

УДК 547.792.2.+ 547.556. + 547.789

Кут М.М., к.х.н., доц.; Кут Д.Ж., асп.; Онисько М.Ю., д.х.н., доц.;
Лендел В.Г., д.х.н., проф.

АРИТЕЛУРОХЛОРУВАННЯ 4,5-ДИАРИЛЗАМІЩЕНИХ 3-АЛІЛТІО-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна, 46;
e-mail: kutmykola@ukr.net

Похідні тіазолотриазолу володіють цілим рядом біологічної активності. Найбільш ефективним та простим методом синтезу тіазолотриазолів є електрофільна внутрішньо-молекулярна циклізація ненасичених алкільних похідних 1,2,4-триазолу під дією різних електрофільних реагентів (галогени, тетрагалогеніди халькогенідів).

Раніше повідомлялося, що 3-металітїо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазол реагує з арилтелуртрихлоридом з утворенням адукту складу субстрат-електрофіл 1:1. Тому метою даної роботи є дослідження регіоселективності арилтелуроохлорування алільних тіоетерів 1,2,4-триазолу. Встановлено, що в різних розчинниках 3-алілтїо-4-феніл-5-(3-хлорофеніл)-4*H*-1,2,4-триазол з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом утворює молекулярний адукт аналогічного складу. Натомість додавання допінг-добавки натрій перхлорату до реакційного середовища змінює напрямок реакції і призводить до утворення перхлоратів 6-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-5,6-дигідро-3*H*-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ію.

Таким чином, в результаті арилтелуроохлорування 4,5-диарилзаміщених 3-алілтїо-1,2,4-триазолів одержано солі тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолу. Підібрано оптимальні умови для проходження телуро-індукованої циклізації.

Ключові слова: електрофільна циклізація; *n*-метоксифенілтелуртрихлорид; 4,5-диарилзаміщені 3-алілтїо-1,2,4-триазоли; допінг-добавка; перхлорати 6-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-5,6-дигідро-3*H*-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ію.

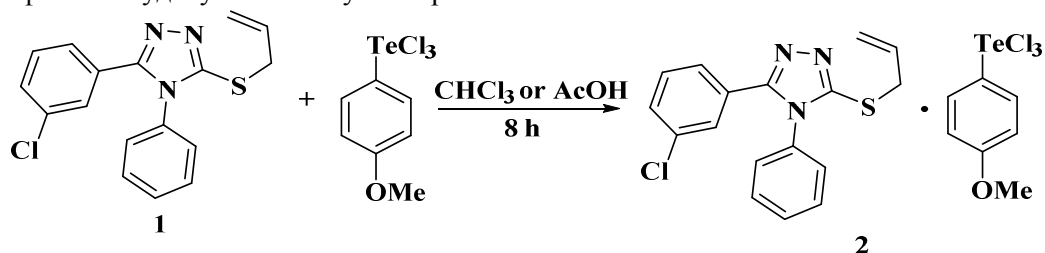
Похідні тіазолотриазолу володіють цілим рядом біологічної активності [1]. Найбільш ефективним та простим методом синтезу тіазолотриазолів є електрофільна внутрішньо-молекулярна циклізація (ЕВЦ) ненасичених алкільних похідних 1,2,4-триазолу під дією різних електрофільних реагентів (галогени, тетрагалогеніди халькогенідів) [1, 2]. З літературних даних відомо про використання таких електрофілів, як арилтелуртрихлориди в реакції з *N*-алкільними похідними 1,2,4-триазолу [3]. При аналізі даної роботи [3] виявилось, що *N*-алільні 1,2,4-триазол-3-тіони під дією *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридів зазнають циклізації з утворенням тіазолотриазолів, які містять екзоциклічну арилтелурометиленову групу.

Дані електрофільні реагенти виявились зручними синтонами і для синтезу похідних фурану, пірану та конденсованих тіазолопіримідинів [4]. Для розширення досліджень

по електрофільній циклізації з використанням *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридів в даній роботі в якості вихідних субстратів використано 4,5-дизаміщені алільні тіоетери 1,2,4-триазолу. Раніше [3] повідомлялося, що 3-металітїо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазоли реагують з арилтелуртрихлоридами в хлороформі при 6-8 годинному перемішуванні реагентів з утворенням адуктів складу субстрат-електрофіл 1:1. Тому метою даної роботи є дослідження регіоселективності арилтелуроохлорування алільних тіоетерів 1,2,4-триазолу.

