közben elbomlanak. A kilenc előállított ariltiopiridinium-*N*-arilimid (**11**) termelési adatait és az Ar<sup>1</sup> és Ar<sup>2</sup> szubsztituenseket az 1. táblázat foglalja össze. A táblázatból jól látható, hogy jó termeléssel nyerhetők ezek az ikerionos vegyületek (**11**).



	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Termelés ( <b>11</b> )
<b>11a</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	81%
<b>11b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	74%
<b>11c</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	81%
<b>11d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	91%
<b>11e</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	90%
<b>11f</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	85%
<b>11g</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	73%
<b>11h</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	85%
<b>11i</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	97%

1. táblázat: Ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) termelési adatai

Az ílymódon nyert termékek (**11**) olyan vegyületek, amelyek azometin-imin részt tartalmaznak és jellemző szerkezeti sajátóságuk, hogy a molekulában a töltések csak izolált negatív és pozitív töltést tartalmazó határszerkezetekkel ábrázolhatók. E tulajdonságuk alapján várható, hogy 1,3-dipoláris cikloaddícióban készségesen vesznek részt. A töltések delokalizációjának következtében a parciális pozitív töltés a molekula különböző atomjain jelenhet meg. A cikloaddíciós reakciókészség szempontjából legfontosabb két határszerkezetben (5. ábra, **a** és **b**) a pozitív töltés a piridingyűrű nitrogénatomjával szomszédos két szénatomon helyezkedhet el.



5. ábra: Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) fontosabb határszerkezetei

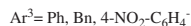
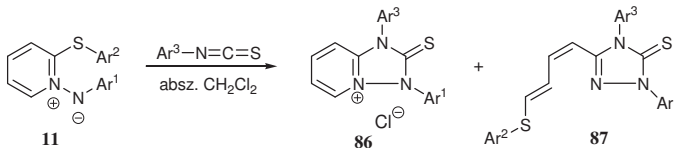
Mivel a piridingyűrű 2-es helyzetében levő szubsztituens miatt az 1,3-dipól nem szimmetrikus, a nyilakkal megjelölt két támadáspontnak megfelelően elvileg kétféleképpen játszódhat le a cikloaddíció.

### 3.2. Ariltiopiridinium-*N*-arilimidek cikloaddíciós reakciói

#### 3.2.1. Ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója aril-izotiocianátokkal

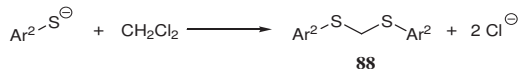
Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) 1,3-dipoláris cikloaddíciójára vonatkozó korábbi eredmények (vö. irodalmi rész **2.1.2.** és **2.3.1.**) alapján célul tűztük ki, hogy e vizsgálatokat kiterjesztjük kumulált kettőskötést tartalmazó dipolarofilekre is, pl. aril-izotiocianátokra.

A kísérleteket három különböző aril-izotiocianáttal (fenil-izotiocianáttal, benzil-izotiocianáttal, *p*-nitro-fenil-izotiocianáttal) végeztük el.<sup>29</sup>(**Függelék 1.**)<sup>30</sup> A diklórmetánban, szobahőmérsékleten végzett reakció során a reakcióelegyből színtelen kristályos anyag kiválását figyeltük meg, melynek szerkezetvizsgálata azt mutatta, hogy triazolopiridiniumsós (**86**) keletkezett. A termék NMR-spektrumából egyértelműen kitűnt, hogy a molekula nem tartalmazza az ariltiocsoportot, és egy dublett jelenik meg a spektrumban nagy  $\delta$  értéknél ( $\delta=8,7$  ppm), amely a pozitív töltésű hídfő-nitrogénatom melletti szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatom jele. A reakcióelegy feldolgozása során egy másik terméket is izoláltunk általában oszlopkromatográfiával, amely egy szubsztituált dién-származéknak (**87**) bizonyult. E termék NMR-spektrumából megállapítottuk, hogy a molekula tartalmazza a tienofolát szerkezeti részt, és a hattagú gyűrű diénláncá nyílt fel. A csatolási állandók alapján a molekulában levő kettőskötések elrendeződése *cis*-*trans*-nak adódott.

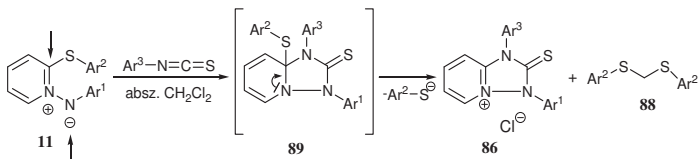


Meglepő volt, hogy a semleges vegyületekből kiinduló átalakulás termékeként sót izoláltunk. További meglepetést okozott az, hogy ezeknek a sóknak (**86**) az anionja a kloridion volt, hiszen a kiindulási vegyületek vagy egyáltalán nem tartalmaztak klóratomot, vagy a klór olyan pozícióban helyezkedett el a molekulában, ami nem tette lehetővé, hogy belőle kloridion keletkezzen. A klóratom egyetlen forrása tehát csak az oldószerként használt diklórmetán lehetett. Az irodalmat tanulmányozva több olyan irodalmi példát is találtunk, ahol megfigyelték, hogy a diklórmetán reakcióba léphet különböző nukleofilekkel oly módon, hogy a reakcióelegyben kloridion jelenik

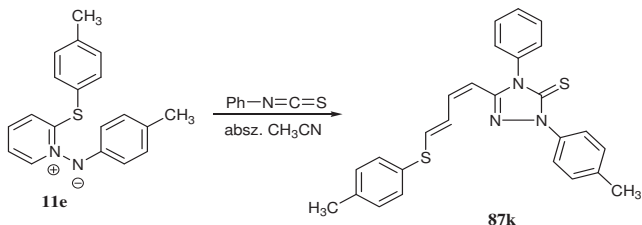
meg.<sup>31,32,33,34,35</sup> Esetünkben a megjelenő kloridion keletkezése úgy képzelhető el, hogy a reakcióelegyben jelen lévő tiofenolát anion megtámadja a diklórmetánt, amelynek eredményeképpen a diklórmetán kloratomja feniltiosoporra cserélődik, klorid anion szabadul fel, és a **88** metilénditio-származék jön létre. Ezt a feltételezést kísérletileg is sikerült alátámasztanunk: a reakcióelegyből tömegspektrometriával kimutattuk a **88** vegyület jelenlétét.



Míndezek alapján a **86** só képződése úgy értelmezhető, hogy az aril-izotiocianát a **11** ikeriont a nyíllal jelölt két pozícióban támadja meg, és 1,3-dipoláris cikloaddíció játszódik le. Ennek eredményeképpen egy intermedier (**89**) jön létre, amelyből tiofenolát anion lehasadásával pozitív töltésű, triazolgyűrűvel kondenzált piridin keletkezik. Végül az előbb tárgyalt módon, klorid sóként stabil termék (**86**) keletkezik, mely esetünkben az alkalmazott szerves oldószerből kristályosan kivált.

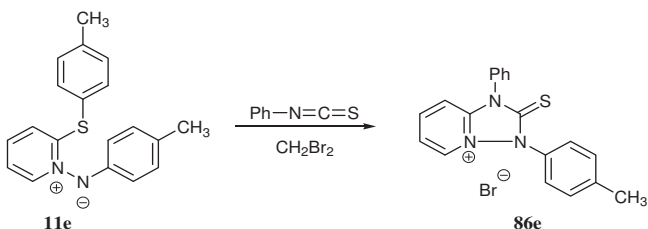


Mivel azt tapasztaltuk, hogy az oldószernek jelentős szerepe van a reakció lejárásában, a **11e** és fenil-izotiocianát reakcióját elvégeztük absz. acetonitrilben is. Az átalakulás ebben az esetben is végbement, de **86** só képződését nem észleltük, és termékként csak szubsztituált dién-származékot (**87k**) izoláltunk.

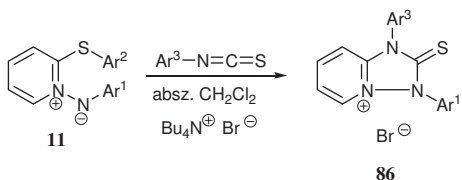




A fenti átalakítást elvégeztük metilén-bromidban is és azt tapasztaltuk, hogy a megfelelő só (**86e**) nagyobb mennyiségben képződött. Ez az eredmény egyrészt azzal magyarázható, hogy a metilén-bromidból a bromidion jobb távozó csoport, mint a diklórmetán esetén a kloridion, másrészt pedig azzal, hogy a képződő bromid só oldhatósága rosszabb a klorid sóénál.

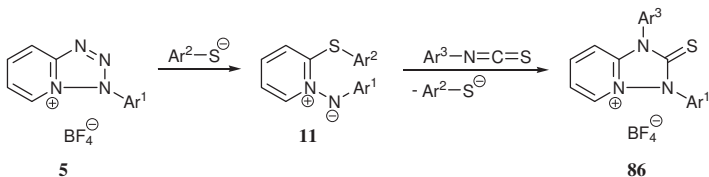


Míg az előbb tárgyalt, absz. acetonitrilben végzett átalakítással a reakciót sikerült szelektíven a diénképződés felé irányítani, az eddig elvégzett kísérletekből gyűjtött információk alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy megfelelő reakciókörülmények kialakításával lehetővé tudjuk tenni azt is, hogy a triazolopiridiniumsó (**86**) képződése legyen a fő folyamat. Ez abban az esetben válhat lehetségessé, ha a reakcióelegyhez olyan anion adunk, amellyel egy rosszabbul oldódó só keletkezik. Ennek megfelelően a reakciót elvégeztük diklórmetánban tetrabutyl-ammónium-bromid jelenlétében, és az elvárásunknak megfelelően főtermékként bromid sót (**86q,s,w**) izoláltunk közepes termeléssel.

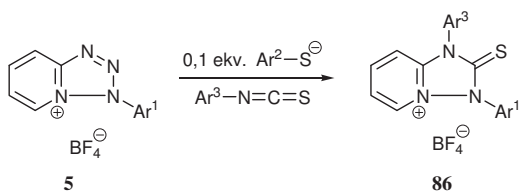


	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>		Termelés
<b>11e</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>86q</b>	73%
<b>11g</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	<b>86s</b>	51%
<b>11i</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>86w</b>	41%

Érdekes megfontolásra juthatunk, ha a **86** triazóliumsóhoz vezető utat összesítve ábrázoljuk. Első lépésben a tiofenolát anion a tetrazóliumsóval (**5**) lép reakcióba és így a **11** ikerion keletkezik, amelynek aril-izotiocianáttal végbemenő reakciója vezet a **86** sóhoz, oly módon, hogy a tiofenolát anion kilép. Ha tehát a tiolát anion először belépett, majd eltávozott a reakciósor folyamán, arra következtettünk, hogy esetleg nincs is szükség a **11** vegyület izolálására, és elegendő lenne a tiolát aniont csak kis mennyiségben alkalmazni.

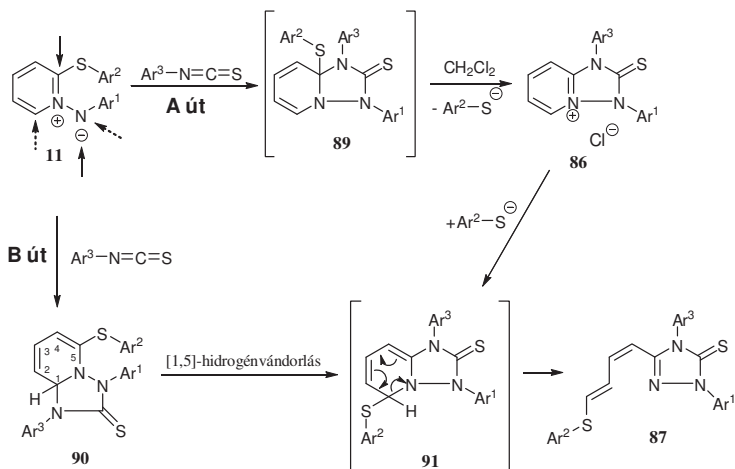


Ennek a feltételezésnek az igazolására olyan „egy edény”-es módszert fejlesztettünk ki, ahol ez az átalakulás már 0,1 ekvivalens tiolát alkalmazásával is végbemeget és jó termeléssel kaptuk a triazolopiridiniumsókat (**86**). A kísérletet úgy hajtottuk végre, hogy először nátrium-hidriddel létrehoztuk a tiofenolát aniont, majd a reakcióelegyet lehűtöttük ( $-40^\circ\text{C}$ )-ra és ezen a hőmérsékleten csepegtettük hozzá a tetrazolopiridinium-tetrafluoroborát só (**5**) aril-izotiocianáttal elegyített absz. acetonitriles oldatát. Miután a reakcióelegy szobahőmérsékletre felmelegedett szűrővel izoláltuk a terméket (**86**), amely tetrafluoroborátot tartalmazott anionként.



Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>		Termelés
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	<b>86a</b>	92%
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	<b>86m</b>	92%
4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	<b>86k</b>	63%
4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	<b>86e</b>	78%

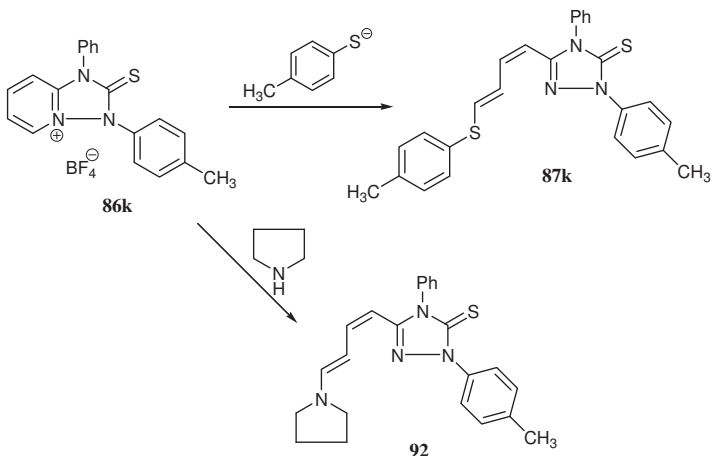
Érdekes problémának tűnt a már említett szubsztituált dién-származék (**87**) keletkezési mechanizmusának tisztázása (6. ábra), ugyanis ennek a vegyületnek (**87**) a képződése elvileg kétféle úton is lejátszódhat a két különböző támadáspontnak megfelelően.<sup>36,37</sup>



6. ábra: Dién-származék keletkezésének mechanizmusa

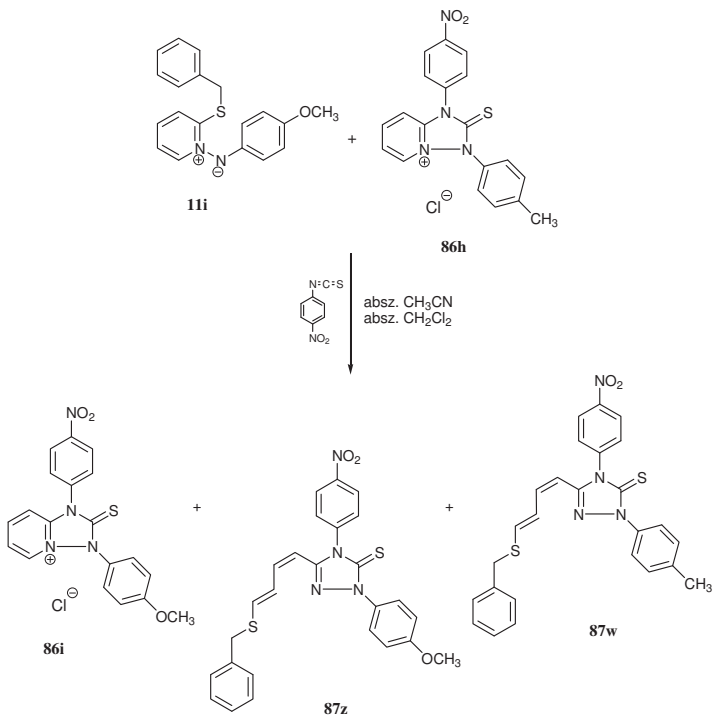
Az egyik lehetőség szerint a folytonos nyilak mentén történik a reagens támadása (**A út**). Az így képződő triazoliumsót (**86**) a tienolát anion pozitív töltésű nitrogénatom melletti szénatomon támadja meg, és egy semleges intermedier (**91**) keletkezik. Végül az intermedier elektro ciklizációs gyűrűfelfnyílása vezet a szubsztituált dién-származékhoz (**87**). A **B út** szerint, ahol a két támadáspontot a szaggatott nyilak jelölik, az a típusú cikloaddíció játszódna le, amely a korábbi megfigyeléseknek felelne meg, és először **90** cikloaddukt keletkezne. Ebben a cikloadduktban (**90**) elvileg lehetőség van az ábrán a számozott atomok mentén egy [1,5]-hidrogénvándorlásra, amely ugyanazt a **91** intermediert eredményezné, mint az **A reakcióút**. Ebből az intermedierből (**91**) a már említett elektro ciklizációs gyűrűfelfnyílás vezet a szubsztituált dién-származékhoz (**87**).

A felvázolt két reakcióút között ez idáig nem tudtunk dönteni, azonban a következő kísérleti eredmények alapján az **A út**at tartjuk valószínűnek. Független reakciók segítségével ugyanis sikerült kimutatnunk azt, hogy a triazóliumsó (**86**) egy lehetséges köztitermék a szubsztituált dién-származék (**87**) képződéséhez vezető reakcióúton. Ennek alátámasztására egy korábban izolált triazóliumsót (**86k**) tiokrezoláttal reagáltattuk, és ekkor egy olyan dién-származék keletkezett, amely azonos azzal a dién-származékkal (**87**), amelyet a **11k** ikerionból kiindulva állítottunk elő fenil-izotiocianáttal. A diénképződés nem csupán tiofenoláttal, hanem szekunder aminnal is végbement: **86k**-ből pirrolidinnal a **92** dién-amin származék képződött, azaz a már korábban is tapasztalt folyamat, a piridingyűrű felnyílása következett be. Mindez azt igazolja, hogy a **86** → **87** út végbemeget, tehát az **A út**on mód van arra, hogy a reakcióban képződő triazóliumsóból keletkezzen a dién.

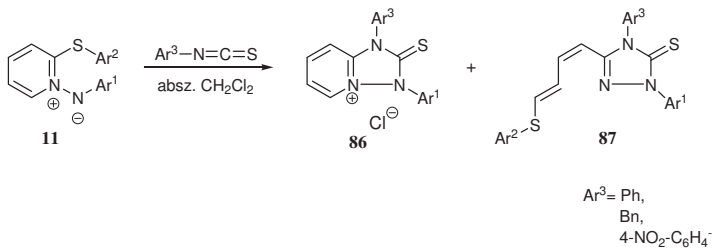


A diénképződés mechanizmusának további tisztázása – az **A út** és **B út** közötti döntés – érdekében a következő kísérlet elvégzését terveztük: egy ikerion (**11i**) és egy triazóliumsó (**86h**) 1:1 arányú elegyét *p*-nitro-fenil-izotiocianáttal reagáltattuk szobahőmérsékleten keverék oldószerben (absz. diklórmetán és absz. acetonitril). A kiválasztott ikerion és a triazóliumsó az *N*-aril szubsztituensben különbözött egymástól: az ikerion metoxi-fenil, a triazóliumsó *p*-tolil helyettesítőt tartalmazott. Azt gondoltuk, hogy ha lényeges szerepet játszana a diénképződés folyamatában az [1,5]-hidrogénvándorlás, azaz a **B út**, akkor a

metoxi-fenil szubsztituált diénnek (**87z**) kellene döntő mennyiségben keletkeznie, hiszen képződéséhez ezen az úton nincs szükség a toлил-szubsztituált triazóliumsó (**86h**) részvételére. A reakcióelegyet úgy dolgoztuk fel, hogy először eltávolítottuk a kicsapódott sószerű anyagot, majd az analóg kromatografálásával két dién terméket különítettünk el: kis mennyiségben (6%) metoxi-fenil szubsztituált termék (**87z**), valamint lényegesen nagyobb mennyiségben (18%) *p*-tolil szubsztituált diént (**87w**) izoláltuk. Ez utóbbi termék az, mely kizárólag a hozzáadott triazóliumsó (**86h**) és a benziltiolát anion reakciójával keletkezhetett. E kísérleti eredmény meggyőzően igazolta tehát, hogy a diénképződés a triazóliumsó (**86**) keletkezésén keresztül ment végbe, és az **A út** lényeges szerepet játszik az átalakulásban. Mindez nem zárja ki teljesen azt, hogy a **B út** kis mértékben nem játszik-e közre.



További kísérletekkel kívántuk megvizsgálni azt, hogy az ikerion (**11a-i**) kénatomján és nitrogénatomján elhelyezkedő különböző szubsztituensek, valamint az izotiocianát reagensek hogyan befolyásolják a reakcióban keletkező só (**86**) és dién-származék (**87**) arányát, azaz milyen tényezők játszanak fontos szerepet e két termék képződésében. E célból háromféle aril-izotiocianáttal (fenil-izocianáttal, benzil-izotiocianáttal, *p*-nitro-fenil-izotiocianáttal) reagáltattuk a különbözően szubsztituált ariltiopiridinium-*N*-arilimideket (**11a-i**). A reakcióelegyből izolált triazolopiridiniumsók (**86**) és szubsztituált dién-származékok (**87**) termelési adatait a 2. táblázat foglalja össze.



	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Termelés (86)	Termelés (87)
a	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	52%	41%
b	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	83%	-
c	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	78%	-
d	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	44%	13%
e	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	80%	-
f	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	56%	-
g	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	13%	77%
h	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	60%	15%
i	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	37%	6%
j	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	8%	39%
k	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	47%	6%
l	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	60%	11%
m	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	2%	37%
n	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	34%	3%
o	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	44%	18%
p	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	6%	58%
q	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4%	82%
r	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	32%	3%
s	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	4%	58%
t	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	11%	56%
u	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	11%	58%
ü	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Bn	-	48%
x	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Bn	-	26%
y	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Bn	-	7%
v	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	92%
w	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	72%
z	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	41%

2. táblázat: A reakcióelegyből izolált triazolopiridiniumsók (86) és szubsztituált dién-származékok (87) termelési adatai diklórmetánban végrehajtott reakció esetén.

Az elvégzett kísérletek alapján azt mondhatjuk, hogy a két termék keletkezésének arányát három tényező befolyásolja:

- a só oldhatósága
- a só nukleofilekkel szembeni reaktivitása
- a reakcióban keletkező tiolát anion nukleofil karaktere.

Ha összehasonlítjuk a 2. táblázat **g** és **h** sorában lévő adatokat, akkor látható, hogy a **g** sorban feltüntetett reakció során 13% triazóliumsó (**86g**) és 77% szubsztituált dién-származék (**87g**) keletkezett, míg a **h** sorban végbemenő kísérletben a két típusú termék aránya éppen ellenkező: 60% triazóliumsót (**86h**) és 15% szubsztituált dién-származékot (**87h**) izoláltunk. Ezeket az adatokat minden bizonnyal az indokolja, hogy a **86g** só feltehetően jobban oldódik diklórmétánban, mint a **86h** só, több marad oldatban és ezért az ott jelenlévő *p*-klór-tiofenolát meg tudja támadni, amelynek eredményeképpen **87g** szubsztituált dién-származék nagyobb mennyiségben keletkezik. Ezzel szemben a **h** sorban feltüntetett reakcióban több triazóliumsó (**86h**) válik ki, mert feltehetően rosszabb az oldhatósága diklórmétánban, mint **86g** sónak, és így csak annyi szubsztituált dién-származék (**87h**) keletkezhet, amennyi triazóliumsó (**86g**) az oldatban marad, ugyanis csak ezt tudja megtámadni a jelenlévő *p*-klór-tiofenolát anion.

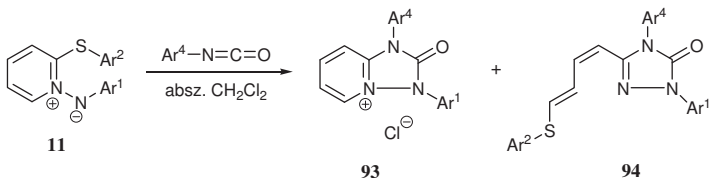
A triazóliumsó (**86**) nukleofilekkel szembeni érzékenységének fontossága jól látható, a 2. táblázat utolsó három sorának összehasonlításából (**v,w,z**): itt mind a három esetben az Ar<sup>3</sup> szubsztituens elektronszívó *p*-nitro-fenil-csoport, és függetlenül attól, hogy a triazóliumsó (**86**) milyen szubsztituens tartalmaz az Ar<sup>1</sup> pozícióban (Ar<sup>1</sup>=*p*-klór-fenil, *p*-tolil, *p*-metoxi-fenil), csak szubsztituált dién-származék (**87v,w,z**) izolálható. Ez azt jelenti, hogy a képződő triazóliumsó (**86v,w,z**) annyira reaktív, hogy azonnal reakcióba lép a benziltioláttal, amely szubsztituált dién-származékot (**87v,w,z**) eredményez.

A reakcióban a triazóliumsó (**86**) képződésekor felszabaduló tiolát anion nukleofil karakterének erőssége nyomon követhető a **86a-i** és a **87s-z** termékek képződésekor. Amennyiben a tiolátcsoport *p*-klór-fenil szubsztituens tartalmaz akkor gyengébb nukleofil tulajdonságának megfelelően viszonylag lassú a triazóliumsó (**86**) továbbalakulása dién-származékká (**87**), és így triazóliumsó (**86a-i**) keletkezik főtermékként. Benziltiolát esetén viszont a diénképződés kerül előtérbe, ami összhangban van e reagens fokozottabb nukleofil karakterével.



### 3.2.2. Ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója aril-izocianátokkal

Az előző részben tárgyalt átalakításokat izotiocianát reagensekkel hajtottuk végre, ugyanakkor érdekesnek tűnt, hogy az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) reakciókészségét aril-izocianátokkal is megvizsgáljuk. Arra számítottunk, hogy az izocianát kumulált kettőskötés rendszere ( $-N=C=O$ ) hasonlóan viselkedik, mint az izotiocianaté ( $-N=C=S$ ), hiszen a két reagens között csak annyi a különbség, hogy a kénatom helyett oxigénatom helyezkedik el. Az összes rendelkezésre álló ariltiopiridinium-*N*-arilimiddel (**11a-i**) elvégeztük ezeket a kísérleteket. Reagensként két aril-izocianátot (fenil-izocianátot és *p*-metoxi-fenil-izocianátot) választottunk ki. Azt tapasztaltuk, hogy ezekben az esetekben – hasonlóan az aril-izotiocianátokhoz – 1,3-dipoláris cikloaddíció játszódik le az ikerion és a reagens  $N=C$  kettőskötése között. A reakció végbemenetelét az ikerion intenzív színének eltűnése jelezte, s az elegyből itt is általában oxo-triazolopiridiniumsó (**93**) vált ki, emellett szubsztituált dién-származékok (**94**) is keletkeztek, amelyeket oszlopkromatográfiával izoláltunk.<sup>29,38,39</sup>



A különböző ariltiopiridinium-*N*-arilimidekből (**11**) kiinduló átalakulásokra és az izolált termékekre vonatkozó adatokat a 3. táblázat foglalja össze.

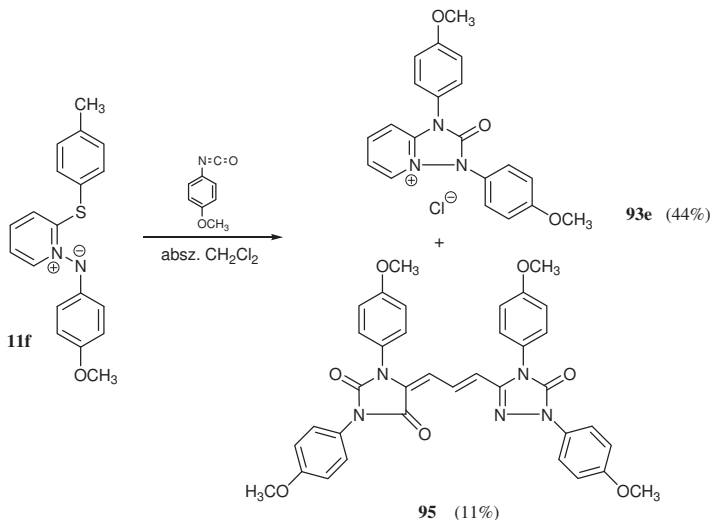
	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>4</sup>	Termelés (93)	Termelés (94)
<b>a</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	60%	-
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	86%	-
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	56%	-
<b>d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	75%	-
<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	72%	-
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	68%	-
<b>g</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	18%	49%
<b>h</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	47%	-
<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	38%	-
<b>j</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	26%	39%
<b>k</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	27%	-
<b>l</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	41%	-
<b>m</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	40%
<b>n</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	43%
<b>l</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	33%
<b>p</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	57%
<b>q</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	9%
<b>r</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	7%

3. táblázat: A reakcióelegyből izolált triazolopiridíniumsók (**93**) és szubsztituált dién-származékok (**94**) termelési adatai

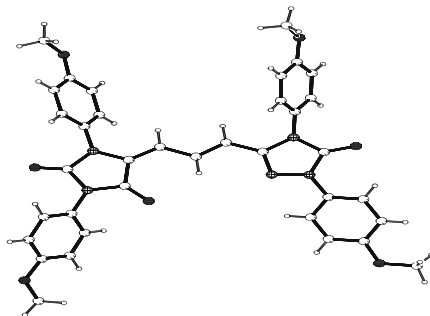
Ebből az összesítésből kitűnik, hogy a reakcióban képződő termékek – triazóliumsó és dién-származék – arányát elsősorban az előző fejezetben tárgyalt (lásd 33. oldal) tényezők befolyásolják.

Az arilpiridínium-*N*-arilimidek (**11**) aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal lejátszódó reakcióinak összehasonlításából látható, hogy elsősorban a sóképződés került előtérbe akkor, amikor a kilépő tiolát anion gyengébb nukleofil karakterrel rendelkezett (3. táblázat **a-f** sorok). Az izocianátok fokozottabb reakciókészségével függ össze az a megfigyelés is, hogy a folyamat gyorsabban játszódott le, mint az izotiocianátok esetében.

A **11f** ikerionos származék és *p*-metoxi-fenil-izocianát reakciójakor egy további érdekes megfigyelést tettünk: a reakcióelegy analízise során arra lettünk figyelmesek, hogy a triazoliumsós (**93e**) mellett egy másik UV lámpa alatt erősen fluoreszkáló sárga színű kristályos vegyület is keletkezett, amelyet oszlopkromatográfiával izoláltunk.

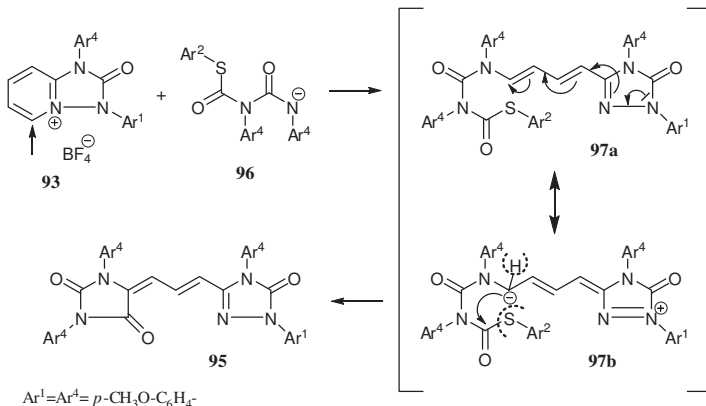


E vegyület (**95**) szerkezetfelfedése jelentős fejtörést okozott, mivel az NMR spektrumában négy metoxi-csoportra utaló jelet azonosítottunk. A szerkezetmeghatározás végül röntgendiffrakcióval történt, melyet a 7. ábrán feltüntetett ORTEP diagram szemléltet. Ez arra a váratlan eredményre vezetett, hogy egy olyan dién-származék keletkezett, amely a triazolgyűrűhöz kapcsolódó diénlánc végén egy öttagú gyűrűt tartalmaz, aminek képződése két izocianát összekapcsolódásával vezethető le.



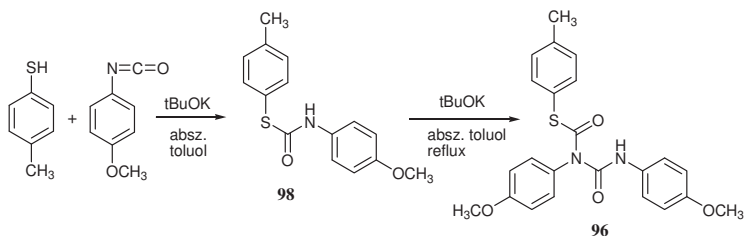
7. ábra: **95** vegyület ORTEP diagramja

E váratlan termék (**95**) keletkezésének értelmezésekor feltételeztük (8. ábra), hogy a **93** só gyűrűfelnyílása játszódik le egy arra alkalmas nukleofil reagenssel. Lehetségesnek tűnt, hogy két molekula izocianát reagensből és a tiolát anionból a **96** anion keletkezik és ez a species nukleofil támadást indít a triazóliumsó (**93**) nyíllal megjelölt pozíciójában, amely a **97a** intermediert eredményezi. Ennek az intermediernak egy másik rezonáns határszerkezete a **97b** ikerionos forma, melyből először egy proton hasad le, majd az így keletkező negatív töltésű szénatom megtámadja a közeli karbonil-csoportot. Végül az ariltiocsoport távozásával alakulhat ki **95** dién-származék. Ezt az elképzelésünket megerősítette, hogy a feltételezett nukleofil reagenst (**96**) protonált formában izolálni tudtuk a reakcióelegyből.



8. ábra: **95** dién-származék keletkezésének lehetséges mechanizmusa

Ezt a mechanizmus-lehetőséget szerettünk volna további kísérletekkel is alátámasztani. Azt terveztük, hogy külön kísérletben előállítjuk a nukleofil reagenst szolgáltató vegyületet (**96**), majd aniont képezve belőle, megpróbáljuk a triazóliumsóval (**93**) reagáltatni. Ulrich és munkatársainak közleménye<sup>40</sup> alapján előállítottuk **96** protonált formáját. Az első lépésben *p*-tiokrezolt reagáltattunk *p*-metoxi-fenil-izocianáttal absz. toluolban kálium-terc-butilát jelenlétében, majd a kapott terméket (**98**) absz. toluolban kálium-terc-butilát jelenlétében hevítve a kívánt karbamid-származékot (**96**) kaptuk.

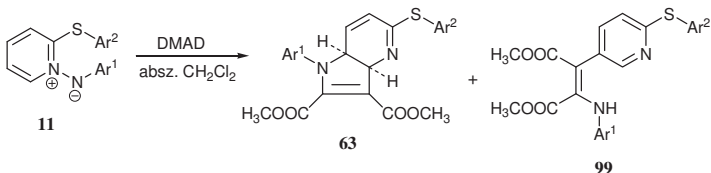


Miután sikeresen előállítottuk **96** vegyületet, különböző bázisok ( $K_2CO_3$ , *t*BuOK) és oldószerek (absz.  $CH_3CN$ , absz.  $CH_2Cl_2$ ) alkalmazásával megpróbáltuk az anionos formát képezni és ezt reagáltatni a triazóliumsóval (**93**). Próbálkozásaink azonban nem jártak sikerrel, a **95** vegyületet nem sikerült izolálnunk. E sikertelenség egyik valószínű oka, hogy nem tudtunk olyan reakciókörülményt létrehozni, mint amilyen az eredeti reakcióban alakult ki.

### 3.3. Ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel

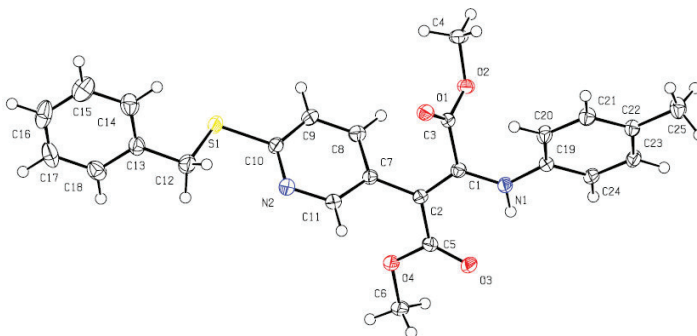
Az irodalmi részben már szó volt az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11**) acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel lejátszódó 1,3-dipoláris cikloaddíciójáról, amely kutatócsoportunk közelmúltban közölt eredményei alapján került bemutatásra (vö. 8-9. oldal). A korábban elvégzett kísérletek során csak egyetlen ikerionos kiindulási vegyület ( $\text{Ar}^1=\text{Ar}^2=p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ) esetében számoltak be erről az eredményről, és ezt is csak kis mennyiségben (27%) izolálták, valamint nem vizsgálták esetleges melléktermékek jelenlétét. Azt terveztük, hogy a rendelkezésünkre álló ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**11a-i**) acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel (DMAD) lejátszódó reakcióját alaposabban megvizsgáljuk, és az átalakulást több származékkal is végrehajtjuk.

Több különböző esetenél egyöntetűen azt találtuk, hogy a reakcióelegyből a pirrolo-piridin származékok (**63**) mellett egy másik termék (**99**) is izolálható oszlopkromatográfiával. E vegyület (**99**) szerkezetvizsgálata során megállapítottuk, hogy egy alapvetően más típusú molekula keletkezett, mint a korábban már azonosított kétgyűrűs pirrolo-piridin származék (**63**). Az NMR-spektrumában megjelenő proton jelek alapján 1,5-diszubsztituált piridin részt azonosítottunk és kimutattuk, hogy a molekula az  $\text{S-Ar}^2$  szubsztituenst is tartalmazta.<sup>41</sup> (Függelék 2.)



	Termelés	Termelés
(11)	(63)	(99)
a	27%	15%
b	21%	18%
d	17%	36%
e	26%	20%
g	-	24%
h	-	24%

A szerkezet-meghatározásban végül a röntgendiffrakcióval elvégzett egykristály-analízis is segített, a **99** vegyület ORTEP diagramját a 9. ábra szemlélteti.

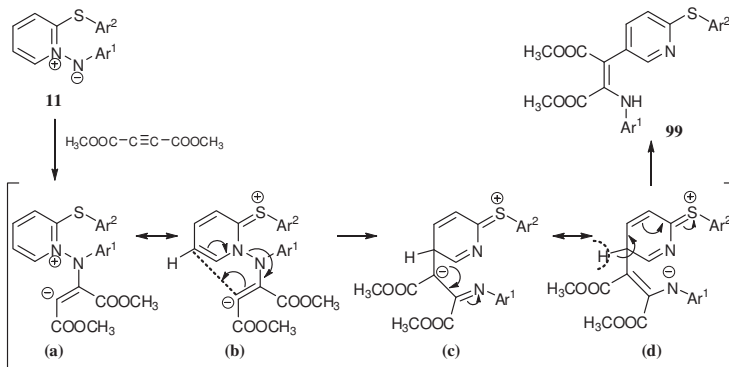


9. ábra: **99** vegyület ORTEP diagramja

Ez a diagram valóban azt mutatja, hogy a piridin 2-es helyzetében S-Ar<sup>2</sup> csoport helyezkedik el, míg az 5-ös helyzetben az acetiléndikarbonsav-dimetilészterből eredő énamin szubsztituens található. Ha összehasonlítjuk a **63** és **99** vegyületek szerkezetét, akkor láthatjuk, hogy bennük a szén- és nitrogénatomok sorrendje lényegesen eltérő, ezért arra a következtetésre jutottunk, hogy valószínűleg a két vegyület különböző reakcióúton jön létre. Az irodalmi részben részletesen tárgyaltuk a **63** pirrolo-piridin-származék keletkezésének mechanizmusát, és leírtuk azt, hogy az 1,3-dipoláris cikloaddíció követően [1,5]-szigmatróp átrendeződés lejátszódása vezet ehhez a vegyülethez (**63**) (lásd **3.1.** fejezet).

Ezt alapul véve a reakcióelegyből izolált termék (**99**) képződésére a következő mechanizmust javasoljuk (10. ábra): első lépésben egy Michael-addíció játszódik le az arilpiropiridinium-*N*-arilimid (**11**) és az acetiléndikarbonsav-dimetilészter között, amely az (**a**) adduktot eredményezi. A kénatom részvételével ez az addukt a (**b**) határszerkezettel is jellemezhető, melyben a két kettőskötés olyan helyzetbe kerülhet, hogy diaza-Cope-

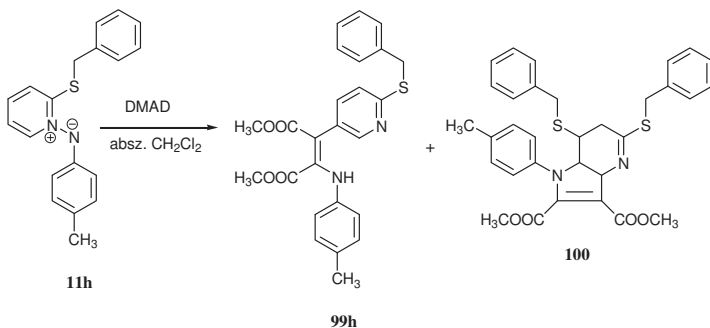
átrendeződésre van lehetőség. Így a nyilakkal jelölt elektronelmozdulások következtében a C-C kötés létrejön és az N-N kötés szakadása a (c) intermediert eredményezi, amelynek egy másik mezomer határszerkezetében (d) a pozitív töltés a kénatomon, a negatív töltés pedig a nitrogénatomon helyezkedik el. A végtermék (99) egy átprotonálódással alakul ki, azaz egy proton lehasadásakor a nyilakkal jelölt elektronelmozdulással a piridingyűrű rearomatizálódik, és a protonot a negatív töltésű nitrogénatom veszi fel. Ezzel az átrendeződéssel tudjuk értelmezni az énamin szerkezeti rész kialakulását.<sup>8</sup>



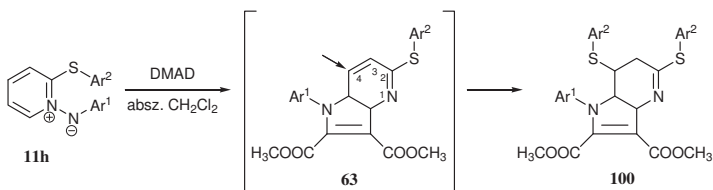
10. ábra: **99** vegyület keletkezésének lehetséges mechanizmusa

Abban az esetben amikor a **11h** ikerionból indultunk ki, akkor az énamin (**99**) mellett egy másik vegyület (**100**) is izoláltunk kis mennyiségben oszlopkromatográfiával. A termék NMR-spektruma azt mutatta, hogy a molekula két benzilmerkaptán egységet és pirrolopiridín gyűrűvázat tartalmaz. Ezeket a tényeket a tömegspektrometriai adatok is alátámasztották.



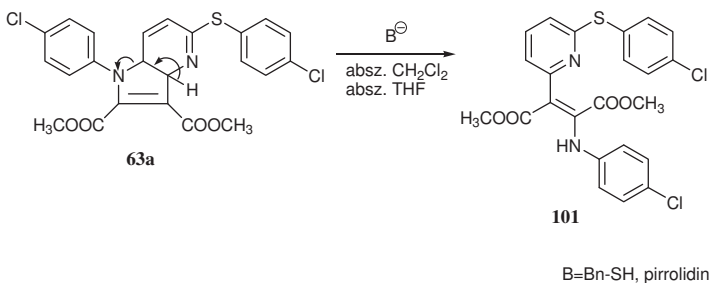


Ennek az újabb váratlan vegyületnek (**100**) a keletkezése úgy értelmezhető, hogy a reakcióban képződő pirrolo-piridint (**63**) a reakcióelegyben lévő benzilmerkaptid anion a nyíllal jelölt pozícióban megtámadja, majd egy proton felvételével keletkezik a termék (**100**). Formálisan tehát a piridin rész C3-C4 kettőskötésére egy benzilmerkaptán addíciónálódott.

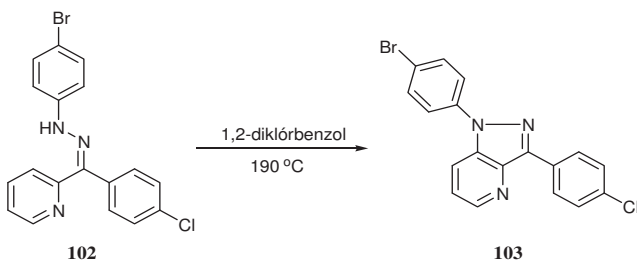


Ezt az elképzelést független kísérletekkel is szeretnénk volna alátámasztani, amelyeket a következőképpen valósítottuk meg: először egy külön reakcióból izolált **63a** vegyületet reagáltattuk benzilmerkaptid anionnal keverék oldószerben (absz. tetrahydrofuran és absz. diklórmetán). A reakció során azonban nem az adduktot (**100**) kaptuk, hanem a pirrologyűrű felnyílása következett be, amely egy újabb énamin (**101**) keletkezését eredményezte. Ebben az esetben tehát az arilcsoport inkább bázisként viselkedett, mintsem nukleofilként. Ezt az átalakítást elvégeztük pirrolidinnel is, és ugyanazt a terméket (**101**) kaptuk mint abban az esetben amikor benzilmerkaptid anionnal hajtottuk végre a reakciót. E termék (**101**) úgy keletkezhet, hogy a bázis lehasítja a C6-os pozícióban levő

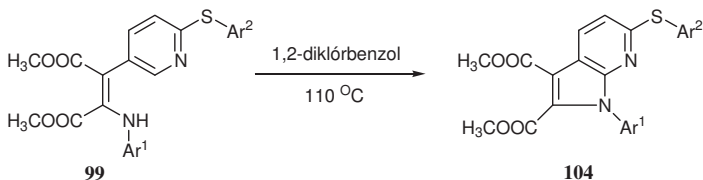
hidrogénatomot proton formájában, és egy gyűrű-lánc tautomeria<sup>42</sup> eredményeként jön létre a végtermék (**101**). Érdekes megjegyezni, hogy az így nyert vegyület (**101**) hasonló szerkezetű, mint a **99** származék, azaz énamin részt tartalmaz, amely most a piridinyűrű 6-os szénatomjához kapcsolódik, így **101** és **99** vegyületek pozicionális izomerek.