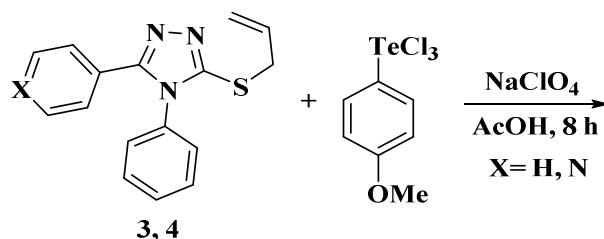
В якості модельного об'єкту дослідження в реакції з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом використано 3-(алілтїо)-4-феніл-5-(3-хлорофеніл)-4*H*-1,2,4-триазол **1**, який містить два нуклеофільні центри для проходження циклізації: кратний зв'язок алільного фрагмента та N(2) атом триазольного циклу. Встановлено, що при 8 годинному нагріванні вихідних реагентів у хлороформі чи льодяній оцтовій кислоті, як і

у випадку металільних триазолів [3], утворюються адукти складу субстрат-електрофіл 1:1. Будову комплексу **2** запропо-



Так, в спектрі ПМР адукту **2**, слід відмітити наявність пари дублетних протонів арилтелуртрихлориду при 8.34 м.ч. та 7.05 м.ч, а також сигнали протонів алільного фрагменту: метинового протону при 5.93 м.ч, два дублетних сигналів =CH₂ групи при 5.26 м.ч та 5.13 м.ч, протони SCH₂ групи ідентифіковано у вигляді дублет-дублетного сигналу при 4.93 м.ч. та триплетного при 4.82 м.ч.

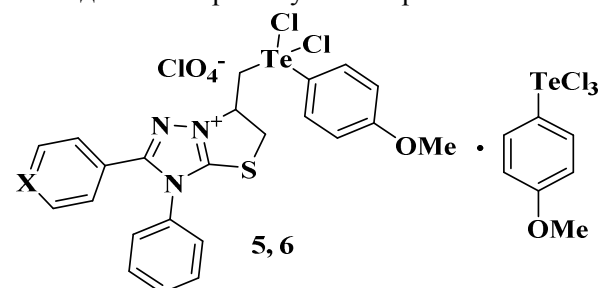
На відміну від тіоетеру **1**, тіоетери **3**, **4** в аналогічних умовах з арилтелуртрихлоридом утворюють смолоподібні продукти, які ідентифікувати не вдалося. З літературних даних відомо, що солі перхлоратної кислоти



Будову солей **5**, **6** доведено спектрально. В спектрі ПМР перхлорату **5** спостерігаються сигнали протонів телурового електрофілу у вигляді пари дублетів при 8.16 м.ч. та 7.05 м.ч. та синглету метокси-групи при 3.81 м.ч. Сигнал метинового протону ідентифіковано при 5.33 м.ч., сигнали протонів тіометильної групи при 4.94 м.ч. (дублет) та 4.81 м.ч. (триплет); сигнали протонів телурометиленової групи проявляються при 4.19 м.ч. (триплет) та 3.99 м.ч. (дублет). Нами відмічено, що в результаті арилтелурохлорування алільних тіоетерів **5**, **6** утворюються молекулярні комплекси складу тіазолотриазол-електрофіл 1:1. Сигнали протонів електрофільного реагента, який утворює молекулярний адукт в протонному спектрі проявляються парою

новано на основі спектральних даних та даних елементного аналізу.

використовуються як допінг-добавки або джерела протийонів в реакціях електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації [5-11]. Встановлено, що при додаванні сольової добавки натрій перхлорату в реакційне середовище тіоетери **3**, **4** зазнають телуро-індукованої гетероциклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом з утворенням перхлоратів 6-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-5,6-дигідро-3*H*-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ію **5**, **6**. Реакцію проводили в середовищі льодяної оцтової кислоти та при кімнатній температурі з 8-годинним перемішуванням реагентів.



дублетних сигналів при 8.34 м.ч. та 7.23 м.ч., протони метокси-групи – при 3.85 м.ч. Слід відмітити, що солі **5**, **6** утворюються незалежно від співвідношення реагентів. Двократне збільшення кількості електрофільного реагента приводить до збільшення виходів тіазолотриазолів **5**, **6**. Аналогічні комплекси були отримані в роботах [12, 13]. Підтвердженням того, що протийоном в структурах **5**, **6** є перхлорат-аніон свідчать дані елементного аналізу. Спектральні дані перхлорату **6** корелюють із спектральними даними тіазолотриазолу **5**.

Висновки

Таким чином, в результаті арилтелурохлорування 4,5-диарилзаміщених 3-алілітіо-

1,2,4-триазолів одержано солі тiazоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолу. Підбрано оптимальні умови для проходження телуро-індукованої циклізації.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для ^1H 400 МГц. Точки топлення вимірювали на приладі Stuart Melting Point 30. Елементний аналіз проводили на приладі Elementar Vario MICRO. Тіоетер **1** синтезовано за методикою [14]. Методики синтезу тіоетерів **3**, **4** описані в роботі [15].

Методика одержання адукту **2**

До 0.0025 моль тіоетеру **1** в 15 мл хлороформу чи льодяної оцтової кислоти додають розчин *n*-метоксифенілтелуртрихлориду (0.0025 моль) в 15 мл хлороформу або льодяної оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішують протягом 8 годин при кімнатній температурі. Осад відфільтровують та промивають льодяною оцтовою кислотою.