A kutatócsoportunk egy nemrégí eredménye hívta fel a figyelmünket az énaminnal szubsztituált piridinszármazék (**99**) továbbalakítási lehetőségeire. Munkatársaink korábban azt tapasztalták, hogy ha triaril-hidrazont (**102**) 1,2-diklórbenzolban refluxáltatnak, periciklusos reakció játszódik le, melynek eredményeként pirazoloazin (**103**) keletkezik. A periciklusos úton végbemenő reakciómechanizmust elméleti számításokkal is értelmezték.<sup>43</sup>



Felismertük, hogy ez a reakció típus a **99** énamin vegyülettel is végbemehet, hiszen e származék is tartalmaz egy olyan szerkezeti egységet, mint az előbb említett hidrazonok (**102**). A különbség csak annyi, hogy a triaril-hidrazonban (**102**) lévő egyik nitrogénatom helyett az énamin (**99**) esetében szénatom helyezkedik el. Így elvileg három elektronpár részvételével szintén lejátszódhat az [1,5]-elektrociklizáció. Várakozásunknak megfelelően az énaminokból (**99c,d,g**) melegítés hatására (110 °C, 1,2-diklórbenzol) pirrolo-piridinek, azaz 7-azaindokolok (**104a-c**) keletkeztek, melyet oszlopkromatográfiával, közepes termeléssel izoláltunk.



	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>		Termelés
<b>99a</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>104a</b>	60%
<b>99d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>104b</b>	46%
<b>99g</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	<b>104c</b>	50%

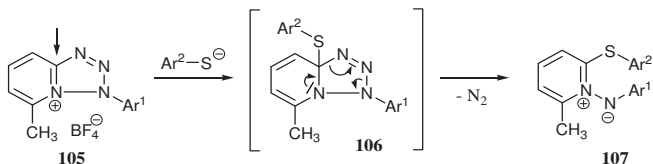
Ez a gyűrűzáródás minden esetben regioselektíven játszódott le, és az oldallánc nitrogénatomja a piridingyűrű 6-os szénatomjához kapcsolódott. Az irodalomban több reakciót találtunk ezen gyűrűrendszerek előállítására<sup>44,45,46</sup>, de olyan szintézist nem, amely énaminokból kiindulva valósítja meg ezeket a gyűrűrendszereket. Szintén újdonságot jelent, hogy a gyűrűváznak ilyen szubsztituenseket tartalmazó származékai nem ismertek.

### 3.4. Metilcsoport részvételével lejátszódó átrendeződések

Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek előző fejezetben tárgyalt átalakulásai, illetve korábbi kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a pirdingyűrű 6-os pozíciója kitétetett szerepet játszik az 1,3-dipoláris cikloaddíciós folyamatokban. Sok esetben – pl. *N*-fenil-maleinimiddel, acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel, fumaronitrillel – tapasztaltuk, hogy a reakció e szénatom és az exo-nitrogénatom között megy végbe. Ezek az eredmények arra ösztönöztek bennünket, hogy olyan ariltiopiridinium-*N*-arilimideket szintetizáljunk és vizsgáljuk a reakciókészségét, amelyek ebben a pozícióban (6-os szénatom) egy szubsztituenst, pl. metilcsoportot tartalmaznak. E vegyületek szintézisére és reakciókészségükre vonatkozó kísérleti megfigyelések leírására az alábbiakban kerül sor.

#### 3.4.1. Pirdingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek szintézise

A pirdingyűrű 6-os szénatomján metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**107**) előállításakor azt (az 5-metil-tetrazolopiridiniumsóból (**105**) kiindulól) a reakcióutat kívántuk megvalósítani, amelyet korábban a **3.1.** fejezetben részletesen tárgyaltunk. Ezt az eljárást követve 5-metil-tetrazolopiridiniumsókát (**105**) szintetizáltunk, amelyeket tiolátokkal reagáltatva különbözően szubsztituált ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**107**) keletkeztek. Sajnos csak négy ilyen származékot (**107a-d**) sikerült izolálnunk kristályos formában, jó termeléssel. A többi esetben is képződött ugyan a **107** ikerionos vegyület, de ezeket nem tudtuk kristályos formában kinyerni a reakcióelegyből.



	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Termelés ( <b>107</b> )
<b>107a</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	97%
<b>107b</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	94%
<b>107c</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	79%
<b>107d</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	82%

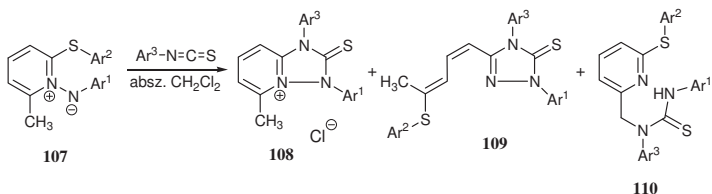
### **3.4.2. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója dipolarofilekkel**

Váratlan módon a piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**107**) reakciókészségének vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy a kettős- illetve hármaskötést tartalmazó dipolarofilekkel (pl. *N*-fenil-maleinimiddel, fumaronitrillel, acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel) nem képződtek egységes termékek, azaz nem játszódott le a korábbiakban bemutatott 1,3-dipoláris cikloaddícióval analóg reakció.

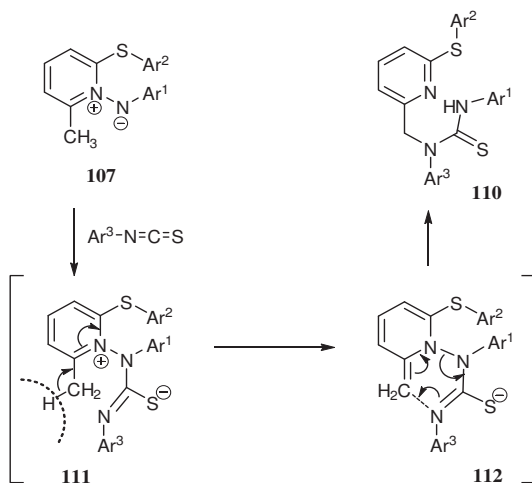
Mindezek tükrében még érdekesebbnek tűnt a kumulált kettőskötést tartalmazó reagensekkel (aril-izotiocianáttal és -izocianáttal, valamint difenilketénnel) lejátszódó átalakítások vizsgálata.

#### **3.4.2.1. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója aril-izotiocianátokkal**

Az újonnan szintetizált, piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimideket (**107a-d**) a korábban alkalmazott reakciókörülmények között reagáltattuk a háromféle aril-izotiocianáttal (fenil-izotiocianát, benzil-izotiocianát, *p*-nitro-fenil-izotiocianát) és főtermékként vagy triazóliumsót (**108**) vagy szubsztituált dién-származékot (**109**) kaptunk, azaz a korábbi fejezetben (lásd **3.2.1.** és **3.2.2.** fejezet) részletesen tárgyalt folyamat játszódott le. Abban az esetben azonban, amikor **107d** ikerionból indultunk ki, a nagyobb mennyiségben képződő triazóliumsó (**108**) mellett a dién-származék helyett egy másik terméket (**110**) izoláltunk oszlopkromatográfiával. E vegyület (**110**) szerkezetvizsgálata kimutatta, hogy ez a termék egy alapvetően más átalakulásban keletkezett, és nem az 1,3-dipoláris cikloaddícióval képződő triazóliumsóból származtatható le. Az NMR-spektrumában a metilcsoport helyett egy metilén-csoport jele jelent meg, valamint az is látható volt a spektrumból, hogy az S-Ar<sup>2</sup> csoport is benne van a molekulában és aromás piridingyűrűt tartalmaz. Mindezek alapján az feltételezhető, hogy egy olyan folyamat játszódott le, amelyben a metilcsoport is részt vett.<sup>47</sup>



E termék (**110**) keletkezésére a következő reakciómechanizmust javasoljuk (11. ábra): első lépésben Michael-addíció játszódik le, a **107** ikerionos vegyület negatív töltésű nitrogénatomja az izotiocianát N=C kettőskötésére támad és egy szintén ikerionos szerkezetű intermedier (**111**) keletkezik. A következő lépésben **111** intermedier metilcsoportjának egyik hidrogénjét a reakcióelegyben jelenlevő tiofenolát anion proton formájában lehasítja, és a nyíllal jelölt elektronelmozdulások hatására exometilén csoportot tartalmazó második intermedier (**112**) jön létre. Ez a molekula most már jól láthatóan olyan szerkezeti résszel (hatatos lánc egy-egy terminális kettőskötéssel) rendelkezik, amely diaza-Cope-átrendeződésben vehet részt, azaz a C-N kötés kialakulásával és az N-N kötés szakadásával a végterméket (**110**) eredményezi.



11. ábra: **110** vegyület keletkezésének lehetséges mechanizmusa

A különbözően szubsztituált, piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**107**) összes származékával elvégeztük a reakciót aril-izotiocianátokkal, az izolált termékekre vonatkozó adatokat a 4. táblázat foglalja össze.

	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Termelés ( <b>108</b> )	Termelés ( <b>109</b> )	Termelés ( <b>110</b> )
<b>a</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	23%	-	10%
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	-	-	4%
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	13%	-	-
<b>d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	42%	-
<b>e</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Bn	-	24%	-
<b>f</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	70%	-
<b>g</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	33%	-
<b>h</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Bn	-	15%	-
<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	14%	-
<b>j</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	53%	-
<b>k</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Bn	-	8%	-
<b>l</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	48%	-

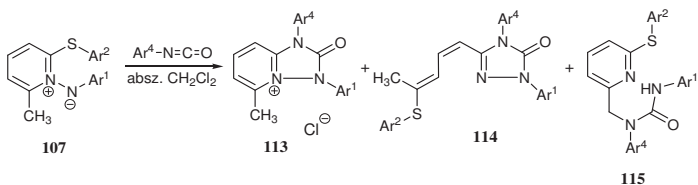
4. táblázat: A reakcióelegyből izolált triazóliumsók (**108**), szubsztituált dién-származékok (**109**) és piridinil-származékok (**110**) termelési adatai

Az izolált termékek összetétele és termelési adatai alapján általánosságban megállapíthatjuk, hogy ebben az esetben (amikor metilcsoport található az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek piridingyűrűjén) összeségében rosszabb hozammal játszódtak le a reakciók, mint abban az esetben, amikor az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek piridingyűrűje nem tartalmazott metilcsoportot. (vö. **3.2.1.** fejezet 2. táblázat).

A 4. táblázatban felsorolt reakciók esetében is azok a tényezők érvényesülnek, amelyeket a 2. táblázat elemzésekor soroltunk fel, azaz a triazóliumsó (**108**) és a szubsztituált dién-származék (**109**) keletkezését a só oldhatósága, a só nukleofilekkel szembeni reaktivitása és a reakcióban keletkező tiolat nukleofil karaktere befolyásolja. Érdekessége ennek a reakciósorozatnak, hogy egy másik termék (**110**) keletkezésére is ráirányította a figyelmünket.

### 3.4.2.2. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója aril-izocianátokkal

Mindezek után nagy várakozással és érdeklődéssel tekintettünk az aril-izocianát reagensekkel végbemenő átalakulásokra. A piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (**107**) és aril-izocianátok – fenil- és *p*-metoxi-fenil-izocianát – reakciójában ebben az esetben is több termék keletkezett: triázóliumsót (**113**), szubsztituált dién-származékot (**114**) és piridinil-származékot (**115**) izoláltunk.<sup>48</sup>



Az izolált termékekre vonatkozó adatokat az 5. táblázat foglalja össze.

	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>4</sup>	Termelés ( <b>113</b> )	Termelés ( <b>114</b> )	Termelés ( <b>115</b> )
<b>a</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	-*	-	8%
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	39%	-	7%
<b>c</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	41%	-
<b>d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	62%	-
<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	37%	13%	-
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-*	-	25%
<b>g</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	-	13%	-
<b>h</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	7%	-	9%

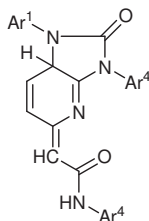
\*eltérő viselkedést tapasztaltunk

5. táblázat: A reakcióelegyből izolált triázóliumsók (**113**), szubsztituált dién-származékok (**114**) és piridinil-származékok (**115**) termelési adatai

Az izolált termékek hozamainak összehasonlításából kitűnik, hogy izocianátokkal több esetben és nagyobb százalékban keletkezett a diaza-Cope-átrendeződéssel képződő piridinil-származék (**115**), mint az előző fejezetben tárgyalt izotiocianátok esetén (**3.4.2.1.** fejezet, 4. táblázat). Ezen túlmenően két reakció esetében – az 5. táblázat **a** és **f** sora –



további érdekes viselkedést tapasztaltunk (5. táblázatban \*-gal jelölve). Eltérően a korábbiaktól, a reakcióelegyből ezeknél az eseteknél most nem fehér csapadék vált ki, mint **113** típusú triazóliumsó képződésekor, hanem sárga kristályok keletkeztek. Az alapos, főként NMR-es és tömegspektroszkópai vizsgálatok arra utaltak, hogy egy részlegesen telített imidazo[2,3-*b*]piridin-származék (**116**) képződött. A szerkezetet a következő spektroszkópai adatok támasztották alá: két izocianát egység jelenlétét igazolták, melyek közül az egyik az exo-metiléncsoporthoz kapcsolódik, a másik pedig az imidazol gyűrűben található. Érdekes módon az ariltiopiridinium-*N*-arilimidben (**107**) lévő *N*-Ar<sup>1</sup>-csoport, ami a **107** ikerionban a piridin nitrogénatomjához kapcsolódott, ebben a vegyületben (**116**) a piridin nitrogénatomjához viszonyítva β pozícióban helyezkedik el. Ez utóbbi szerkezeti érdekesség mindenképpen azt jelezte, hogy valamilyen átrendeződési reakciónak kell végbemennie.

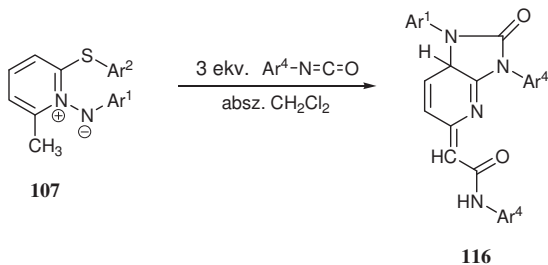


**116**

	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>4</sup>	Termelés ( <b>116</b> )
<b>a</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	11%
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	22%

Ezt a dihidro-imidazo[4,5-*b*]piridin-2-on gyűrűvázat tartalmazó vegyületet (**116**) az eredeti reakciókörülmények között (2 ekvivalens aril-izocianát) csak kis mennyiségben (11% és 22%) kaptuk meg. Arra gondoltunk – miután ismertté vált a **116** szerkezete vagyis a két izocianát rész beépülése a molekulába – hogy ha a reagenst nagyobb mennyiségben (3 ekvivalens) alkalmazzuk, akkor a termelés növelhető. A reakció megvalósítása során azt

tapasztaltuk, hogy az átalakulás pillanatszerűen játszódik le, és a reakcióelegyből sárga kristályok válnak ki, amelyet szűrőssel izoláltunk. Spektroszkópiái módszerekkel azonosítva azt kaptuk, hogy a most kapott imidazo-piridin származékok (**116**) azonosak azokkal a származékokkal, amit a korábbi két esetben izoláltunk. Ezt a reakciót nemcsak a korábban tapasztalt két esetben (**a** és **f**) ismételtük meg, hanem több ilyen reakciót is megvalósítottunk.

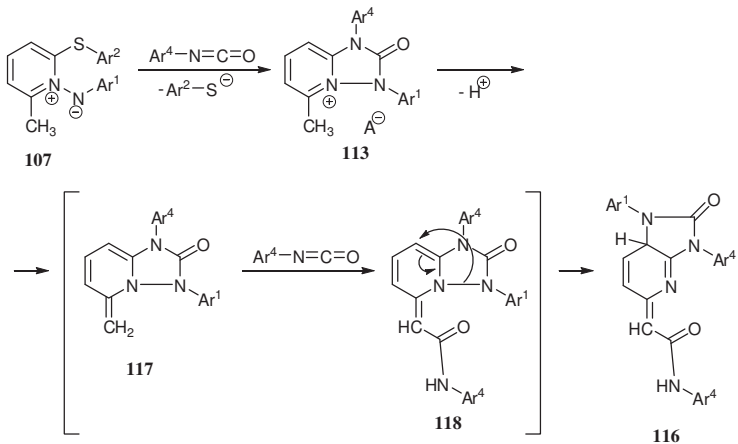


	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>4</sup>	Termelés ( <b>116</b> )
<b>a</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph	59%
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	57%
<b>c</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	57%
<b>d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	45%
<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	Ph	60%
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Bn	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	67%

6. táblázat: A reakcióelegyből izolált imidazo-piridin származékok (**116**) termelési adatai

Ezen átalakulásra vonatkozó hozamokat és a vegyületek szubsztituenseit a 6. táblázat tartalmazza. A termelési adatokból jól látható, hogy most már sokkal jobb termeléssel voltak izolálhatóak ezek a vegyületek (**116**).

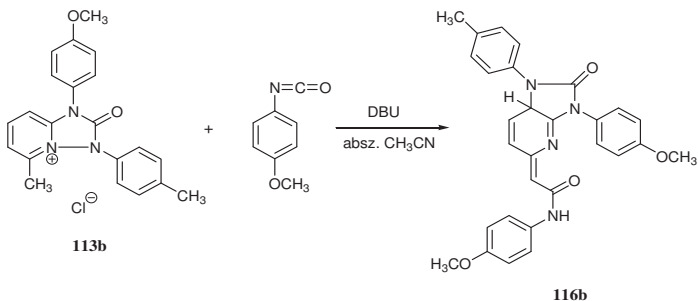
E termék (**116**) képződésének mechanizmusára a következőt javasoljuk (12. ábra): első lépésben azt feltételezzük, hogy az ariltiopiridinium-*N*-arilimid (**107**) és az aril-izocianát között – a már korábban részletesen tárgyalt – 1,3-dipoláris cikloaddíció játszódik le és triazolopiridiniumsó (**113**) keletkezik. A következő lépésben a reakcióelegyben jelenlévő tienofenolát anion mint bázis deprotonálja a metilcsoportot és egy semleges intermedier (**117**) jön létre, amely egy *exo*-metilén csoportot tartalmaz. Ebben az intermedierben (**117**) az *exo*-metilén csoport szénatomja, amely a hozzá képest  $\beta$ -helyzetben levő nitrogénatom miatt parciális negatív töltéssel rendelkezik, egy másik izocianát molekulát támad meg, ami **118** intermediert eredményez. Ebből egy átrendeződéssel, valószínűleg egy [1,5]-szigmatróp vándorlással jön létre a végtermék: vagyis a nitrogén-nitrogén kötés hasad és a piridinyűrű nitrogénatomjához képest  $\beta$  pozícióban lévő szénatomon egy új szén-nitrogén kötés alakul ki.



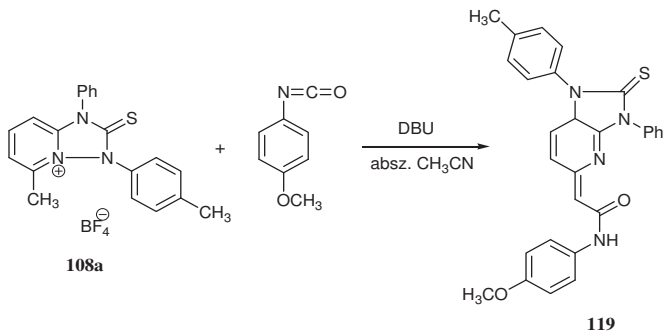
12. ábra: **116** vegyület keletkezésének lehetséges mechanizmusa

Mivel ebben a mechanizmusban azt feltételezzük, hogy ez az átalakulás a triazóliumsó (**113**) köztiterméken keresztül megy végbe, azt gondoltuk, hogy az izolált triazóliumsóból (**113**) kiindulva bázis jelenlétében is keletkezhetne a **117** semleges intermedier, majd ezt követően létrejöhet a végtermék (**116**). Ily módon független kísérlettel is alátámaszthatnánk ezt a reakciómechanizmus elképzelést.

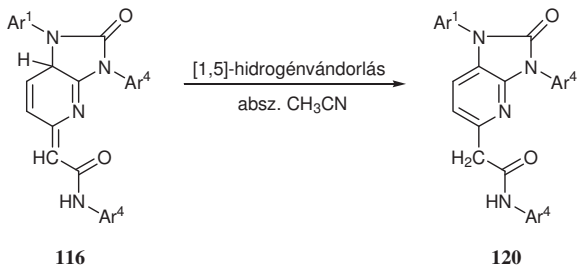
E célból a következő kísérleteket végeztük el. Először egy olyan triazóliumsóból (**113b**) indultunk ki, amely a **107d** ikerion és *p*-metoxi-fenil-izocianát reakciójából izoláltunk. Bázisként DBU-t választottunk, oldószerként absz. acetonitril, izocianátként *p*-metoxi-fenil-izocianátot. A reakció szinte pillanatszerűen játszódott le. A szintelen oldatból sárga kristályok váltak ki, melynek szerkezetvizsgálata kimutatta, hogy ugyanaz a termék (**116b**) keletkezett, mint korábban ráadásul kitűnő termeléssel (90%).



Ezután egy olyan triazóliumsót (**108a**) választottunk, amely a triazolgyűrűben kénatomot tartalmaz. Azt tapasztaltuk, hogy az előbbi kísérletben alkalmazott reakciókörülmények között itt is végbemeget az átalakulás és sárga kristályos vegyületet (**119**) izoláltunk jó termeléssel (60%). Így egy olyan új származékhoz jutottunk, ami az imidazolgyűrűhöz kapcsolódva nem oxigén-, hanem kénatomot tartalmaz. A két kísérleti eredmény jó összhangban van a javasolt reakciómechanizmussal, azaz alátámasztja azt, hogy az átrendeződés a só képződésén keresztül játszódik le.



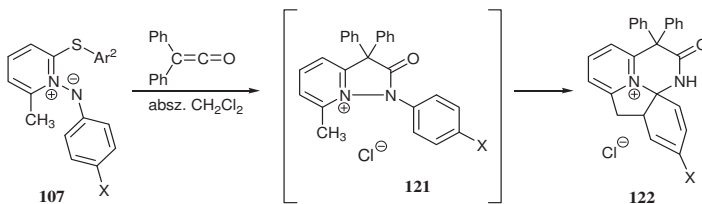
Az NMR spektroszkópiával végzett mérések során arra lettünk figyelmesek, hogy a dihidro-imidazo-piridin származékok (**116**) spontán átalakulnak, és lassan egy másik vegyület jelcsoportja jelenik meg a spektrumban. Ezt az átalakulást preparatív méretben is megfigyeltük, ugyanis a **116** vegyület absz. acetonitriles oldatának intenzív sárga színe az állás közben eltűnt. Az oldatból izolált fehér kristály szerkezetvizsgálata egyértelműen igazolta, hogy egy másik vegyület (**120**) keletkezett. Ez a molekula metilén csoportot és aromás piridingyűrűt tartalmazott, azaz 2-oxo-imidazo[4,5-*b*]piridin képződött. Ez az átalakulás [1,5]-hidrogénvándorlással értelmezhető.



### 3.4.2.3. Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidek reakciója difenilketénnel

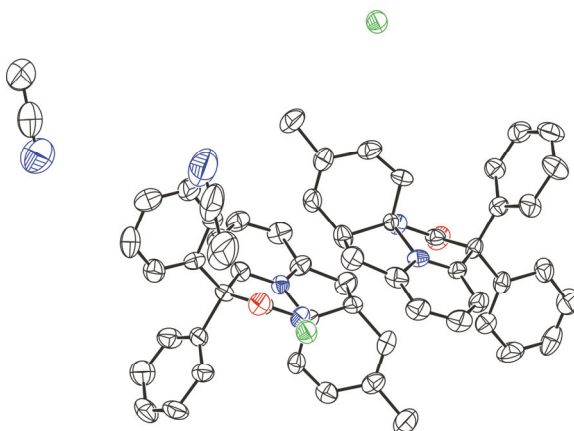
Vizsgálatainkat más kumulált kettőskötést tartalmazó vegyületekkel végzett átalakításokra is ki szeretnénk volna terjeszteni, ezért olyan reagenst kerestünk, amely az  $-N=C=X$  kötésrendszerétől eltérő. Választásunk a difenilketénre esett, mégpedig azért, mert a ketén ( $-C=C=O$ )  $C=C$  kettőskötése szintén részt vehet 1,3-dipoláris cikloaddícióban.<sup>49,50,51</sup> Az ariltiopiridinium-*N*-arilimideket (**11**) difenilketénnel reagáltatva azonban nem képződött egységes termék. Értékelhető eredményt csak a piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidekkel (**107**) kaptunk.

A reakciót szobahőmérsékleten absz. diklórometánban hajtottuk végre. Azt tapasztaltuk, hogy az aril-izocianátokhoz hasonlóan a reakcióelegyből itt is fehér kristályok váltak ki, amelyeket szűréssel, kis mennyiségben (kb. 20%) izoláltunk. Arra gondoltunk, hogy ebben az esetben is 1,3-dipoláris cikloaddíció játszódott le a **107** ikerionos vegyület és a difenilketén között, és hasonlóan a korábban tárgyalt esetekhez itt is **121** pirazolo-piridiniumsós keletkezett. Az izolált termék (**122**) szerkezete azonban lényegesen eltért ettől. Az NMR-spektrumból egyértelműen kitudt, hogy a molekula nem metilcsoportot, hanem metilencsoportot tartalmaz, illetve az is látható volt, hogy a *p*-szubsztituált fenilgyűrűhöz tartozó szignálok nincsenek a spektrumban, hanem helyette kis eltolódási tartományban jelentek meg jelek.



	X	$\text{Ar}^2$	Termelés ( <b>122</b> )
<b>a</b>	$\text{CH}_3$	$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	21%
<b>b</b>	Cl	Bn	20%
<b>c</b>	$\text{CH}_3$	Bn	21%

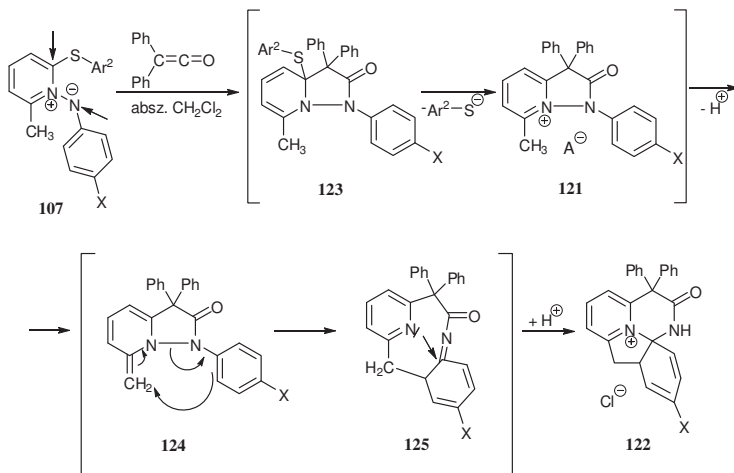
Már az NMR-spektrum alapján is a **122** szerkezetet valószínűsítettük, amit a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat is megerősített, azaz egy négygyűrűs vegyület keletkezett. A 13. ábrán feltüntetett ORTEP diagram két molekulát ábrázol, amelyek a kristályrácsban is így helyezkednek el. Az egyik kristályban zárványként acetonitril található, ami a kristálynövesztés oldószeréből származik, anionként pedig bromidion szerepel. E szerkezet alapján most már egyértelműen értelmezni tudtuk az NMR-spektrumban lévő jeleket.



13. ábra: **122** vegyület ORTEP diagramja

E vegyület (**122**) keletkezésére a következő mechanizmust javasoljuk (14. ábra): első lépésben 1,3-dipoláris cikloadíció játszódik le az **107** ikerionos vegyület nyíllal megjelölt pozíciói és a difenilketén szén-szén kettőskötése között és egy semleges intermedier (**123**) keletkezik, amelyből tiofenolát anion kilépésével jön létre a pirazzollal kondenzált piridíniumsó (**121**). A következő lépésben a reakcióelegyben jelenlevő tiofenolát anion a **121** só metilcsoportjáról leszakít egy protont, ami egy exo kettőskötéses metilén csoportot tartalmazó **124** semleges intermediert eredményez. Most már ez a kettőskötés és az aromás

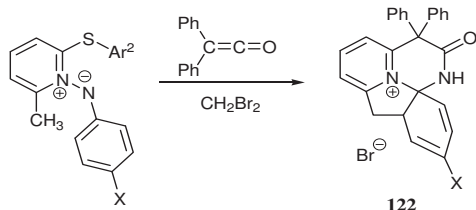
gyűrűben jelenlevő kettőskötés olyan helyzetbe kerülhet, hogy egy Cope-átrendeződés játszódhat le. A nyílal jelölt 3 elektronpárnak az elmozdulásával: szén-szén kötés kialakulásával és nitrogén-nitrogén kötés hasadásával egy másik intermedier (**125**) jöhet létre, ami úgy stabilizálódik, hogy a piridinggyűrű nitrogénatomján lévő magános elektronpár támadást intéz a szén-nitrogén kettőskötés szénatomjára és egy öttagú gyűrű alakul ki. Végül egy proton felvételével stabilizálódik és keletkezik a végtermék (**122**), amelynek anionja kloridion, amely a 3.2.1. fejezetben bemutatott módon ebben az esetben is a diklórmétánból keletkeztetett.



14. ábra: Az azafluorén származék (**122**) keletkezésének lehetséges mechanizmusa

Mivel ezt az azafluorén-származékot (**122**) csak kis mennyiségben, mintegy 20%-os termeléssel sikerült izolálnunk, erőfeszítéseket tettünk a hozam javítása érdekében. A korábban jól bevált módszert alkalmaztuk: arra gondoltunk, hogy a **122** vegyület anionjának cseréje bromidionra várhatóan rosszabbul oldódó terméket eredményez. Ennek megfelelően először egy olyan reakciót végeztünk el, ahol **107a** ikerionos vegyületet metilén-bromidban reagáltattuk difenilketénnel, és ugyanezt a reakciót elvégeztük **107c** vegyületből kiindulva is. Sajnos az oldószcseré nem hozott javulást, és a diklórmétános kísérlethez viszonyítva közel azonos termeléset kaptunk.



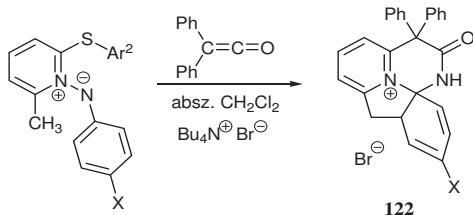


**107a** X=CH<sub>3</sub>, Ar<sup>2</sup>=*p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>

**107c** X=CH<sub>3</sub>, Ar<sup>2</sup>=Bn

	X	Ar <sup>2</sup>	Termelés (122)
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	20%
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	Bn	11%

Megkíséreltük azt is, hogy **107a**, valamint **107c** vegyületet diklórmetánban oly módon reagáltatjuk difenilketénnel, hogy az oldatba tetrabutil-ammónium-bromidot is teszünk. Ezekben az esetekben a termelések kismértékű javulását figyelhetjük meg.



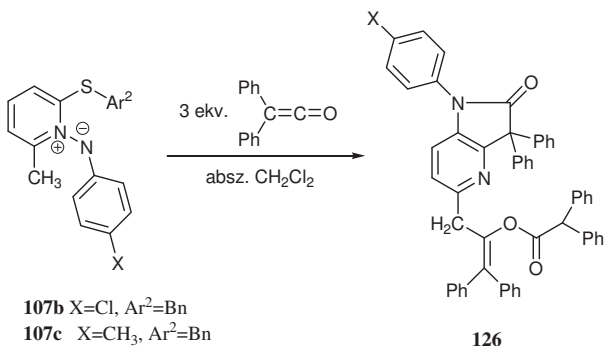
**107a** X=CH<sub>3</sub>, Ar<sup>2</sup>=*p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>

**107c** X=CH<sub>3</sub>, Ar<sup>2</sup>=Bn

	X	Ar <sup>2</sup>	Termelés (122)
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	30%
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	Bn	27%

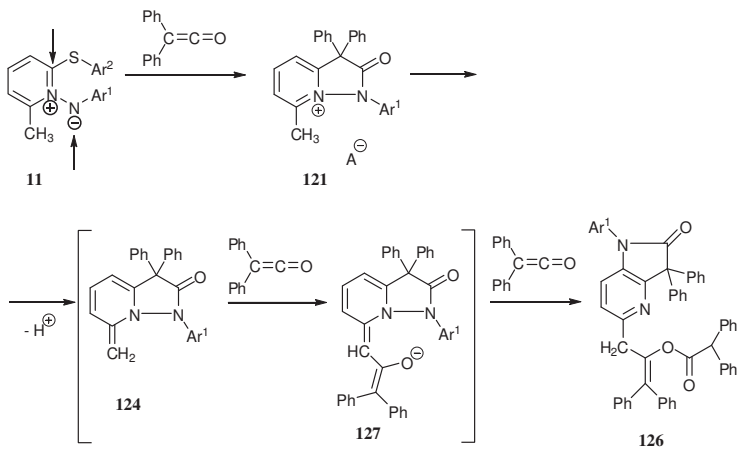
Az észlelt rossz hozamoknak feltehetően a fő oka az, hogy a tiofenolát reakcióba lép a difenilketénnel, és ez által csökkenti annak mennyiségét a reakcióelegyen. Ezért úgy

döntöttünk, hogy megnöveljük a difenilketén mennyiségét. Így a következő reakciókat hajtottuk végre: az első kísérletben **107b**, illetve **107c** ikerionos vegyületet reagáltattuk diklórométánban három ekvivalens difenilketénnel, de ezekben az esetekben azonban nem a már korábban izolált sószerű termék (**122**), hanem egy másik vegyületet (**126a,b**) izoláltunk oszlopkromatográfiával kis mennyiségben. E termék (**126**) szerkezetvizsgálata azt mutatta, hogy három difenilketén egységet és pirrolo-piridin gyűrűrendszert tartalmaz.



	X	Ar <sup>2</sup>	Termelés (126)
<b>a</b>	Cl	Bn	13%
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	Bn	15%

Az új vegyület (**126**) képződésére a következő reakciómechanizmust javasoljuk (15. ábra): az előbb bemutatott mechanizmushoz hasonlóan először itt is só (**121**) keletkezését feltételezzük, amelynek metilcsoportjáról a reakcióelegyben jelen lévő tienofolát anion egy protonot hasít le, amelynek eredményeképpen **124** semleges intermedier jön létre.



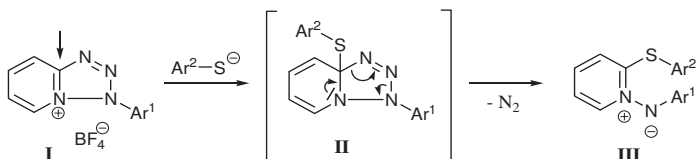
15. ábra: **126** vegyület keletkezésének lehetséges mechanizmusa

A következő lépésben **124** intermedier metilénsoportja egy újabb difenilketénnel reagál, amelynek következtében egy másik intermedier (**127**) keletkezik, amely egy újabb difenilketénnel reagálva, illetve a korábban **116** vegyület keletkezésénél bemutatott átrendeződést követve vezet a **126** vegyülethez.

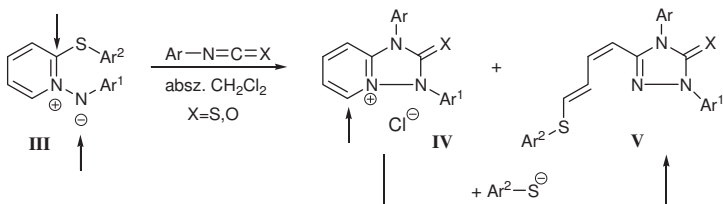
## 4. Összefoglalás

Doktori munkám során ariltpiridinium-*N*-arilimideket szintetizáltunk és vizsgáltuk ezen származékok reakcióit hármaskötésű (acetiléndikarbonsav-dimetilészter) és kumulált kettőskötésű (aril-izotiocianát és -izocianát, valamint difenilketén) reagensekkel. Ezek a kéntartalmú ikerionos vegyületek a nevezett reagensekkel szemben változatos reakciókészséget mutattak. Számos átalakulásnál cikloaddíció és gyűrűtranszformáció ment végbe, míg néhány speciális származék (pl. metilcsoporttal szubsztituált ariltpiridinium-*N*-arilimidek) esetében érdekes átrendeződési reakciókat figyeltünk meg.

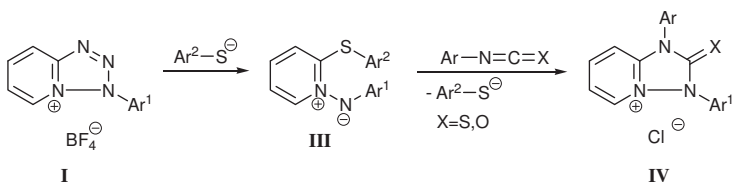
**I.1.** Tetrazolopiridiniumsókat (**I**) különböző szubsztituenst tartalmazó tienofolátokkal reagáltatva egy intermedier (**II**) keletkezik, amelyből nitrogén vesztéssel alakulnak ki az ariltpiridinium-*N*-arilimidek (**III**), amelyeket vörös kristályok formájában izoláltunk jó termeléssel.



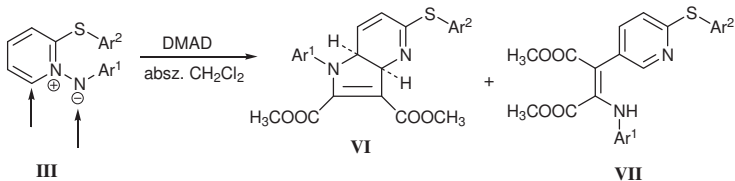
**I.2.** Az ariltpiridinium-*N*-arilimidek (**III**) reakciókészségét aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy 1,3-dipoláris cikloaddíció játszódott le: a **III** ikerionos vegyület arilitio szubsztituenst viselő szénatomja és a parciálisan negatív töltésű exo-nitrogénatom lépett reakcióba a kumulált kettőskötés rendszer C=N kötésével. A reakcióban **IV** triazolopiridinium vázat tartalmazó só mellett szubsztituált dién-származék (**V**) is keletkezett. A dién (**V**) képződése a pozitív töltésű sónak a reakcióban jelenlevő tiolat anionnal lejátszódó gyűrűfelfnyílási reakciójával értelmezhető, amely független kísérlettel is igazolható volt.



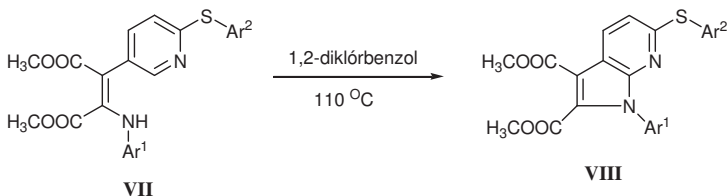
A IV triazoliumsóhoz vezető reakcióutakat összegezve megállapítható, hogy tetrazolo-piridiniumsókból (I) kiindulva tiolátcsoport belépése szükséges az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (III) keletkezéséhez, majd az aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal végzett átalakításoknál a tiolát anion kilépését követően triazolopiridiniumsók (IV) izolálhatók. Erre az átalakulásra egy „egy edény”-es módszert is kifejlesztettünk, ahol már 0,1 ekvivalens tiolát reagens alkalmazásával is végbement a két egymást követő reakciólépés. Végeredményben ebben a folyamatban gyűrűtranszformáció játszódott le: a tetrazolgyűrű triazolgyűrűvé alakult.



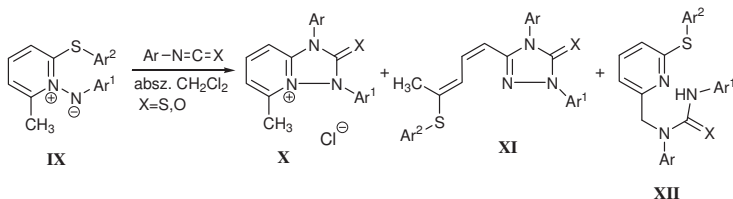
**II.1.** Korábban kutatócsoportunkban már vizsgálták az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek (III) reakcióját acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel (DMAD) és termékként pirrolo-piridin származékokat (VI) izolálták kis mennyiségben, de nem vizsgálták az esetleges melléktermékek jelenlétét. A reakcióelegyet alaposabban analizálva megállapítottuk, hogy a már korábban izolált pirrolo-piridin származék (VI) mellett, egy másik énamin részt tartalmazó vegyület (VII) is képződik, mely oszlopkromatográfiával izolálható. Ez az énamin úgy keletkezhet, hogy először egy Michael-addíció játszódik le az acetiléndikarbonsav-dimetilészter és III ikerionos vegyület között, majd diaza-Cope-átrendeződést követően alakul ki a végtermék (VII).



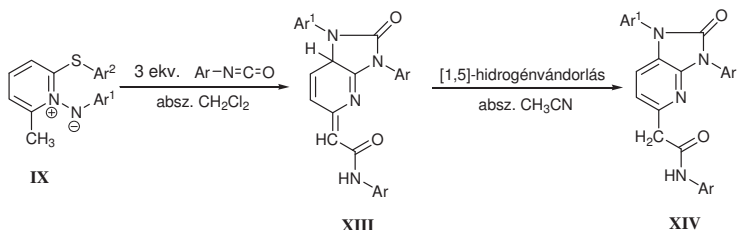
Az énaminnal szubsztituált piridinszármazék (VII) termikus körülmények közötti továbbalakítása (1,2-diklórbenzol, 110 °C) sikeres volt, mert gyűrűzáródás ment végbe, amely pirrolo-piridin gyűrűvázat (VIII) szolgáltatott. A reakció mechanizmusa [1,5]-elektrociklizációval értelmezhető.



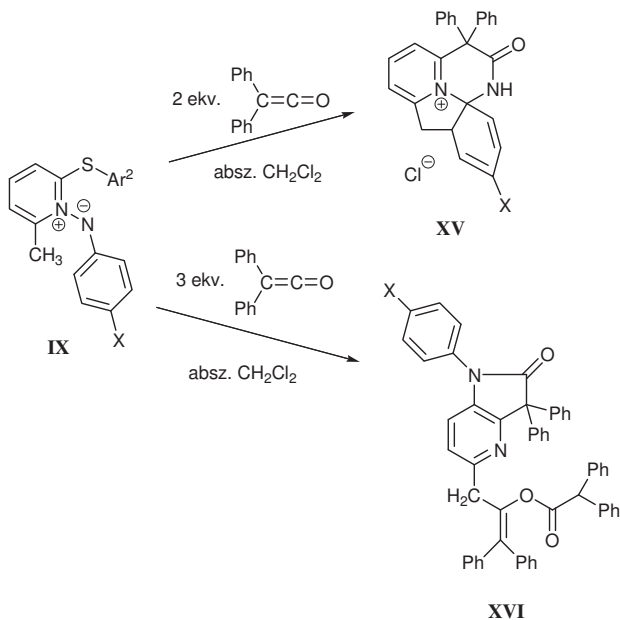
**III.1.** Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidekkel (III) végzett átalakítások azt mutatták, hogy a piridingyűrű 6-os pozíciója kitüntetett szerepet játszik az 1,3-dipoláris cikloadíciós folyamatokban. Ezért olyan ariltiopiridinium-*N*-arilimideket (IX) is szintetizáltunk az I.1. pontban bemutatott eljárást követve, melyek a piridingyűrű 6-os pozíciójában egy metilcsoportot tartalmaznak. E vegyületeket (IX) a korábban alkalmazott reakciókörülmények között reagáltattuk aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal. Termékként a triazóliumsó (X) és a dién-származék (XI) mellett néhány esetben egy piridinil származékot (XII) is izoláltunk, amelynek képződését az ikerionos vegyület (IX) és a reagens Michael-addícióját követő diaza-Cope-átrendeződés magyaráztuk.



Az ariltpiridinium-*N*-arilimid (**IX**) és az aril-izocianát reakciójában néhány esetben váratlan átalakulást figyeltünk meg: **XIII** dihidro-imidazo-piridin származék keletkezett melléktermékként, amely két izocianát egységből származó részt tartalmazott. Ezt az átalakulást úgy értelmeztük, hogy a folyamat köztiterméke a **X** triazóliumsó, amely deprotonálódást követően átrendeződik. Ezt a feltételezést független kísérlettel is alátámasztottuk. A reakciókörülmények megváltoztatásával (3 ekvivalens reagens) e termék (**XIII**) képződése vált főfolyamattá. Megfigyeltük, hogy a sárga színű vegyület (**XIII**) oldata állás közben elszíntelenedik, és imidazo-piridin származék (**XIV**) izolálható. Ennek az átalakulásnak a során a termék (**XIV**) [1,5]-hidrogénvándorlással alakul ki.



**III.2.** Kumulált kettőskötésű reagensként difenilketént (2 ekvivalens) alkalmazva egy négygyűrűs aza-fluorén származék (**XV**) keletkezett. E termék (**XV**) képződésekor az ariltpiridinium-*N*-arilimid (**IX**) metilcsoportja és az *N*-aril csoportjának fenilcsoportja is részt vett az átalakulásban. A folyamatra diaza-Cope-átrendeződéssel végbemenő reakciómechanizmust javasoltunk.



A difenilketén reagens nagyobb feleslegét (3 ekvivalens) alkalmazva azonban nem sószerű termék (**XV**) keletkezett, hanem egy pirrolo-piridin származék (**XVI**). E vegyület (**XVI**) szerkezetileg az aril-izocianátoknál izolált **XIV** imidazo-piridin származékokra emlékeztet, és képződésére is hasonló mechanizmust javasolunk.



## Gyűrűtranszformációk és átrendeződések kéntartalmú ikerionos piridinszármazékok körében

című Ph.D. értekezés összefoglalója

**Palkó Roberta**

A doktori munkám során ariltiopiridinium-*N*-arilimideket állítottunk elő és vizsgáltuk e vegyületek cikloaddíciós reakcióit kumulált kettőskötésű (aril-izotiocianát és -izocianát, valamint difenilketén) és hármaskötésű reagensekkel (acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel).

Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal végrehajtott reakciója során az tapasztaltuk, hogy lejátszódik az 1,3-dipoláris cikloaddíció, és két terméket izoláltunk: triazóliumsót és dién-származékot. A reakciókörülmények megválasztásával olyan eljárást dolgoztunk ki, hogy a reakcióban csak triazóliumsó keletkezzen. Kifejlesztettünk továbbá egy olyan „egy edényes” módszert is, ahol tetrazóliumsóból kiindulva 0,1 ekv. tiofenolát alkalmazásával triazóliumsókat tudunk előállítani. Az eljárás gyűrűtranszformációnak tekinthető, mivel a kondenzált tetrazolgyűrű triazolra cserélődik ki. Az új kondenzált triazóliumsókat tiofenoláttal reagáltatva dién-származékokat szintetizáltunk.

Az ariltiopiridinium-*N*-arilimidek acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel lejátszódo reakciójánál kimutattuk, hogy a pirrolo-piridin-származék mellett egy énamin részt tartalmazó piridin-származék is keletkezik, mely termikus gyűrűzárással 7-azaindollá alakítható.

A piringyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimideket aril-izotiocianátokkal és -izocianátokkal reagáltatva a szubsztituátlan vegyületekhez hasonlóan triazóliumsók és dién-származékok keletkeznek. Aril-izocianátokkal végezve a reakciókat eltérő átalakulást is észleltünk: néhány esetben imidazo-piridin-származékok képződtek. A reakciómechanizmus tisztázásával és a reakciókörülmények megfelelő megváltoztatásával (pl. nagyobb mennyiségű reagens hozzáadásával) sikerült elérni, hogy e vegyületek főtermékként keletkezzenek.

Difenilketén reagens alkalmazásakor csak a piringyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimidekkel kaptunk értékelhető eredményt. Ezekben a reakciókban termékként azafluorén-származékot izoláltunk. A reagens mennyiségét megnövelve az aril-izocianátoknál kapott imidazo-piridin-származékhoz hasonló pirrolo-piridin-származékokat nyertünk.

## Ring transformation and rearrangements of sulphur containing zwitterionic pyridine derivatives

Summary of the Ph.D. dissertation

**Roberta Palkó**

The aim of the present Ph.D. work was the synthesis of arylthiopyridinium-*N*-arylimides and their conversions in cycloaddition reaction with reagents with either cumulated double bonds (e.g. aryl isothiocyanate and isocyanate, and diphenylketene) or triple bonds (e.g. dimethyl acetylenedicarboxylate).

Arylthiopyridinium-*N*-arylimides when reacted with aryl isothiocyanates and isocyanates, 1,3-dipolar cycloaddition took place, which was followed by formation of triazolium salts and triazolylidienes. By appropriate modification of the reaction conditions selective synthesis of triazolium salts has also been achieved. One-pot reaction has been elaborated for some triazolium salts by treatment of tetrazolium salts with 0.1 equiv. of thiophenol. This procedure can be considered as a ring transformation, because the fused tetrazole ring was replaced by a triazole moiety. The new fused triazolium salts when treated with thiophenol gave triazolylidienes.

Reaction of arylthiopyridinium-*N*-arylimides with dimethyl acetylenedicarboxylate yielded both pyrrolopyridine compounds and a pyridine derivative containing an enamine structural part. These pyridine derivatives proved to be suitable starting compounds in thermal ring closures affording 7-azaindoles.

Arylthiopyridinium-*N*-arylimides containing a methyl group in position 6 of the pyridine ring were reacted with aryl isothiocyanates and isocyanates to give triazolium salts and triazolylidienes similar to the unsubstituted arylthiopyridinium-*N*-arylimides. Different transformations were observed when these compounds were treated with aryl isocyanates: in some cases imidazopyridine derivatives were isolated. Clarification of the reaction mechanism allowed to find proper reaction conditions (for example adding an excess of the reagent) to yield these compounds as main products.

Transformations with diphenylketene were only successful with arylthiopyridinium-*N*-arylimides containing a methyl group on the pyridine ring. In these reactions azafluorene derivatives have been obtained. When excess amount of the reagent was used, pyrrolopyridine derivatives were formed, which product was strongly related to those imidazopyridine derivatives isolated in the reaction of the methyl substituted arylthiopyridinium-*N*-arylimides and aryl isocyanates.

## 5. Kísérleti rész

### 5.1. Általános leírás

Az olvadáspontokat mikroszkópos olvadásmérő készüléken (Koffler) határoztuk meg és korrigálatlanok. Az infravörös spektrumokat Nicolet Avatar 320 FT-IR készüléken vettük fel. A  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumokat Varian UNITY-INOVA (400MHz), Varian Gemini 2000 (200MHz) és Varian UNITY-INOVA 300 MHz-es készülékekkel készítettük el. Az elemanalízisek a csoportban üzemeltetett Elementar Vario EL III típusú készüléken végeztük el.

### 5.2. Új kísérleti eredmények

#### *Általános recept 1-( $\alpha$ -piridil)-3-ariltriazenek előállítására:*

A megfelelő anilin-származék (0,271 mól) 130 ml-es vizes sósavas (1:1) oldatához állandó kevertetés és hűtés közben 0-5°C fokon 24 g (0,347 mól)  $\text{NaNO}_2$  40 ml vizes oldatát csepegtetjük be, majd további 5 perc kevertetés után redős szűrőn szűrjük. A szűrletet 25 g (0,265 mól) 2-amino-piridin (1) 0-5°C-ra hűtött 300 ml vizes oldatához adagoljuk, majd az elegyet teltett  $\text{NaHCO}_3$  oldattal semlegesítjük pH=7-8-ig. További 60 percen át kevertetjük hűtés közben, majd egy éjszakán keresztül hűtőszekrényben tároljuk. A kivált kristályokat szűrjük, vízzel mossuk, exsziátorban (szárítószer  $\text{P}_2\text{O}_5$  és KOH) szárítjuk. Az átkristályosítás toluolból történik.

#### **2-[3-(4-klórfenil)triaz-1-én-1-il]piridin (3, Ar= 4-klór-fenil-)**

Irodalmi op.: 195-196 °C; mért op.: 188-192 °C<sup>1</sup>.

#### **2-[3-(4-metilfenil)triaz-1-én-1-il]piridin (3, Ar= 4-metil-fenil-)**

A termék vörösesbarna kristályos anyag. Termelés: 11,89 g (22%), op.: 157-159 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3430, 2920, 1598, 1501, 1442, 1192  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.39 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>); 6.97 (m, 1H,  $J = 6.2, 5.0, 1.1$  Hz, H-5); 7.56, 7.23 (m, 4H, AA'BB'-aril); 7.67 (dd, 1H,  $J = 7.1, 1.9$  Hz, H-3); 7.69 (t, 1H,  $J = 6.2, 7.1, 1.9$  Hz, H-4); 8.48 (m, 1H,  $J = 5.0, 1.9, 0.9$  Hz, H-6); 11.95 (br, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.1, 108.5, 117.8, 121.3, 129.6, 137.8, 138.3, 147.2, 147.8, 154.9. Elemanalízis  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (212.11): számított: C, 67.90; H, 5.70; N, 26.40. Talált: C, 68.21; H, 5.68; N, 26.00.

### **2-[3-(4-metoxifenil)triaz-1-én-1-il]piridin (3, Ar= 4-metoxi-fenil-)**

Irodalmi op.: 188-189 °C; mért op.: 176-177 °C<sup>1</sup>.

#### ***Általános recept 1-(6-metil- $\alpha$ -piridil)-3-ariltriazének előállítására:***

A megfelelő anilin-származék (0,271 mól) 130 ml-es vizes sósavas (1:1) oldatához állandó kevertetés és hűtés közben 0-5°C fokon 24 g (0,347 mól) NaNO<sub>2</sub> 40 ml vizes oldatát csepegtetjük be, majd további 5 perc kevertetés után redős szűrőn szűrjük. A szűrletet 29 g (0,268 mól) 6-amino-2-pikolin 0-5°C-ra hűtött 300 ml vizes oldatához adagoljuk, majd az elegyet telített NaHCO<sub>3</sub> oldattal semlegesítjük pH=7-8-ig. További 60 percen át kevertetjük hűtés közben, majd egy éjszakán keresztül hűtőszekrényben tároljuk. A kivált kristályokat szűrjük, vízzel mossuk, exszikátorban (száritószer P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és KOH) szárítjuk.

### **2-[3-(4-klórfenil)triaz-1-én-1-il]-6-metilpiridin**

Irodalmi op.: 154-156 °C, mért op.: 142-146 °C<sup>1</sup>.

### **2-metil-6-[3-(4-metilfenil)triaz-1-én-1-il]piridin**

A termék vörösesbarna kristályos anyag. Termelés: 26,59 g (43%); op.: 123-124 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3088, 2919, 1582, 1461, 1302, 1197, 1153, 1106, 998, 825, 815, 781 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.40 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>-fenil); 2.52 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>-piridin); 6.84 (d, 1H, *J*= 7.3 Hz); 7.36 (d, 1H, *J*= 8.2 Hz, H-3); 7.23, 7.53 (m, 4H, AA'BB'); 7.57 (dd, 1H, *J*= 8.2, 7.3 Hz); 10.32 (br, 1H, NH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 21.1, 24.0, 105.5, 117.4, 121.3, 129.6, 137.8, 138.4, 146.9, 157.2. Elemanalízis C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (226.12): számított: C, 69.00; H, 6.24; N, 24.76. Talált: C, 68.84; H, 6.12; N, 24.47.

### **2-[3-(4-metoxifenil)triaz-1-én-1-il]-6-metilpiridin**

A termék barna kristályos anyag. Termelés: 22,66 g (34%); op.: 125-126 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3096, 2997, 2908, 2833, 1600, 1582, 1499, 1460, 1192, 1153, 1035, 832, 781 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.48 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>-piridin); 3.84 (s, 3H, H-OCH<sub>3</sub>-fenil); 6.79 (d, 1H); 6.93 (d, 2H); 7.31 (d, 1H); 7.55 (m, 3H); 10.16 (br, 1H, NH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 24.0, 55.4, 105.4, 114.2, 117.2, 122.8, 138.3, 143.1, 153.8, 157.2, 159.5. Elemanalízis C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (242.12): számított: C, 64.54; H, 5.82; N, 23.13. Talált: C, 64.43; H, 5.64; N, 23.05.

**Általános recept tetrazolo[1,5-*a*]piridiniumsók (5, 105) előállítására:**

A megfelelő triazén-származék (0,02 mól) és 25 g (0,06 mól) tribrómfenol 165 ml diklórmetános oldatát 30 percig refluxáltatjuk. Majd 30 percig kevertetjük és ezután lehűtjük 10°C-ra és ezen a hőmérsékleten 150 ml étert csepegtetünk be. A kivált kristályokat szűrjük, mossuk éterrel. A kiszűrt kristályos anyag 18 ml nitrometános szuszpenzióját 4 ml ciklohexénnel kezeljük, végül 23 ml éter hozzáadása után szűrjük, mossuk éterrel. Az így kapott bromid sót 27 ml acetonitrilben felfuszpendáljuk, 7 ml 50 %-os HBF<sub>4</sub> oldatot adunk hozzá, és homogén oldat keletkezéséig melegítjük, majd redős szűrőn melegen szűrjük. Lehűtjük, kis étert adunk hozzá, majd a kivált kristályokat szűrjük, mossuk éterrel. Levegőn szárítjuk. Az átkristályosítás acetonitril-víz elegyből történik.

**3-(4-klórfenil)-3*H*-tetrazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát  
(5, Ar<sup>1</sup>=4-klór-fenil-)**

Irodalmi op.: 198 °C; mért op.: 217-220 °C<sup>1</sup>.

**3-(4-metilfenil)-3*H*-tetrazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát  
(5, Ar<sup>1</sup>=4-metil-fenil-)**

1. közlemény, 7809. oldal **1b** vegyület

**3-(4-metoxifenil)-3*H*-tetrazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (5, Ar<sup>1</sup>=4-metoxi-fenil-)**

Irodalmi op.: 179 °C; mért op.: 176-178 °C<sup>1</sup>.

**3-(4-klórfenil)-5-metil-3*H*-tetrazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (105, Ar<sup>1</sup>=4-klór-fenil-)**

Irodalmi op.: 204 °C, mért op.: 208-211 °C<sup>1</sup>.

**5-metil-3-(4-metilfenil)-3H-tetrazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (105, Ar<sup>1</sup>=4-metil-fenil-)**

A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 5,18 g (81%), op.: 252-254 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3096, 3038, 2996, 1639, 1507, 1449, 1070, 825  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-piridin); 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-fenil); 7.63, 7.97 (dd, 4H, AA'BB'); 8.07 (d, 1H); 8.54 (t, 1H); 8.95 (d, 1H). <sup>13</sup>C NMR (DMSO)  $\delta$ : 18.2, 21.1, 116.6, 125.7, 129.1, 130.1, 130.6, 138.4, 139.4, 144.8, 149.9. Elemanalízis C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (312.12): számított: C, 50.03; H, 4.20; N, 17.95. Talált: C, 49.95; H, 3.80; N, 17.91.

**3-(4-metoxifenil)-5-metil-3H-tetrazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (105, Ar<sup>1</sup>=4-metoxi-fenil-)**

A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 4,08 g (62%), op.: 228-232 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3086, 3032, 2996, 1604, 1510, 1265, 1070, 807  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.94 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.33, 8.00 (dd, 4H, AA'BB'); 8.04 (d, 1H); 8.53 (t, 1H); 8.93 (d, 1H). <sup>13</sup>C NMR (DMSO)  $\delta$ : 18.1, 56.0, 114.8, 116.6, 125.1, 125.7, 131.1, 138.4, 139.4, 149.9, 163.1. Elemanalízis C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O (328.11): számított: C, 47.59; H, 3.99; N, 17.08. Talált: C, 47.76; H, 3.62; N, 17.10.

***Általános recept ariltiopiridinium-N-arilimidék (11, 107) előállítására:***

Absz. tetrahidrofuranban (10 ml) felfuszpendálunk 0,26 g (0,0108 mól) 55-60%-os NaH diszperziót és kevertetés közben 10°C alatt Ar atmoszférában becsepegtetjük 0,0056 mól megfelelő tioenol (0,0056 mól) 5 ml-es absz. tetrahidrofuranos oldatát, majd 10 percig forraljuk a reakcióelegyet. Utána (-40°C)-ra hűtjük le és ezen a hőmérsékleten állandó kevertetés közben beadagoljuk a megfelelő tetrazóliumsó (0,005 mól) 25 ml-es absz. acetonitriles oldatát. Hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre. Bepároljuk, majd 50 ml absz. diklórmétánt és 15 ml étert adunk hozzá. Az elegyből kivált NaBF<sub>4</sub> sót kiszűrjük, mossuk éterrel. Ismét bepároljuk, a maradékot 10 ml éterben felfuszpendáljuk, szűrjük, mossuk éterrel és petroléterrel.

**2-(4-klórifenilszulfanil)piridinium-N-(4-klórifenil)imid (11a)**

Irodalmi op.: 141-142 °C, mért op.: 143-145 °C<sup>4</sup>.

**2-(4-klórfenilszulfanil)piridinium-*N*-(4-metilfenil)imid (11b)**

1. közlemény, 7809. oldal **2e** vegyület

**2-(4-klórfenilszulfanil)piridinium-*N*-(4-metoxifenil)imid (11c)**

1. közlemény, 7809. oldal **2f** vegyület

**2-(4-tolilszulfanil)piridinium-*N*-(4-klórfenil)imid (11d)**

Irodalmi op.: 138-140 °C, mért op.: 135-138 °C<sup>4</sup>.

**2-(4-tolilszulfanil)piridinium-*N*-(4-metilfenil)imid (11e)**

1. közlemény, 7809. oldal **2b** vegyület

**2-(4-tolilszulfanil)piridinium-*N*-(4-metoxifenil)imid (11f)**

1. közlemény, 7809. oldal **2e** vegyület

**2-(4-benzilszulfanil)piridinium-*N*-(4-klórfenil)imid (11g)**

Irodalmi op.: 168-170 °C, mért op.: 166-169 °C<sup>15</sup>.

**2-(4-benzilszulfanil)piridinium-*N*-(4-metilfenil)imid (11h):**

1. közlemény, 7809. oldal **2h** vegyület

**2-(4-benzilszulfanil)piridinium-*N*-(4-metoxifenil)imid (11i)**

1. közlemény, 7809. oldal **2i** vegyület

**{2-metil-6-[(4-metilfenil)szulfanil]piridinium-1-il}(4-metilfenil)imid (107a)**

A termék bordó kristályos anyag. Termelés: 1,58 g (98%), op.: 98-110 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3007, 2921, 2855, 1607, 1495, 1465, 1287, 1249, 1174, 818 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6.15 (d, 2H); 6.63 (d, 1H); 6.89 (d, 2H); 7.08 (d, 1H); 7.24-7.45 (m, 5H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 19.6, 20.3, 21.2, 97.4, 109.9, 121.0, 121.7, 122.3, 127.4, 129.6, 130.9, 132.7, 135.5, 140.5, 153.0, 156.5.

### **[2-(benzilszulfanil)-6-metilpiridinium-1-il](4-klórfenil)imid (107b)**

A termék vörös kristályos anyag. Termelés: 1,54 g (90%), op.: 123-128 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3063, 2950, 2922, 2849, 1579, 1476, 1301, 1254, 1172, 768  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.02 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.00 (d, 2H); 7.16 (d, 1H); 7.25-7.35 (m, 8H); 7.57 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 19.5, 37.2, 97.4, 110.7, 116.9; 120.3, 121.7, 122.6; 127.7, 128.8, 133.8, 134.3, 154.1, 157.2.

### **[2-(benzilszulfanil)-6-metilpiridinium-1-il](4-metilfenil)imid (107c)**

A termék vörös kristályos anyag. Termelés: 1,26 g (79%), op.: 102-107 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3048, 3009, 2942, 2918, 2847, 1605, 1497, 1468, 1254, 1175, 774  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.08 (d, 2H); 6.85 (d, 2H); 7.12 (d, 1H); 7.22-7.39 (m, 6H); 7.52 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 19.8, 20.3, 37.2, 97.4, 110.0, 120.2, 121.7, 122.6, 127.6, 128.7, 128.9, 129.6, 133.1, 134.6, 152.6, 157.1.

### **[2-(benzilszulfanil)-6-metilpiridinium-1-il](4-metoxifenil)imid (107d)**

A termék vörös kristályos anyag. Termelés: 1,5 g (89%), op.: 104-112 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3023, 2945, 2829, 1492, 1470, 1230, 1034, 773  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.13 (d, 2H); 6.68 (d, 2H); 7.09 (d, 1H); 7.22 (d, 1H); 7.26-7.42 (m, 6H); 7.48 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.1, 37.4, 55.9, 110.8, 114.9, 119.9, 121.7, 127.5, 128.7, 128.9, 131.9, 134.7, 149.3, 150.1, 156.5, 160.8.

### ***Általános recept ariltiopiridinium-N-arilimidek (11) aril-izotiocianáttal lejátszóó reakciójára:***

A megfelelő ariltiopiridinium-N-arilimid (**11a-i**) (0,002 mól) és a megfelelő aril-izotiocianát (0,0024 mól) absz. diklórmetános (22 ml) oldatát szobahőmérsékleten kevertetjük. (A kevertetés ideje a megfelelő vegyületeknél van feltüntetve.) A kevertetés során kivált szintelen kristályokat szűrjük, mossuk absz. diklórmetánnal és így kapjuk meg az 1,3-diaril-2-tioxo-2,3-dihidro[1,2,4]triazolo-[1,5-*a*]piridinium klorid sókat (**86**). A klorid sót 50%-os tetrafluorobórsavval acetonitrilben tetrafluoroboráttá alakítjuk át. A maradékot bepároljuk és oszlopkromatografáljuk alumínium-oxidon. Eluensként hexán:etilacetát 8:2 elegyét használjuk és így kapjuk az 1-arilszulfanildienil-4-(1,4-diaril[1,2,4]triazol-5(1H)tionokat (**87**), amelyeket acetonitrilből kristályosítottunk át.



**3-(4-klórfenil)-1-fenil-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86a,j,s)**

1. közlemény, 7810. oldal 5a vegyület

**3-(4-tolil)-1-fenil-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86b,k,t)**

1. közlemény, 7810. oldal 5b vegyület

**3-(4-metoxifenil)-1-fenil-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86c,l,u)**

1. közlemény, 7810. oldal 5c vegyület

**1-benzil-3-(4-klórfenil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86d,m)**

1. közlemény, 7810. oldal 5g vegyület

**1-benzil-3-(4-tolil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86e,n)**

1. közlemény, 7810. oldal 5h vegyület

**1-benzil-3-(4-metoxifenil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86f,o)**

1. közlemény, 7810. oldal 5i vegyület

**3-(4-klórfenil)-1-(4-nitrofenil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86g,p)**

1. közlemény, 7810. oldal 5d vegyület

**3-(4-tolil)-1-(4-nitrofenil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86h,q)**

1. közlemény, 7810. oldal 5e vegyület

**3-(4-metoxifenil)-1-(4-nitrofenil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86i,r)**

1. közlemény, 7809. oldal **5f** vegyület

**2-(4-klórfenil)-5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-klórfenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-fenil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazolo-3-tion (87a)**

1. közlemény, 7810. oldal **6a** vegyület

**4-benzil-2-(4-klórfenil)-5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-klórfenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tion (87d)**

A reakcióelegyet 24 órát kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,12 g (13%), op.: 118-120 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3029, 2948, 1611, 1493, 1384, 1267, 1092, 1013, 825  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.38 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.69 (d, 1H); 6.47 (t, 1H); 6.78 (d, 1H); 7.19-7.51 (m, 11H); 7.97 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 47.6, 105.7, 124.7, 125.0, 127.1, 128.1, 128.8, 128.9, 129.6, 133.5, 134.7, 137.0, 138.4, 167.6. Elemanalízis  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S}_2$  (495.04): számított: C, 60.48; H, 3.86; N, 8.46; S, 12.92. Talált: C, 60.35; H, 3.86; N, 8.68; S, 13.32.

**2-(4-klórfenil)-5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-klórfenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazolo-3-tion (87g)**

1. közlemény, 7810. oldal **6e** vegyület

**5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-klórfenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-2-(4-tolil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazolo-3-tion (87h)**

1. közlemény, 7810. oldal **6f** vegyület

**5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-klórfenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-2-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazolo-3-tion (87i)**

A reakcióelegyet 4 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,06 g (6%), op.: 132-145 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3078, 3009, 2935, 2839, 1611, 1597, 1510, 1348, 1253, 1095, 1012, 831  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.35 (d, 1H); 6.47 (t, 1H); 6.83 (d, 1H); 7.04 (d, 2H); 7.25-7.43 (m, 5H); 7.69 (d, 2H); 7.80 (d, 2H); 8.44 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 55.5, 105.4, 114.0, 124.4, 124.9, 125.8, 129.7, 129.9, 133.6, 137.1, 139.0, 146.9, 148.2, 159.4. Elemanalízis  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}_2$  (522.06): számított: C, 57.41; H, 3.66; N, 10.71; S, 12.26. Talált: C, 57.13; H, 3.62; N, 10.75; S, 12.66.

**2-(4-klórfeil)-5-((1Z,3E)-4-[(4-metilfeil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-feil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87j)**

A reakcióelegyet 5 óráat kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,36 g (39%), op.: 136-140 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3055, 2916, 1590, 1493, 1336, 1286, 1255, 1091, 1002, 857  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.33 (d, 1H); 6.42 (t, 1H); 6.84 (d, 1H); 7.13 (d, 2H); 7.18-7.56 (m, 9H); 8.02 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.1, 105.2, 123.7, 125.0, 128.4, 128.6, 128.7, 129.7, 129.9, 130.1, 132.6, 133.7, 136.9, 138.8, 140.3, 148.1. Elemanalízis  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{S}_2$  (461.08): számított: C, 64.99; H, 4.36; N, 9.09; S, 13.88. Talált: C, 64.62; H, 4.37; N, 8.86; S, 13.73.

**2-(4-metilfeil)-5-((1Z,3E)-4-[(4-metilfeil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-feil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87k)**

1. közlemény, 7810. oldal **6b** vegyület

**2-(4-metoxifeil)-5-((1Z,3E)-4-[(4-metilfeil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-feil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87l)**

1. közlemény, 7810. oldal **6c** vegyület

**4-benzil-2-(4-klórfeil)-5-((1Z,3E)-4-[(4-metilfeil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (87m)**

1. közlemény, 7810. oldal **6j** vegyület

**4-benzil-2-(4-metilfeil)-5-((1Z,3E)-4-[(4-metilfeil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (87n)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,03 g (3%), op.: 122-127 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3033, 2917, 1620, 1510, 1425, 1377, 1262, 984, 817  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.38 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.89 (d, 1H); 6.16 (t, 1H); 6.74 (d, 1H); 7.16-7.34 (m, 12H); 7.88 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.2, 47.6, 109.3, 124.1, 126.0, 127.0, 128.1, 128.9, 129.3, 130.2, 131.8, 134.9, 136.9, 137.4, 138.1, 138.5, 149.1. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2$  (455.15): számított: C, 71,12; H, 5.53; N, 9.22; S, 14.07. Talált: C, 69.91; H, 5.69; N, 9.15; S, 14.04.

**4-benzil-2-(4-metoxifeil)-5-((1Z,3E)-4-[(4-metilfeil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (87o)**

1. közlemény, 7810. oldal **6k** vegyület

**2-(4-klórfeńil)-5-*-(1Z,3E)*-4-[(4-metilfeńil)tio]buta-1,3-diń-1-il]-4-(4-nitrofeńil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87p)**

1. közlemény, 7810. oldal **6g** vegyület

**2-(4-metilfeńil)-5-*-(1Z,3E)*-4-[(4-metilfeńil)tio]buta-1,3-diń-1-il]-4-(4-nitrofeńil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87q)**

1. közlemény, 7810. oldal **6h** vegyület

**2-(4-metoxifeńil)-5-*-(1Z,3E)*-4-[(4-metilfeńil)tio]buta-1,3-diń-1-il]-4-(4-nitrofeńil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87r)**

A reakcióelegyet 8 óráat kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,03 g (3%), op.: 173-179 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3003, 2933, 2838, 1612, 1511, 1347, 1251, 1036, 1016, 831  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.30 (d, 1H); 5.57 (d, 1H); 6.04 (t, 1H); 6.46 (t, 1H); 6.92-7.38 (m, 4H); 7.64 (d, 2H); 7.85 (t, 2H); 8.46 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.1; 55.5; 104.6; 113.8; 123.5; 124.9; 125.8; 128.0; 129.9; 130.2; 132.5; 137.5; 138.8; 139.3; 141.0; 147.0; 148.1; 159.2. Elemanalízis  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$  (502.11): számított: C, 62.13; H, 4.41; N, 11.15; S, 12.76. Talált: C, 62.02; H, 4.46; N, 11.06; S, 12.68.

**5-*-(1Z,3E)*-4-(benziltio)buta-1,3-diń-1-il]-2-(4-klórfeńil)-4-feńil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87s)**

1. közlemény, 7810. oldal **6d** vegyület

**5-*-(1Z,3E)*-4-(benziltio)buta-1,3-diń-1-il]-2-(4-metilfeńil)-4-feńil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87t)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,5 g (56%), op.: 105-107 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3031, 2944, 1610, 1496, 1336, 1239, 1011, 929, 849, 821  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.03 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.33 (d, 1H); 6.34 (t, 1H); 6.69 (d, 1H); 7.25-7.39 (m, 9H); 7.53-7.57 (m, 4H); 7.93 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.1, 36.6, 105.1, 123.2, 124.3, 127.4, 128.5, 128.6, 128.8, 129.2, 129.7, 129.8, 134.0, 135.9, 136.2, 136.7, 138.1, 138.6, 148.1. Elemanalízis  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_2$  (441.13): számított: C, 70.71; H, 5.25; N, 9.52; S, 14.52. Talált: C, 70.32; H, 5.19; N, 9.73; S, 14.23.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metoxifenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87u)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,16 g (58%), op.: 114-117 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3030, 2963, 2932, 2835, 1611, 1512, 1338, 1254, 1013, 935, 849  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.03 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.33 (d, 1H); 6.34 (t, 1H); 6.70 (d, 1H); 7.00 (d, 2H); 7.24-7.42 (m, 7H); 7.48-7.60 (m, 4H); 7.94 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.6, 55.5, 105.1, 113.8, 123.2, 125.9, 127.4, 128.5, 128.6, 128.7, 129.7, 129.8, 134.0, 136.2, 136.6, 138.6, 148.0, 159.1. Elemanalízis  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OS}_2$  (457.13): számított: C, 68.24; H, 5.07; N, 9.18; S, 14.01. Talált: C, 68.12; H, 5.00; N, 9.13; S, 13.96.

**4-benzil-5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-klórifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87ü)**

1. közlemény, 7810. oldal **6l** vegyület

**4-benzil-5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87x)**

1. közlemény, 7810. oldal **6m** vegyület

**4-benzil-5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metoxifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87y)**

A reakcióelegyet 9 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,07 g (7%), op.: 126-129 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3062, 3028, 3010, 2956, 2930, 2834, 1612, 1513, 1378, 1264, 1249, 1034, 935, 834  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.39 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.62 (d, 1H); 6.39 (t, 1H); 6.68 (d, 1H); 6.99 (d, 2H); 7.26-7.44 (m, 11H); 7.93 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.6, 47.7, 55.5, 104.6, 113.8, 123.1, 125.7, 127.1, 127.4, 128.0, 128.6, 128.7, 128.8, 135.0, 137.1, 138.7, 148.1. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}_2$  (471.14): számított: C, 68.76; H, 5.34; N, 8.91; S, 13.60. Talált: C, 68.31; H, 5.23; N, 8.92; S, 13.57.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-klórifenil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87v)**

1. közlemény, 7810. oldal **6i** vegyület

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metilfenil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87w)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,35 g (72%), op.: 183-184 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3037, 1610, 1597, 1526, 1383, 1347, 1336, 1306, 1109, 1012, 854  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.28 (d, 1H); 6.46 (t, 1H); 6.76 (d, 1H); 7.24-7.41 (m, 8H); 7.63 (d, 2H); 7.90 (d, 2H); 8.43 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.1, 36.7, 103.9, 122.8, 124.1, 124.9, 127.5, 128.6, 128.7, 129.3, 129.9, 136.4, 137.7, 138.4, 139.3, 139.9, 147.3. Elemanalízis  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (486.12): számított: C, 64.17; H, 4.56; N, 11.51; S, 13.18. Talált: C, 64.13; H, 4.57; N, 11.46; S, 13.28.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tion (87z)**

A reakcióelegyet 3 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,4 g (41%), op.: 170-172 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3086, 3004, 2927, 2842, 1596, 1521, 1508, 1348, 1336, 1251, 1013, 837  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.28 (d, 1H); 6.40 (t, 1H); 6.75 (d, 1H); 7.01 (d, 2H); 7.24-7.37 (m, 6H); 7.62 (d, 2H); 7.91 (d, 2H); 8.42 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.7, 55.5, 103.9, 114.0, 122.8, 124.9, 125.8, 127.5, 128.6, 128.7, 129.9, 136.1, 137.7, 139.3, 139.9, 147.2, 148.2. Pontos tömeg  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$  (502.11): számított: 502.1153, talált: 502.1133.

**2-(4-tolilszulfanil)piridinium-N-(4-metilfenil)imid (11e) reakciója fenil-izotiocianáttal metilénbromidban:**

1. közlemény, 7810. oldal

**Ariltiopiridinium-N-arilimidék (11) reakciója aril-izotiocianátokkal absz. diklórmetánban tetrabutil-ammónium-bromid jelenlétében:**

A megfelelő ariltiopiridinium-N-arilimidet (**11**) (0,002 mól) 22 ml absz. diklórmetánban feloldjuk és hozzáadunk 0,966 g (0,003 mól) tetrabutil-ammónium-bromidot és a megfelelő aril-izotiocianátot (0,0024 mól), majd szobahőmérsékleten kevertetjük 5-20 órát. A kivált kristályokat szűrjük, mossuk éterrel.

1. közlemény, 7810. oldal **2b** reakciója 4-nitrofenil-izotiocianáttal tetrabutil-ammónium-bromid jelenlétében.

„Egy edény”-es módszer:

1. közlemény, 7811. oldal **tandem route**

**3-(4-tolil)-1-fenil-2-tiooxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (86k) reakciója p-tiokrezollal és pirrolidinnel:**

1. közlemény, 7811. oldal **Formation of dienes (6b and 11) and by reaction of triazolium salt (5b)**

**Általános recept ariltiopiridinium-N-arilimidek (11) aril-izocianátokkal lejátszódó reakciójára:**

A megfelelő ariltiopiridinium-N-arilimid (**11a-i**) (0,002 mól) és a megfelelő aril-izotiocianát (0,0024 mól) absz. diklórometános (22 ml) oldatát szobahőmérsékleten kevertetjük. (A kevertetés ideje a megfelelő vegyületknél van feltüntetve.) A kevertetés során kivált szintelen kristályokat szűrjük, mossuk absz. diklórometánnal és így kapjuk meg az 1,3-diaril-2-oxo-2,3-dihidro[1,2,4]triazolo-[1,5-a]piridinium klorid sókat (**93**). A klorid sót 50%-os tetrafluorobórsavval acetonitrilben tetrafluoroboráttá alakítjuk át. A maradékot bepároljuk és oszlopkromatografáljuk alumínium-oxidon. Eluensként hexán:etilacetát 8:2 elegyét használjuk és így kapjuk az 1-arilszulfanildienil-4-(1,4-diaril[1,2,4]triazol-5(1H)-onokat (**94**), amelyeket acetonitrilből kristályosítunk át.

**3-(4-klórifenil)-2-oxo-1-fenil-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (93a,g)**

1. közlemény, 7811. oldal **12a** vegyület

**3-(4-metilfenil)-2-oxo-1-fenil-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (93b,h)**

1. közlemény, 7811. oldal **12b** vegyület

**3-(4-metoxifenil)-2-oxo-1-fenil-2,3-dihidro-1*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (93c,i)**

A reakcióelegyet 28 órát kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,4 g (56%), op.: 296-298 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3111, 3088, 2853, 1745, 1640, 1515, 1264, 1075, 849, 758  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.36 (d, 2H); 7.63-7.84 (m, 9H); 8.30 (t, 1H); 8.67 (d, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 55.8, 109.6, 116.2, 119.3, 120.1, 126.0, 126.7, 129.7, 130.3, 130.5, 131.1, 139.0, 140.6, 147.1, 162.0. Elemanalízis C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (405.13): számított: C, 56.33; H, 3.89; N, 10.37. Talált: C, 56.02; H, 4.00; N, 9.95.

**3-(4-klórifenil)-1-(4-metoxifenil)-2-oxo-2,3-dihidro-1*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (93d,j)**

1. közlemény, 7811. oldal **12c** vegyület

**3-(4-metilfenil)-1-(4-metoxifenil)-2-oxo-2,3-dihidro-1*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (93e,k)**

1. közlemény, 7811. oldal **12d** vegyület

**1,3-bis(4-metoxifenil)-2-oxo-2,3-dihidro-1*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (93f,l)**

1. közlemény, 7811. oldal **12e** vegyület

**2-(4-klórifenil)-5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-metilfenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-fenil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94g)**

1. közlemény, 7811. oldal **13a** vegyület

**2-(4-klórifenil)-5-((1*Z*,3*E*)-4-[(4-metoxifenil)tio]buta-1,3-dién-1-il)-4-fenil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94j)**

1. közlemény, 7811. oldal **13c** vegyület



**5-[(1*Z*,3*E*)-4-(benziltio)buta-1,3-dien-1-il]-2-(4-klórfe-nil)-4-fe-nil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94m)**

A reakcióelegyet 6 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,14 g (12%), op.: 124-127 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3056, 2954, 2923, 1768, 1714, 1493, 1377, 1274, 1227, 1093, 1012, 760  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.13 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.41 (d, 1H); 5.89 (d, 1H); 6.36 (t, 1H); 6.71 (d, 1H); 7.25-7.61 (m, 10H); 7.88 (d, 2H); 8.00 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 54.4, 106.0, 113.4, 114.5, 119.4, 119.7, 123.5, 126.2, 127.4, 127.5, 127.9, 128.4, 128.7, 128.9, 129.0, 129.1, 129.4, 129.6, 129.8, 130.0, 132.1, 136.0, 138.1, 143.1, 217.5. Pontos tömeg  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{OS}$  (445.10): számított: 445.1009, talált: 445.1016.

**5-[(1*Z*,3*E*)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metilfe-nil)-4-fe-nil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94n)**

1. közlemény, 7811. oldal **13b** vegyület

**5-[(1*Z*,3*E*)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-metoxife-nil)-4-fe-nil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94l)**

A reakcióelegyet 3 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,29 g (33%), op.: 118-124 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3049, 2933, 2835, 1705, 1616, 1514, 1248, 1031, 822  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.43 (d, 1H); 6.34 (t, 1H); 6.68 (d, 1H); 6.94 (d, 2H); 7.25-7.67 (m, 11H); 7.93 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.8, 55.4, 106.3, 114.1, 120.4, 123.7, 127.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.5, 132.5, 135.3, 137.3, 143.1, 157.2. Pontos tömeg  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (441.15): számított: 441.1490, talált: 441.1511.

**5-[(1*Z*,3*E*)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il]-2-(4-klórfe-nil)-4-(4-metoxife-nil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94p)**

1. közlemény, 7811. oldal **13d** vegyület

**5-((1*Z*,3*E*)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il)-2-(4-metilfenil)-4-(4-metoxifenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94q)**

A reakcióelegyet 5 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,08 g (9%), op.: 162-166 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3063, 3009, 2960, 2932, 1700, 1612, 1513, 1358, 1249, 1182, 1023, 935, 819  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.10 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.41 (d, 1H); 6.34 (t, 1H); 6.68 (d, 1H); 7.00 (d, 2H); 7.19-7.37 (m, 9H); 7.61 (t, 1H); 7.92 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.9, 36.7, 55.5, 106.4, 114.8, 118.7, 123.7, 127.5, 128.6, 128.8, 129.4, 134.9, 135.3, 137.3, 143.6, 159.9, 167.6. Pontos tömeg  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (455.17): számított: 445.1685, talált: 445.1668.

**5-((1*Z*,3*E*)-4-(benziltio)buta-1,3-dién-1-il)-2-(4-metoxifenil)-4-(4-metoxifenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (94r)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,07 g (7%), op.: 143-148 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3063, 2998, 2932, 2834, 1698, 1612, 1509, 1441, 1248, 1182, 1155, 1032, 833  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.41 (d, 1H); 6.32 (t, 1H); 6.67 (d, 1H); 6.91-7.03 (m, 4H); 7.21-7.41 (m, 7H); 7.60 (t, 1H); 7.93 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.8, 55.4, 55.5, 97.4, 106.4, 114.1, 114.8, 120.4, 123.7, 125.1, 127.5, 128.7, 128.8, 131.4, 135.2, 136.3, 137.2, 143.5, 157.2, 159.9. Pontos tömeg  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (471.16): számított: 471.1617, talált: 471.1617.

**(*E*)-5-((*E*-3-(1,4-bis(4-metoxifenil)-5-oxo-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-3-il)allildién)-1,3-bis(4-metoxifenil)imidazolidin-2,4-dion (95) vegyület izolálása:**

1. közlemény, 7811. oldal **14** vegyület

**S-(4-tolil)(4-metoxifenil){[(4-metoxifenil)amino]karbonil}tiokarbamát (96) izolálása:**

1. közlemény, 7811. oldal **15** vegyület

**S-(4-tolil)(4-metoxifenil)[(4-metoxifenil)amino]karbonil}tiokarbamát (96) előállítása:**

Absz. toluolban (2,5 ml) felfuszpendálunk 7,5 mg (0,067 mmól) tBuOK-ot és hozzáadunk 620 mg (5 mmól) *p*-tiokrozolt, majd ehhez az oldathoz kevertetés közben 0 °C-on hozzásepegtetjük a 745 mg (5 mmól) *p*-metoxi-fenil-izocianát 2,5 ml absz. toluolos oldatát. Hidegen kevertetjük 20 percet. Majd a kivált szintelen kristályokat (98) szűrjük, mossuk toluollal.

Absz. toluolban (5 ml) felfuszpendálunk 3,1 mg (0,028 mmól) tBuOK-t, hozzáadunk 1000 mg (36 mmól) 98-at és ezt a szuszpenziót 80°C-on forraljuk. Forralás közben becsepegtetjük a 545 mg (36 mmól) *p*-metoxi-fenil-izocianát 1 ml absz. toluolos oldatát. Majd további 30 percet forraljuk. Aztán lehűtjük és 9 ml absz. toluolt adunk hozzá. A kivált kristályokat szűrjük. Az anyalúgot bepároljuk, kis hexánt adunk hozzá és az így kapott kristályokat (96) szűrjük. Metanolból átkristályosítjuk.

**Általános recept ariltiopiridinium-*N*-arilimidék (11a-i) acetiléndikarbonsav-dimetilészterrel lejátszódó reakciójára:**

A megfelelő ariltiopiridinium-*N*-arilimid (11a-i) (0,001 mól) és 0,192 g (0,00135 mól) acetiléndikarbonsav-dimetilészter 5 ml-es absz. diklórmétános oldatát szobahőmérsékleten kevertetjük (1-4 órát). Majd bepároljuk, éterrel kezeljük és a kivált szintelen kristályokat (63) szűrjük, mossuk éterrel. A szűrletet bepároljuk és alumínium-oxidon hexán:etilacetát 4:1 eluenssel oszlopkromatografáljuk.

**Dimetil 1-(4-klórifenil)-5-[(4-klórifenil)sulfanil]-1*H*-pirrolo[3,2-*b*]piridin-2,3-dikarboxilát (63a)**

Irodalmi op.: 159-161 °C, mért op.: 157-160 °C<sup>15</sup>.

**Dimetil 5-[(4-klórifenil)sulfanil]-1-(4-metilfenil)-1*H*-pirrolo[3,2-*b*]piridin-2,3-dikarboxilát (63b)**

2. közlemény, 10378. oldal 4d vegyület

**Dimetil 1-(4-klórifenil)-5-(metilfenil)sulfanil]-1*H*-pirrolo[3,2-*b*]piridin-2,3-dikarboxilát (63d)**

2. közlemény, 10378. oldal 4b vegyület

**Dimetil** 1-(4-metilfenil)-5-[(4-metilfenil)sulfanil]-1*H*-pirrolo[3,2-*b*]piridin-2,3-dikarboxilát (63e)

2. közlemény, 10378. oldal 4c vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-[(4-klórfenil)amino]-3-{6-[(4-klórfenil)sulfanil]piridin-3-il}but-2-éndioát (99a)

2. közlemény, 10378. oldal 6a vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-{6-[(4-klórfenil)sulfanil]piridin-3-il}-3-[(4-metilfenil)amino]but-2-éndioát (99b)

2. közlemény, 10378. oldal 6d vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-[(4-klórfenil)amino]-3-{6-[(4-metilfenil)sulfanil]piridin-3-il}but-2-éndioát (99d)

2. közlemény, 10378. oldal 6b vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-[(4-metilfenil)amino]-3-{6-[(4-metilfenil)sulfanil]piridin-3-il}but-2-éndioát (99e)

2. közlemény, 10378. oldal 6c vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-[6-(benzilsulfanil)piridin-3-il]-3-[(4-klórfenil)amino]but-2-éndioát (99g)

2. közlemény, 10379. oldal 6f vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-[6-(benzilsulfanil)piridin-3-il]-3-[(4-metilfenil)amino]but-2-éndioát (99h)

2. közlemény, 10378. oldal 6e vegyület

**Dimetil** 5,7-bis(benzilsulfanil)-1-(4-metilfenil)-1*H*-pirrolo[3,2-*b*]piridin-2,3-dikarboxilát (100)

2. közlemény, 10379. oldal 7 vegyület

**Dimetil** (2*Z*)-2-[(4-klórfenil)amino]-3-{6-[(4-klórfenil)sulfanil]piridin-2-il}-but-2-enedioát (101)

2. közlemény, 10379. oldal 8 vegyület

**Dimetil 1-(4-klórfenil)-6-[(4-klórfenil)szulfanil]-1H-pirrolo[2,3-b]piridin-2,3-dikarboxilát (104a)**

2. közlemény, 10379. oldal **9a** vegyület

**Dimetil 1-(4-klórfenil)-6-[(4-metilfenil)szulfanil]-1H-pirrolo[2,3-b]piridin-2,3-dikarboxilát (104b)**

2. közlemény, 10379. oldal **9b** vegyület

**Dimetil 6-(benzilszulfanil)-1-(4-klórfenil)-1H-pirrolo[2,3-b]piridin-2,3-dikarboxilát (104c)**

2. közlemény, 10379. oldal **9c** vegyület

*Általános recept piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimidék (107) reakciójára aril-izotiocianátokkal:*

A megfelelő piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (**107a-d**) (0,002 mól) és a megfelelő aril-izotiocianát (0,0024 mól) absz. diklórmetános (22 ml) oldatát szobahőmérsékleten kevertetjük. (A kevertetés ideje a megfelelő vegyületeknél van feltüntetve.) A kevertetés során kivált szintelen kristályokat szűrjük, mossuk absz. diklórmetánnal és így kapjuk meg az 5-metil-1,3-diaril-2-tioxo-2,3-dihidro[1,2,4]triazolo-[1,5-*a*]piridinium klorid sókat (**108**). A klorid sót 50%-os tetrafluoroborsavval acetonitrilben tetrafluoroboráttá alakítjuk át. A maradékot bepároljuk és oszlopkromatografáljuk alumínium-oxidon. Eluensként hexán:etilacetát 8:2 elegyét használjuk és így kapjuk az 5-[4-(ariltio)pentadienil]-2,4-diaril[1,2,4]triazol-3(3H)-tionokat (**109**), amelyeket acetonitrilből kristályosítunk át vagy 3-aril-1-[(6-arilszulfanil)piridin-2-il]metil]tiokarbamidokat (**110**).

**5-metil-3-(4-metilfenil)-1-fenil-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]piridin-4-ium tetrafluoroborát (108a)**

A reakcióelegyet 4 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,18 g (23%), op.: 264-266 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3086, 1635, 1578, 1520, 1509, 1396, 1332, 1035, 762  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 7.56 (t, 2H); 7.63-7.79 (m, 9H); 8.26 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 19.0, 21.0, 108.7, 122.4, 127.9, 130.4, 130.5, 131.2, 131.6, 132.0, 140.8, 141.1, 142.7, 143.2, 170.6.

**5-metil-3-(4-metilfenil)-1-(4-nitrofenil)-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazol[1,5- $\alpha$ ]piridin-4-ium tetrafluoroborát (108c)**

A reakcióelegyet 5 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,11 g (13%), op.: 268-272 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3093, 1636, 1580, 1529, 1519, 1509, 1333, 1067, 795  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 7.56 (d, 2H); 7.77 (t, 4H); 7.98 (d, 2H); 8.33 (t, 2H); 8.64 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 19.1, 21.0, 63.0, 108.7, 122.9, 125.8, 130.0, 130.3, 131.9, 136.7, 141.0, 141.5, 142.9, 148.8, 170.2.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-klórifenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109d)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,4 g (42%), op.: 170-177 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3064, 1604, 1594, 1539, 1490, 1366, 1333, 1294, 1251, 1149, 1096, 1013, 1003, 826  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.37 (d, 1H); 6.69 (t, 1H); 7.29-7.39 (m, 11H); 7.48 (d, 2H); 8.12 (d, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 36.3, 104.4, 117.5, 125.0, 127.5, 128.5, 128.6, 128.7, 129.8, 130.0, 132.6, 133.3, 133.9, 135.5, 147.0, 148.7. Elemanalízis  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{S}_2$  (475.09): számított: C, 65.60; H, 4.66; N, 8.83; S, 13.47. Talált: C, 65.20; H, 4.65; N, 8.89; S, 13.29.

**4-benzil-5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-klórifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109e)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,24 g (24%), op.: 132-142 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3067, 3030, 2919, 1602, 1491, 1383, 1369, 1256, 1008, 834  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.66 (d, 1H); 6.79 (t, 1H); 7.26-7.39 (m, 13H); 8.12 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 36.3, 47.6, 104.0, 117.5, 124.8, 127.1, 127.5, 128.1, 128.6, 128.7, 128.9, 133.1, 133.2, 134.8, 135.5, 147.1, 148.8. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{S}_2$  (489.11): számított: C, 66.17; H, 4.94; N, 8.57; S, 13.09. Talált: C, 66.16; H, 5.08; N, 8.55; S, 13.21.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-klórphenil)-4-(4-nitrophenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109f)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,73 g (70%), op.: 212-218 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3062, 1606, 1596, 1522, 1490, 1350, 1331, 1289, 1096, 1010, 827  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.10 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.30 (d, 1H); 6.75 (t, 1H); 7.26-7.42 (m, 8H); 7.62 (d, 2H); 8.08 (d, 2H); 8.45 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.3, 36.3, 103.3, 117.2, 124.9, 125.0, 127.5, 128.6, 128.7, 128.9, 130.0, 133.6, 135.4, 139.2, 147.9, 148.4. Elemanalízis  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (520.08): számított: C, 59.93; H, 4.06; N, 10.75; S, 12.31. Talált: C, 59.74; H, 3.89; N, 10.87; S, 12.37.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metilfenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109g)**

A reakcióelegyet 10 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,3 g (33%), op.: 148-155 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3030, 2918, 1604, 1496, 1373, 1337, 1301, 1237, 1148, 1014, 817  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.38 (d, 1H); 6.66 (t, 1H); 7.22-7.41 (m, 11H); 7.55 (d, 2H); 7.96 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 21.1, 36.3, 95.2, 104.7, 117.6, 124.0, 127.4, 128.5, 128.6, 128.8, 129.2, 129.7, 129.8, 132.2, 134.1, 135.7, 137.9, 146.3, 148.4. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2$  (455.15): számított: C, 71.17; H, 5.53; N, 9.22; S, 14.07. Talált: C, 70.91; H, 5.88; N, 9.20; S, 13.97.

**4-benzil-5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109h)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,14 g (15%), op.: 132-137 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3030, 2919, 1601, 1509, 1386, 1371, 1256, 1151, 1013, 819  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.66 (d, 1H); 6.70 (t, 1H); 7.21-7.32 (m, 13H); 7.95 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 21.1, 36.3, 47.6, 104.2, 117.6, 123.8, 127.1, 127.3, 128.0, 128.5, 128.8, 128.9, 129.2, 132.6, 135.1, 135.6, 137.9, 146.4, 148.5. Elemanalízis  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_2$  (469.16): számított: C, 71.60; H, 5.79; N, 8.95; S, 13.65. Talált: C, 71.34; H, 5.78; N, 8.87; S, 13.94.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metilfenil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109i)**

A reakcióelegyet 10 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,14 g (14%), op.: 239-246 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3066, 2924, 1608, 1596, 1523, 1437, 1345, 1326, 1281, 1114, 1013, 857  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.31 (d, 1H); 6.72 (t, 1H); 7.03 (d, 1H); 7.16-7.42 (m, 4H); 7.64 (d, 1H); 7.95 (dd, 4H); 8.46 (d, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 21.3, 36.3, 103.6, 117.1, 119.1, 123.9, 124.2, 124.9, 127.4, 128.5, 128.8, 129.4, 130.0, 130.5, 132.3, 133.2, 139.7, 147.7, 153.6. Pontos tömeg  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (500.13): számított: 500.1330, talált: 500.1341.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metoxifenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109j)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,5 g (53%), op.: 168-181 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3052, 3001, 2961, 2935, 2837, 1604, 1511 1497, 1339, 1299, 1249, 1182, 1015, 834  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.28 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.38 (d, 1H); 6.66 (t, 1H); 6.94 (d, 2H); 7.23-7.40 (m, 10H); 7.56 (d, 2H); 7.97 (d, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.1, 36.3, 55.4, 104.7, 113.8, 117.6, 125.6, 127.4, 128.5, 128.6, 128.8, 129.7, 129.8, 132.1, 135.7, 146.2, 148.3, 159.0. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}_2$  (471.14): számított: C, 68.76; H, 5.34; N, 8.91; S, 13.60. Talált: C, 68.42; H, 5.24; N, 8.87; S, 13.96.

**4-benzil-5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metoxifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109k)**

A reakcióelegyet 6 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,08 g (8%), op.: 121-127 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3060, 3031, 2933, 2839, 1604, 1509, 1388, 1253, 1174, 1031, 829  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.67 (d, 1H); 6.70 (t, 1H); 6.94 (d, 2H); 7.21-7.32 (m, 11H); 7.95 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 36.3, 47.7, 55.4, 104.3, 113.8, 117.6, 125.4, 127.1, 127.4, 128.0, 128.5, 128.8, 128.9, 132.6, 135.1, 135.6, 146.3, 148.5, 159.0. Elemanalízis  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{OS}_2$  (485.16): számított: C, 69.25; H, 5.60; N, 8.65; S, 13.20. Talált: C, ; H, 5.74; N, 8.49; S, 13.27.



**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion (109l)**

A reakcióelegyet 5 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,5 g (48%), op.: 168-175 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3063, 2932, 2839, 1596, 1514, 1349, 1251, 1169, 1031, 1012, 857  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.69 (d, 1H); 6.72 (t, 1H); 6.93-7.35 (m, 6H); 7.44 (d, 1H); 7.64 (d, 2H); 7.96 (dd, 3H); 8.44 (dd, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.2, 36.3, 55.5, 103.6, 113.9, 115.1, 117.0, 117.3, 119.1, 124.3, 124.9, 125.6, 127.4, 128.5, 128.8, 128.9, 129.4, 130.0, 133.1, 135.5, 139.4, 147.7, 153.6, 159.2.

**3-(4-metilfenil)-1-({6-[(4-metilfenil)szulfanil]piridin-2-il}metil)-1-feniltiokarbamid (110a)**

A reakcióelegyet 4 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,18 g (10%), op.: 123-126 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 2862, 1582, 1524, 1441, 1356, 1278, 1141, 1090, 801  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.15 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.19 (d, 1H); 6.90 (d, 1H); 6.99 (d, 2H); 7.16 (t, 2H); 7.25 (s, 1H); 7.30-7.54 (m, 9H); 12.60 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.5, 21.0, 41.0, 113.9, 117.3, 125.3, 128.1, 129.1, 129.7, 129.8, 130.4, 130.9, 135.4, 137.0, 137.4, 138.8, 143.3, 154.0, 156.7. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2$  (455.15): számított: C, 71.17; H, 5.53; N, 9.22; S, 14.07. Talált: C, 71.09; H, 5.38; N, 9.31; S, 14.29.

**1-benzil-3-(4-metilfenil)-1-({6-[(4-metilfenil)szulfanil]piridin-2-il}metil)tiokarbamid (110b)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,04 g (4%), op.: 117-118 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3032, 2944, 1585, 1519, 1447, 1362, 1157, 1091, 978, 803  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.95 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.85-6.89 (m, 4H); 7.09 (d, 2H); 7.16-7.30 (m, 6H); 7.42-7.54 (m, 4H); 13.03 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.0, 41.0, 50.0, 55.2, 113.6, 118.2, 125.5, 126.4, 126.9, 127.4, 127.9, 128.6, 128.8, 129.1, 129.7, 131.0, 135.4, 137.1, 137.4, 139.4, 154.7, 155.7. Elemanalízis  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_2$  (469.16): számított: C, 71.60; H, 5.79; N, 8.95; S, 13.65. Talált: C, 71.45; H, 5.72; N, 8.90; S, 13.89.

**Általános recept piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (107) reakciójára aril-izocianátokkal:**

A megfelelő piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (**107a-d**) (0,002 mól) és a megfelelő aril-izocianát (0,0024 mól) absz. diklórmetános (22 ml) oldatát szobahőmérsékleten kevertetjük. (A kevertetés ideje a megfelelő vegyületeknél van feltüntetve.) A kevertetés során kivált színtelen kristályokat szűrjük, mossuk absz. diklórmetánnal és így kapjuk meg az 5-metil-1,3-diaril-2-oxo-2,3-dihidro[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridinium klorid sókat (**113**). A klorid sót 50%-os tetrafluoroborsavval acetonitrilben tetrafluoroboráttá alakítjuk át. A maradékot bepároljuk és oszlopkromatografáljuk alumínium-oxidon. Eluensként hexán:etilacetát 8:2 elegyét használjuk és így kapjuk az 5-[4-(ariltio)pentadienil]-2,4-diaril[1,2,4]triazol-3(3H)-onokat (**114**), amelyeket acetonitrilből kristályosítunk át vagy 1,3-diaril-{{6-(arilsulfanil)piridin-2-il}metil}kARBamidokat (**115**).

**1-(4-metoxifenil)-5-metil-3-(4-metilfenil)-2-oxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (113b)**

A reakcióelegyet 5 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,11 g (39%), op.: 278-283 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3094, 1748, 1640, 1585, 1523, 1259, 1062, 833  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.19 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.87 (s, 3H, O  $\text{CH}_3$ ); 7.50 (d, 1H); 7.56-7.62 (m, 6H); 7.70 (d, 1H); 8.22 (d, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 19.1, 20.8, 55.6, 107.9, 115.5, 121.4, 121.9, 128.6, 129.0, 130.4, 130.9, 140.8, 141.6, 141.9, 142.7, 149.5, 160.6.

**5-metil-3-(4-metilfenil)-2-oxo-1-fenil-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (113e)**

A reakcióelegyet 6 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,26 g (37%), op.: 187-195 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3054, 2920, 1710, 1605, 1512, 1376, 1279, 816  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.06 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.02 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.17-7.30 (m, 3H); 7.36-7.46 (m, 4H); 7.54 (t, 2H); 7.68 (d, 1H); 7.83 (d, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 19.0, 21.0, 108.7, 122.4, 127.9, 130.4, 130.5, 131.2, 131.6, 132.0, 140.8, 141.1, 142.7, 143.2, 170.6.

**1,3-bis(4-metoxifenil)-5-metil-2-oxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (113h)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,062 g (7%), op.: 235-239 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3373, 3097, 3010, 2840, 1746, 1640, 1518, 1466, 1306, 1258, 1170, 1056, 840  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.19 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.87 (s, 6H, 2 $\times$ O $\text{CH}_3$ ); 7.24 (t, 4H); 7.51-7.62 (m, 4H); 7.77 (d, 2H); 8.20 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 19.0, 55.6, 55.7, 107.9, 115.0, 115.5, 121.4, 121.9, 125.4, 128.6, 131.3, 140.6, 141.3, 142.3, 149.3, 160.6, 161.5.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-klórifenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (114c)**

A reakcióelegyet 2 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,38 g (41%), op.: 176-179 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3062, 2921, 1713, 1607, 1493, 1377, 1278, 1093, 1013, 829  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.47 (d, 1H); 6.68 (t, 1H); 7.28-7.41 (m, 9H); 7.47-7.54 (m, 4H); 8.00 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.1, 36.5, 105.6, 117.9, 119.5, 127.5, 128.7, 128.8, 129.0, 129.1, 129.6, 130.4, 131.6, 132.3, 135.6, 136.5, 144.1, 145.8, 167.6. Pontos tömeg  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{OS}$  (459.12): számított: 459.1195, talált: 459.1172.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-klórifenil)-4-(4-metoxifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (114d)**

A reakcióelegyet 16 órát kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,6 g (62%), op.: 196-208 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3066, 3003, 2917, 2840, 1721, 1605, 1518, 1494, 1383, 1249, 1094, 1021, 1001, 812  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.86 (s, 3H, O  $\text{CH}_3$ ); 4.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.47 (d, 1H); 6.68 (t, 1H); 7.03 (d, 2H); 7.24-7.39 (m, 10H); 8.01 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.8, 36.2, 50.3, 105.4, 114.6, 117.7, 119.2, 124.5, 127.3, 128.4, 128.5, 128.6, 129.9, 131.3, 135.3, 136.3, 144.2, 145.4, 159.8. Elemanalízis  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$  (489.13): számított: C, 66.18; H, 4.94; N, 8.58; S, 6.54. Talált: C, 65.88; H, 5.11; N, 8.55; S, 6.88.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metilfenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (114e)**

A reakcióelegyet 6 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,12 g (13%), op.: 156-163 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3054, 2920, 1710, 1605, 1512, 1376, 1279, 1237, 1161, 1010, 816  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.49 (d, 1H); 6.66 (t, 1H); 7.15 (d, 2H); 7.25-7.53 (m, 11H); 7.94 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.1, 20.9, 36.5, 106.0, 118.1, 118.5, 127.4, 127.6, 128.6, 128.9, 129.4, 129.5, 131.1, 134.8; 135.7, 143.6, 145.1, 157.3.

**5-[(1Z,3E)-4-(benziltio)penta-1,3-dien-1-il]-2-(4-metoxifenil)-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (114g)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék sárga kristályos anyag. Termelés: 0,06 g (13%), op.: 140-154 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3054, 2913, 2836, 1710, 1604, 1513, 1380, 1252, 1161, 1031, 829  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.78 (s, 3H, O  $\text{CH}_3$ ); 4.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.49 (d, 1H); 6.65 (t, 1H); 6.87 (d, 2H); 7.25-7.53 (m, 11H); 7.94 (d, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.1, 36.5, 55.4, 106.0, 114.1, 118.1, 120.2, 127.5, 127.6, 128.6, 128.9, 129.5, 131.0, 131.4, 132.6, 135.7, 143.5, 145.0, 157.2. Pontos tömeg  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (455.17): számított: 455.1663, talált: 455.1668.

**3-(4-metilfenil)-1-({6-[(4-metilfenil)sulfanil]piridin-2-il}metil)-1-fenilkarbamid (115a)**

A reakcióelegyet 5 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,072 g (8%), op.: 115-121 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3276, 3037, 2914, 1721, 1674, 1597, 1582, 1549, 1527, 1443, 1205, 1173, 801  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.14 (d, 1H); 6.82 (d, 1H); 7.06 (t, 2H); 7.23-7.38 (m, 6H); 7.45-7.60 (m, 6H); 10.62 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.7, 21.3, 41.4, 112.0, 116.3, 120.0, 124.1, 128.1, 128.9, 129.2, 129.3, 129.7, 129.9, 130.2, 130.8, 131.2, 132.4, 135.3, 137.4, 138.5, 140.6, 150.4, 154.0, 167.6.

**1-(4-metoxifenil)-3-(4-metilfenil)-1-((6-[(4-metilfenil)szulfanil]piridin-2-il)metil)karbamid (115b)**

A reakcióelegyet 3 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,063 g (7%), op.: 106-112 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3276, 2934, 2838, 1724, 1686, 1609, 1551, 1511, 1447, 1250, 1166, 1027,807  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.79 (d, 2H); 6.82-7.41 (m, 13H); 10.52 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.7, 21.3, 41.5, 55.5, 114.1, 114.6, 115.2, 116.2, 120.0, 121.6, 124.8, 128.2, 129.2, 129.7, 130.1, 130.6, 130.8, 131.2, 131.9, 135.3, 138.5, 140.4, 150.7, 156.2, 160.6.

**1-[[6-(benziltio)piridin-2-il]metil]-1-(4metoxifenil)-3-(4-metilfenil)karbamid (115f)**

A reakcióelegyet 6 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,24 g (25%), op.: 84-88 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3326, 3290, 3035, 2955, 2834, 1714, 1648, 1551, 1509, 1252, 1205, 1163, 1029, 830  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.06 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.84 (dd, 2H); 6.94 (d, 2H); 7.20-7.36 (m, 11H); 7.45 (d, 2H); 10.63 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24.4, 36.6, 55.4, 114.1, 114.2, 114.5, 121.7, 127.2, 127.4, 128.2, 128.5, 128.6, 128.8, 129.0, 130.6, 131.8, 136.3, 150.8, 160.5, 174.5.

**1-[[6-(benziltio)piridin-2-il]metil]-1,3-bisz(4-metoxifenil)karbamid (115h)**

A reakcióelegyet 7 napig kevertetjük. A termék fehér kristályos anyag. Termelés: 0,08 g (9%), op.: 82-91 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3290, 2955, 2933, 1714, 1551, 1509, 1252, 1205, 1163, 1029, 830  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.77 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.06 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.82-6.95 (m, 6H); 7.19-7.30 (m, 8H); 7.45 (d, 2H); 10.62 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 34.4, 36.6, 55.4, 114.2, 114.3, 114.4, 114.5, 114.9, 121.7, 127.1, 127.2, 127.4, 128.2, 128.6, 128.8, 129.0, 130.7, 131.8, 136.3, 150.8, 156.3, 160.6, 174.5.

**Általános recept imidazo-piridin származékok (116) előállítására:**

A megfelelő piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-*N*-arilimid (**107a-d**) (0,001 mól) és a megfelelő aril-izocianát (0,003 mól) absz. diklórmetános (22 ml) oldatát szobahőmérsékleten kevertetjük 15 percig. A kevertetés során kivált sárga kristályokat szűrjük, mossuk étterrel és így kapjuk meg az imidazo-piridin származékokat (**116**).

**(2Z)-2-[1-(4-metilfenil)-2-oxo-3-fenil-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]-*N*-feniletamid (116a,e)**

Termelés: 0,26 g (59%), op.: 149-151 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3249, 3056, 1755, 1650, 1592, 1553, 1497, 1437, 1301, 1249, 1167, 1141, 1017, 750  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.28 (s, 1H,  $\text{C}_\alpha\text{H}$ ); 5.42 (d, 1H); 6.85 (t, 1H); 6.97 (t, 1H); 7.12-7.35 (m, 7H); 7.46-7.61 (m, 5H); 8.10 (d, 1H); 8.95 (s, 1H,  $\text{CONH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 20.5, 82.4, 82.9, 112.0, 118.4, 121.1, 122.6, 127.2, 128.2, 129.4, 129.8, 131.0, 131.4, 133.7, 140.7, 141.6, 144.2, 153.6, 165.2.

**(2Z)-*N*-(4-metoxifenil)-2-[3-(4-metoxifenil)-1-(4-metilfenil)-2-oxo-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]etánamid (116b,f)**

Termelés: 0,28 g (57%), op.: 158-164 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3256, 3110, 3040, 2935, 2837, 1743, 1647, 1559, 1510, 1241, 1166, 1029, 826  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.65 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.18 (s, 1H,  $\text{C}_\alpha\text{H}$ ); 5.27 (dd, 1H,  $J = 7 + 1.1$  Hz, H7a), 6.72 (m, 2H, H3''' + H5'''); 6.90 (dd, 1H,  $J = 9 + 7$  Hz, H7), 7.10 (m, 2H, H3'' + H5''), 7.20 (m, 2H, H2' + H6'); 7.29 (m, 2H, H3' + H5'); 7.35 (m, 2H, H2''' + H6'''); 7.51 (m, 2H, H2'' + H6''); 8.05 (dd, 1H,  $J = 9 + 1.1$  Hz, H6); 8.78 (s, 1H,  $\text{CONH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 21.6 ( $\text{CH}_3$ ); 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ); 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ); 82.8 (C7a), 83.7 ( $\text{C}_\alpha$ ), 112.6 (C6); 114.3 (C3''' + C5'''); 115.7 (C3'' + C5''); 120.6 (C2''' + C6'''); 123.3 (C2' + C6'); 124.1 (C1''); 129.6 (C2'' + C6''); 130.2 (C3' + C5'); 131.9 (C7); 134.5 (C1'), 134.7 (C1'''), 137.9 (C4'); 142.8 (C3a); 144.6 (C5); 154.6 (C4'''); 154.7 (C2); 160.6 (C4''); 165.7 ( $\text{HNC=O}$ ). Pontos tömeg  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  (494.20): számított: 494.1942, talált: 494.1954.

**(2Z)-2-[1-(4-klórfeńil)-2-oxo-3-feńil-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]-N-feńiletilamid (116c)**

Termelés: 0,26 g (57%), op.: 164-168 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3293, 3126, 3095, 3064, 1754, 1647, 1560, 1497, 1437, 1253, 1184, 1092, 1015  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 4.13 (s, 1H, C<sub>6</sub>H); 5.39 (d, 1H); 6.82 (t, 1H); 6.95 (t, 1H); 7.15 (t, 2H); 7.38 (d, 2H); 7.49 (d, 1H); 7.52-7.62 (m, 7H); 8.12 (d, 1H); 8.97 (s, 1H, CONH).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 83.1, 83.9, 112.4, 118.8, 121.7, 124.5, 127.8, 128.7, 129.2, 130.1, 130.2, 131.4, 131.9, 132.1, 134.8, 141.1, 142.1, 144.6, 153.4, 165.5. Pontos tömeg C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (454.12): számított: 454.1210, talált: 454.1197.

**(2Z)-2-[1-(4-klórfeńil)-3-(4-metoxifeńil)-2-oxo-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]-N-(4-metoxifeńil)etánamid (116d)**

Termelés: 0,23 g (45%), op.: 154-158 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3271, 3107, 2935, 2835, 1754, 1652, 1557, 1508, 1447, 1254, 1165, 1092, 1028, 830  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 3.64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.07 (s, 1H); 5.28 (d, 1H); 6.72 (d, 1H); 6.90 (t, 1H); 7.09 (d, 2H); 7.31 (dd, 4H); 7.54 (dd, 4H); 8.08 (d, 1H); 8.81 (s, 1H, CONH).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 55.4, 55.9, 82.7, 83.9, 112.3, 113.9, 115.4, 120.4, 123.7, 124.5, 129.2, 129.4, 131.6, 132.0, 134.3, 134.8, 142.5, 144.3, 153.6, 154.4, 160.3, 165.3.

**1-(4-metoxifeńil)-5-metil-3-(4-metilfeńil)-2-oxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium klorid (113b) reakciója 4-metoxi-feńil-izocianáttal DBU jelenlétében:**

Az 1-(4-metoxifeńil)-5-metil-3-(4-metilfeńil)-2-oxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium klorid (**113b**) (100 mg, 2 mmól) 8 ml absz. acetónitriles oldatához hozzáadunk 31 mg (2 mmól) DBU-t és 60 mg (4 mmól) 4-metoxi-feńil-izocianátot és szobahőmérsékleten kevertetjük 10 percig. A kivált sárga kristályokat szűrjük, mossuk éterral és így kapjuk (2Z)-N-(4-metoxifeńil)-2-[3-(4-metoxifeńil)-1-(4-metilfeńil)-2-oxo-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]etánamidot (**116b**). Termelés: 0,09 g (90%).

**5-metil-3-(4-metilfenil)-1-fenil-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (108a) reakciója 4-metoxi-fenil-izocianáttal DBU jelenlétében:**

Az 5-metil-3-(4-metilfenil)-1-fenil-2-tioxo-2,3-dihidro-1H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridin-4-ium tetrafluoroborát (**108a**) (100 mg; 2,4 mmól) 8 ml absz. acetonitriles oldathoz hozzáadunk 36 mg (2,4 mmól) DBU-t és 60 mg (4 mmól) 4-metoxi-fenil-izocianátot és szobahőmérsékleten kevertetjük 30 percet. A kivált sárga kristályokat szűrjük, mossuk éterral és így kapjuk (2Z)-N-(4-metoxifenil)-2-[1-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]etánamidot (**119**). Termelés: 0,05 g (60%), op.: 145-148 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3292, 3043, 2924, 2828, 1650, 1553, 1508, 1348, 1271, 1160, 1037, 831  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.30 (s, 1H, CH); 5.23 (d, 1H); 6.75 (d, 2H); 6.92 (t, 1H); 7.34 (s, 6H); 7.62 (s, 5H); 8.08 (d, 1H); 8.72 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 20.8, 44.9, 55.1, 82.4, 82.8, 112.2, 113.5, 113.7, 117.2, 120.2, 120.6, 125.3, 125.5, 127.6, 128.3, 128.8, 129.0, 129.4, 129.9, 130.0, 130.6, 131.2, 132.1, 132.4, 133.0, 133.7, 134.7, 135.0, 138.4, 138.6, 142.6, 143.8, 144.9, 150.2, 154.0, 155.2, 164.7, 167.3, 171.1, 177.4. Pontos tömeg  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$  (480.16): számított: 480.1607, talált: 480.1620.

**N-(4-metoxifenil)-2-[3-(4-metoxifenil)-1-(4-metilfenil)-2-oxo-2,3-dihidro-1H-imidazo[4,5-b]piridin-5-il]acetamid (120a)**

A (2Z)-N-(4-metoxifenil)-2-[3-(4-metoxifenil)-1-(4-metilfenil)-2-oxo-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]etánamidot (**116b**) (0,494 g, 0,001 mól) szobahőmérsékleten állni hagyjuk absz. acetonitrilben 14 napig. Bepároljuk, a kapott fehér kristályokat szűrjük, mossuk éterral. Termelés: 0,48 g (97%). Op.: 211-215 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3281, 3130, 3060, 3016, 2937, 2837, 1728, 1661, 1513, 1457, 1408, 1299, 1256, 1171, 1030, 821  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.78 (s, 2H,  $\text{C}_\alpha\text{H}_2$ ); 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.73 (m, 2H,  $\text{H}_3'' + \text{H}_5''$ ); 6.99 (d, 1H,  $J = 7.7$  Hz, H6); 7.09 (m, 4H,  $\text{H}_2'' + \text{H}_6'' + \text{H}_3'' + \text{H}_5''$ ); 7.29 (d, 1H,  $J = 7.7$  Hz, H7); 7.35 (m, 2H,  $\text{H}_3' + \text{H}_5'$ ); 7.42 (m, 2H,  $\text{H}_2' + \text{H}_6'$ ); 7.60 (m, 2H,  $\text{H}_2'' + \text{H}_6''$ ); 9.59 (s, 1H, CONH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.2 ( $\text{C}_\alpha$ ); 44.9 ( $\text{C}_\alpha$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ); 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ); 113.9 ( $\text{C}_3'' + \text{C}_5''$ ); 114.7 ( $\text{C}_3' + \text{C}_5'$ ); 115.9 (C7), 117.7 (C6), 120.9 ( $\text{C}_2'' + \text{C}_6''$ ); 123.0 (C7a); 125.4 ( $\text{C}_2' + \text{C}_6'$ ); 125.6 ( $\text{C}_1''$ ); 128.0 ( $\text{C}_2'' + \text{C}_6''$ ); 130.3 ( $\text{C}_3' + \text{C}_5'$ ), 130.9 ( $\text{C}_1'$ ); 131.4 ( $\text{C}_1''$ ); 138.5 ( $\text{C}_4'$ ); 143.0 (C3a), 146.8 (C5), 152.0 (C2); 155.9 ( $\text{C}_4''$ ), 159.4 ( $\text{C}_4''$ ), 166.9 ( $\text{CONH}$ ). Pontos tömeg  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  (494.20): számított: 494.1942, talált: 494.1954.



**2-[1-(4-klórfenil)-3-(4-metoxifenil)-2-oxo-2,3-dihidro-1H-imidazo[4,5-b]piridin-5-il]-N-(4-metoxifenil)acetamid (120b)**

A (2Z)-2-[1-(4-klórfenil)-3-(4-metoxifenil)-2-oxo-1,2,3,7a-tetrahidro-5H-imidazo[4,5-b]piridin-5-ilidén]-N-(4-metoxifenil)etánamidot (**116d**) (0,515 g, 0,001 mól) szobahőmérsékleten állni hagyjuk absz. acetonitrilben 14 napig. Bepároljuk, a kapott fehér kristályokat szűrjük, mossuk éterral. Termelés: 0,5 g (97%). Op.: 221-223 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3348, 1713, 1697, 1513, 1454, 1408, 1255, 1179, 832  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.54 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.79 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.73 (d, 2H); 7.02 (d, 1H); 7.08 (d, 3H); 7.24 (s, 1H); 7.31 (d, 1H); 7.52 (s, 5H); 7.58 (d, 2H); 9.48 (s, 1H,  $\text{CONH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 44.8, 55.4, 55.5, 113.8, 114.7, 115.9, 117.8, 120.8, 122.3, 125.3, 126.7, 128.0, 129.9, 131.3, 132.1, 133.8, 143.0, 147.3, 151.7, 155.9, 159.5, 166.7.

**Általános recept 6-szubsztituált-10-oxo-11,11-difenil-4,4a,10,11-tetrahidro-9H-9-aza-11b-azoniabenzofluorén klorid előállítására:**

A megfelelő pirdingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (**107**) (0,001 mól) absz. diklórmetános (11 ml) oldatához hozzáadunk 0,388 g (0,002 mól) difenilketént és szobahőmérsékleten kevertetjük 7 napig. A kivált fehér kristályokat szűrjük, mossuk éterral. Acetonitrilből kristályosítjuk át.

**6-metil-10-oxo-11,11-difenil-4,4a,10,11-tetrahidro-9H-9-aza-11b-azoniabenzofluorén klorid (122a,c)**

Termelés: 0,09 g (21%), op.: 212-220 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3478, 3278, 2997, 2835, 1684, 1657, 1619, 1490, 1449, 1345, 1319, 1198, 813  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 1.76 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.98 (dd, 1H,  $J = 17.6 + 11.2$  Hz,  $\text{H}_{4\alpha}$ ); 3.56 (ddd, 1H,  $J = 11.2 + 7.8 + 5.6$  Hz,  $\text{H}_{4\alpha}$ ); 3.88 (dd, 1H,  $J = 17.6 + 7.8$  Hz,  $\text{H}_{4\beta}$ ); 4.40 (d, 1H,  $J = 9.8$  Hz,  $\text{H}_8$ ); 5.86 (dd, 1H,  $J = 9.8 + 1.2$  Hz,  $\text{H}_7$ ); 5.94 (dd, 1H,  $J = 5.6 + 1.2$  Hz,  $\text{H}_7$ ); 5.94 (dd, 1H,  $J = 5.6 + 1.2$  Hz,  $\text{H}_5$ ); 6.80 (m, 2H,  $\text{H}_2'' + \text{H}_6''$ ); 7.17 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{H}_1$ ); 7.20 – 7.40 (m, 5H,  $\text{H}_3'' + \text{H}_4'' + \text{H}_5'' + \text{H}_2' + \text{H}_6'$ ); 7.45 (m, 3H,  $\text{H}_3' + \text{H}_4' + \text{H}_5'$ ); 8.11 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{H}_3$ ); 8.45 (t, 1H,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{H}_2$ ); 10.6 (s, 1H,  $\text{H}_9$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 21.0 ( $\text{C}_\text{H}_3$ ); 38.5 ( $\text{C}_4$ ); 44.9 ( $\text{C}_{4a}$ ); 62.0 ( $\text{C}_{11}$ ); 83.0 ( $\text{C}_{8a}$ ); 119.3 ( $\text{C}_8$ ); 122.9 ( $\text{C}_5$ ); 124.1 ( $\text{C}_3$ ); 128.8 ( $\text{C}_3'' + \text{C}_4'' + \text{C}_5''$ ); 129.0 ( $\text{C}_2' + \text{C}_6'$ ); 129.3 ( $\text{C}_1 + \text{C}_6$ ); 130.1 ( $\text{C}_4'$ ); 130.6 ( $\text{C}_3' + \text{C}_5'$ ); 130.8 ( $\text{C}_2'' + \text{C}_6''$ ); 131.6 ( $\text{C}_7$ ); 137.2 ( $\text{C}_1'$ ); 142.5 ( $\text{C}_1''$ ); 146.6 ( $\text{C}_2$ ); 153.6 ( $\text{C}_{11}$ ); 157.6 ( $\text{C}_{3a}$ ); 167.5 ( $\text{C}_{10}$ ).  $^{15}\text{N}$  NMR (DMSO): -265.0 (N9); -180.1 (N11b).

**6-kloro-10-oxo-11,11-difenil-4,4a,10,11-tetrahidro-9H-9-aza-11b-azoniabenzofluorén klorid (122b)**

Termelés: 0,09 g (20%), op.: 246-252 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3374, 2994, 2826, 1695, 1618, 1491, 1449, 1312, 1198, 1048, 811  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 3.22 (dd, 1H); 3.86 (dd, 1H); 4.00 (dd, 1H); 4.62 (d, 1H); 6.06 (d, 1H); 6.47 (d, 1H); 6.81 (s, 2H); 7.25-7.33 (m, 6H); 7.55 (s, 3H); 8.21 (d, 1H); 8.54 (t, 1H); 10.83 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$ : 37.5, 45.7, 61.6, 81.6, 122.0, 123.9, 124.9, 125.7, 128.5, 129.2, 129.9, 130.4, 130.5, 136.6, 142.1, 146.6, 153.3, 157.1, 167.0.

***Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimidek (107) reakciója difenilketénnel metilén-bromidban:***

A megfelelő piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (107) (0,001 mól) metilénbromidos (11 ml) oldatához hozzáadunk 0,388 g (0,002 mól) difenilketént és szobahőmérsékleten kevertetjük 7 napig. A kivált barnásfehér kristályokat szűrjük, mossuk étterrel. Acetonitrilből kristályosítjuk át és így kapjuk meg a 6-metil-10-oxo-11,11-difenil-4,4a,10,11-tetrahidro-9H-9-aza-11b-azoniabenzofluorén bromidot (122a,c). Op.: 266-272 °C.

***Piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimidek (107) reakciója difenilketénnel tetrabutil-ammónium-bromid jelenlétében:***

A megfelelő piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (107) (0,001 mól) absz. diklórmetános (11 ml) oldatához hozzáadunk 0,644 g (0,002 mól) tetrabutil-ammónium-bromidot és 0,388 g (0,002 mól) difenilketént, és szobahőmérsékleten kevertetjük 7 napig. A kivált barnásfehér kristályokat szűrjük, mossuk étterrel. Acetonitrilből kristályosítjuk át és így kapjuk meg a 6-metil-10-oxo-11,11-difenil-4,4a,10,11-tetrahidro-9H-9-aza-11b-azoniabenzofluorén bromidot (122a,c). Op.: 266-272 °C.

***Általános recept 3-[1-aril-2-oxo-3,3-difenil-2,3-dihidro-1H-pirrolo[3,2-b]piridin-5-il]-1,1-difenilprop-1-én-2-il-difenilacetát előállítására:***

A megfelelő piridingyűrűn metilcsoportot tartalmazó ariltiopiridinium-N-arilimid (107) (0,001 mól) absz. diklórmetános (11 ml) oldatához hozzáadunk 0,582 g (0,003 mól) difenilketént és szobahőmérsékleten kevertetjük 7 napig. A kivált fehér kristályokat szűrjük, mossuk étterrel. Acetonitrilből kristályosítjuk át.

**3-[1-(4-klórfenil)-2-oxo-3,3-difenil-2,3-dihidro-1H-pirrolo[3,2-b]piridin-5-il]-1,1-difenilprop-1-én-2-il-difenilacetát (126a)**

Termelés: 0,09 g (15%), op.: 183-185 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3444, 3058, 3028, 2922, 1754, 1732, 1515, 1450, 1119, 697  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.89 (s, 2H,  $\text{C}\alpha\text{H}_2$ ), 4.72 (s, 1H,  $\text{C}\delta\text{H}$ ); 6.62 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz, H6); 6.77 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz, H7); 6.89 (m, 4H, 2\*H2 + 2\*H6 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 7.08 (m, 4H, 2\*H3 + 2\*H5 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 7.11 (m, 2H, 2\*H4 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 7.15 (m, 2H, H2 + H6 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )); 7.17 (m, 2H, H3 + H5 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )); 7.19 (m, 1H, H5 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )); 7.23 (m, 1H, H5 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )); 7.24 (m, 2H, H3 + H5 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )); 7.27 (m, 2H, 2\*H4 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 7.29 (m, 4H, 2\*H3 + 2\*H5 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 7.31 (m, 2H, H2' + H6'); 7.35 (m, 2H, H3' + H5'); 7.46 (m, 2H, H2 + H6 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )); 7.55 (m, 4H, 2\*H2 + 2\*H6 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); 39.0 (C $\alpha$ ); 57.1 (C $\delta$ ); 61.4 (C3); 116.2 (C7); 122.4 (C6); 126.3 (C2' + C6'); 127.2 (2\* C4 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 127.3 (C4 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )); 127.6 (C4 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )); 127.65 (2\*C4 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 128.3 (C3 + C5 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )), 128.4 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )), 128.55 (2\*C3 + 2\*C5 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 128.57 (2\*C3 + 2\*C5 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 128.8 (2\*C2 + 2\*C6 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 129.0 (2\*C2 + 2\*C6 ( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 129.3 (C2 + C6 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )); 130.1 (C2 + C6 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )); 130.5 (C3' + C5'); 131.5 (C1'); 133.4 (C7), 136.9 (C7a); 138.1 (2\*C1( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 138.5 (C4'); 139.2 (C1 ( $\text{Ph}_{2\text{C}_7}$ )); 139.6 (C1 ( $\text{Ph}_{1\text{C}_7}$ )); 140.8 (2\*C1( $\text{Ph}_{\text{C}\delta}$ )); 144.3 (C $\beta$ ); 151.9 (C5); 152.4 (C3a); 170.7 (O-C=O), 175.1 (C2). Elemanalízis  $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_3$  (798.26): számított: C, 81.14; H, 4.92; N, 3.50. Talált: C, 80.85; H, 4.95; N, 3.57.

**3-[1-(4-metilfenil)-2-oxo-3,3-difenil-2,3-dihidro-1H-pirrolo[3,2-b]piridin-5-il]-1,1-difenilprop-1-én-2-il-difenilacetát (126b)**

Termelés: 0,1 g (13%), op.: 163-170 °C. IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3391, 3060, 3029, 2923, 1735, 1707, 1598, 1493, 1451, 1364, 1278, 1155, 1087, 1015, 702  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.34 (s, 1H,  $\text{C}\delta\text{H}$ ); 6.93 (d, 1H); 7.00 (m, 7H); 7.19-7.24 (m, 7H); 7.28-7.38 (m, 14H); 7.45-7.50 (m, 7H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 51.4, 62.9, 116.2, 123.3, 127.0, 127.3, 127.4, 127.6, 127.7, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 129.0, 129.2, 129.9, 132.2, 134.0, 136.6, 137.8, 140.1, 149.4, 152.8, 174.7.

## 6. Irodalom jegyzék

1. A. Messmer, A. Gelléri, Gy. Hajós, *Tetrahedron*, **42**, 4827 (1986).
2. A. Messmer, Gy. Hajós, G. Timári, *Tetrahedron*, **48**, 8451 (1992).
3. A. Messmer, Gy. Hajós, G. Timári, *Monatshefte*, **119**, 1113-9 (1988).
4. A. Messmer, P. Kövér, Zs. Riedl, Á. Gömöry, Gy. Hajós, *Tetrahedron*, **58**, 3613-3618 (2002).
5. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).
6. R. Sustmann, *Tetrahedron Letters*, 2717 (1971).
7. K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7287 (1973).
8. T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kakehi, *J. Org. Chem.*, **36**, 2978 (1971).
9. R. Huisgen, R. Temme, *Eur. J. Org. Chem.*, 387-401 (1998).
10. De Pablo, Maria S.; Gandasegui, Teresa; Vaquero, Juan J.; Garcia Navio, Jose L.; Alvarez-Builla, Julio, *Tetrahedron*, **48**, 8793-800 (1992).
11. Minguez, Jose M.; Castellote, Maria I.; Vaquero, Juan J.; Garcia Navio, Jose L.; Alvarez-Builla, Julio; Castano, Obis; Andres, Jose L., *J. Org. Chem.*, **61**, 4655-4665 (1996).
12. H. Seidl, R. Huisgen, R. Grashey, *Chemise Berichte*, **102**, 926-930 (1969).
13. Black, Watson, *Tetrahedron Letters*, **41**, 4191-4194 (1972).
14. Y. Kurasawa, N. Yoshishiba, T. Kureyama, T. Okano, A. Takada, *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 1653-1656 (1992).
15. M. Sakamoto; K. Miyazawa; K. Keiko; Y. Tomimatsu, *Heterocycles*, **12**, 231-237 (1979).
16. S. Jayakumar, V. Kumar, M. P. Mahajan, *Tetrahedron Letters*, **42**, 2235-2237 (2001).
17. R. M. Butler, A. M. Evans, A. M. Gillian, J. P. James, E. M. McNeela, D. Cunningham, P. McArdle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2537 (1990).
18. Zs. Riedl; P. Kövér; T. Soós; Gy. Hajós; O. Egyed; L. Fábán; A. Messmer, *J. Org. Chem.*, **68**, 5652-5659 (2003).
19. M. W. Barker, W. McHenry, *J. Org. Chem.*, **44**, 1175 (1979).
20. K. Yamaguchi, C. Kai, Y. Yoshitake, K. Harano, *Eur. J. Org. Chem.*, 826-834 (2004).
21. A. C. Cope, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 441 (1940).

22. J. T. Sharp, J-P. Strachan, M. J. Crawshaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 443-451 (1999).
23. M. H. Weston, K. Nakajima, M. Parvez, T. G. Back, *Chem. Commun.*, 3903-3905 (2006).
24. K. Blast, T. Durst, R. Huisgen, K. Linder, R. Temme, *Tetrahedron*, **54**, 3745-3764 (1998).
25. K. Blast, T. Durst, H. Huber, R. Huisgen, K. Linder, D. S. Stephenson, R. Temme, *Tetrahedron*, **54**, 8451-8468 (1998).
26. J. Valenciano, E. Sanches-Pavon, A. M. Cuardo, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla, *J. Org. Chem.*, **66**, 8528 (2001).
27. I. Devi, N. Harsha, P. J. Bhuyan, *Tetrahedron Letters*, **45**, 2405 (2004).
28. T. Ritter, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 936 (2005).
29. R. Palkó, Zs. Riedl, O. Egyed, L. Fábíán, Gy. Hajós, *J. Org. Chem.*, **71**, 7805-7812 (2006). **Függelék 1.**
30. P. Molina, M. Alarjan, A. Arques, H. Hernandez, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1891 (1984).
31. B. Bertina, E. Rouvier, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **66**, 287 (1994).
32. E. Weissflog, *Phosphorus Sulfur*, **12**, 89 (1981).
33. N. Ono, H. Miyake, T. Saito, A. Kaji, *Synthesis*, **11**, 952 (1980).
34. H. K. Patney, *Org. Prepr. Proc. Int.*, **26**, 377 (1994).
35. K. Tanaka, A. Kaori, *Org. Lett.*, **7**, 1537 (2005).
36. Gy. Hajós, A. Kotschy, *Acta Chim. Slovenica*, **45**, 285 (1998).
37. I. Nagy, D. Kónya, Zs. Riedl, A. Kotschy, G. Timári, A. Messmer, Gy. Hajós, *Tetrahedron*, **59**, 7485-7489 (2003).
38. J. F. Kuethe, A. Wong, I. W. Davies, *J. Org. Chem.*, **69**, 7752-7754 (2004).
39. J. P. Scott, *Synlett*, **13**, 2083-2086 (2006).
40. H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.*, **32**, 3938-3941 (1967).
41. R. Palkó, O. Egyed, P. Bombicz, Zs. Riedl, Gy. Hajós, *Tetrahedron*, **64**, 10375-10380 (2008). **Függelék 2.**
42. J. J. Baldwin, K. Mensler, G.S. Ponticello, *J. Org. Chem.*, **43**, 4878 (1978).

43. L. Filák, T. A. Rokob, Á. Gy. Vaskó, O. Egyed, Á. Gömöry, Zs. Riedl, Gy. Hajós, *J. Org. Chem.*, **73**, 3900 (2008).
44. P. Molina, E. Aller, M.A. Lorenzo, *Synthesis*, 1239 (1993).
45. R. S. Kanth, D. Maitraie, V. G. Reddy, B. Narsaiah, S. P. Rao, *Heterocycles*, **65**, 1415 (2005).
46. F. Popowycz, S. Routier, B. Joseph, J-Y. Mérour, *Tetrahedron*, **63**, 1031 (2007).
47. E. B. Babaev, A. V. Efimov, A. A. Tsisevich, A.A. Nevskaya, V. B. Rybakov, *Mendeleev Commun.*, **17**, 130-132 (2007).
48. C. D. Rosa, S. Gil, P. Rodríguez, M. Parra, *Synthesis*, **18**, 3092-3098 (2006).
49. A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.*, 184-187 (1941).
50. R. D. Kimbrough, *J. Org. Chem.*, **29**, 1242-1245 (1964).
51. W. Ried, R. Dietrich, *Liebigs Ann. Chem.*, **666**, 113-135 (1963).

## 7. Függelék

### Függelék 1.

R. Palkó, Zs. Riedl, O. Egyed, L. Fábián, Gy. Hajós: New facile tandem route to oxo- and thioxo[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyridinium salts; *J. Org. Chem.*, **71**, 7805-7812 (2006).

### Függelék 2.

R. Palkó, O. Egyed, P. Bombicz, Zs. Riedl, Gy. Hajós: Formation of new pyridyl substituted enamines. Observation of a diaza-Cope rearrangement; *Tetrahedron*, **64**, 10378-10380 (2008).

### **Függelék 1.**

R. Palkó, Zs. Riedl, O. Egyed, L. Fábíán, Gy. Hajós: New facile tandem route to oxo- and thioxo[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyridinium salts; *J. Org. Chem.*, **71**, 7805-7812 (2006).



## **Függelék 2.**

R. Palkó, O. Egyed, P. Bombicz, Zs. Riedl, Gy. Hajós: Formation of new pyridyl substituted enamines. Observation of a diaza-Cope rearrangement; *Tetrahedron*, **64**, 10378-10380 (2008).

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom az MTA Kémiai Kutatóközpont Biomolekuláris Kémiai Intézetének, hogy munkámat lehetővé tette és támogatta.

Kiemelt köszönettel tartozom témavezetőmnek, dr. Riedl Zsuzsannának, az MTA doktorának, hogy munkámat lehetővé tette, mindvégig szakmailag és emberileg támogatta. Külön köszönetemet szeretném kifejezni dr. Hajós Györgynek a szoros szakmai együttműködésért.

Köszönetemet fejezem ki kollégáimnak dr. Gróf Csillának, dr. Nagy Ildikónak, Csányi Dorottyának, Vaskó Ágnes Gyöngyvérnek, Takács Daniellának és Filák Lászlónak a tartalmas szakmai együttműködésért.

Köszönet illeti Vincze Andreát és Pappné Borsos Évát a mindennapi munkában nyújtott segítségükért.

Végül köszönetet szeretnék mondani Lejtoviczné Egyed Orsolyának az NMR spektrumok felvételéért és azok kiértékelésében nyújtott segítségéért, valamint Karácsony Józsefnek az elemanalízisekért és Gömör Ágnesnek a tömegspektrumok felvételéért.