Вихід 70 %; $T_{\text{пл}}$ 64-65°C. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ (м.ч.) 8.34 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.69 (m, 2H), 7.56 (m, 4H), 7.46 (m, 3H), 7.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 5.93 (m, 1H), 5.26 (d, *J* = 17.0 Hz, 1H), 5.13 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 4.93 (dd, *J* = 16.2, 8.3 Hz, 1H), 4.82 (t, *J* = 12.0 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H). Вирахувано, % для $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}\text{STe}$: C, 43.09; H, 3.16; N, 6.28; S, 4.79. Знайдено, %: C, 42.97; H, 3.08; N, 6.14; S, 4.71.

Загальна методика одержання перхлоратів **5**, **6**

До 0.003 моль відповідного тіоетеру **3**, **4** та натрій перхлорату (0.003 моль) в 30 мл льодяної оцтової кислоти додають розчин *n*-метоксифенілтелуртрихлориду (0.006 моль) в 15 мл льодяної оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішують протягом 8 годин при кімнатній температурі. Осад відфільтровують та промивають льодяною оцтовою кислотою.

Перхлорат 6-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-2,3-дифеніл-5,6-дигідро-3H-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ію **5.** Вихід 65 %; $T_{\text{пл}}$ 149-151 °C. ^1H ЯМР (ДМСО-*d*₆): δ 8.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.56 (m, 3H), 7.47 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H), 7.41 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H),

5.33 (m, 1H), 4.94 (d, *J* = 13.9 Hz, 1H), 4.81 (t, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.19 (t, *J* = 12.0, 8.0 Hz, 1H), 3.99 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.81 (s, 3H). Вирахувано, % для $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{STe}_2$: C, 35.82; H, 2.81; N, 4.04; S, 3.08. Знайдено, %: C, 35.71; H, 2.73; N, 4.93; S, 2.92.

Перхлорат 6-((дихлоро(4-метоксифеніл)-4-теланіл)метил)-2-(піридин-4-іл)3-феніл-5,6-дигідро-3H-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ію **6.** Вихід 73 %; $T_{\text{пл}}$ 157-158°C. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ (м.ч.) 8.72 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 8.34 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.72 (m, 3H), 7.59 (d, m, 2H), 7.37 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 5.35 (m, 1H), 4.96 (t, *J* = 16.0, 8.0 Hz, 1H), 4.83 (t, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.15 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 4.00 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.81 (s, 3H). Вирахувано, % для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{STe}_2$: C, 34.63; H, 2.71; N, 5.38; S, 3.08. Знайдено, %: C, 34.51; H, 2.60; N, 5.26; S, 2.97.

Список використаних джерел

- Slivka M.V., Korol N.I., Fizer M.M. Fused bicyclic 1,2,4-triazoles with one extra sulfur atom: Synthesis, properties, and biological activity. *J. Heterocycl. Chem.* 2020, 57(9), 3236–3254. Doi: 10.1002/jhet.4044.
- Korol N.I., Slivka M.V. Recent progress in the synthesis of thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazoles (microreview). *Chem. Heterocycl. Comp.* 2017, 53(8), 852–854. Doi: 10.1007/s10593-017-2136-3.
- Rusyn I.F., Stebivka L.V., Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G. Interaction of propenyl derivatives of 1,2,4-triazole with 4-alcoxyphenyltellurium trichlorides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 38(2), 112–115.
- Kut M.M., Onysko M.Y. Aryltellurium Trihalides in the Synthesis of Heterocyclic Compounds (Microreview). *Chem. Heterocycl. Comp.* 2020, 56(5), 503–505. Doi: 10.1007/s10593-020-02688-3.
- Vaskevych A.I., Savinchuk N.O., Vaskevych R.I., Rusanov E.B., Vovk M.V. Chalcogenation/pyrrolo(pyrido)annulation of 2-(3-butenyl)quinazolin-4(3H)-ones by aryl-sulphenyl(selenenyl) chlorides. *Tetrahedron.* 2022, 111, 132722. Doi: 10.1016/j.tet.2022.132722.
- Usenko R.M., Slivka M.V., Lendel V.G. Electrophilic heterocyclization of 4,5-disubstituted 3-allylthio-4H-1,2,4-triazoles by the action of halogens. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2011, 47(8), 1029–1036. Doi: 10.1007/s10593-011-0870-5.
- Danyliuk I.Yu., Vas'kevich R.I., Vas'kevich A.I., Rusanov E.B., Vovk M.V. Sulfanyl chloride induced heterocyclization of N-(pyrazolyl)styrylacetamides.

- Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019, 194(1-2), 156–162. Doi: 10.1080/10426507.2018.1528257.
8. Usenko R.M., Slivka M.V., Khripak N.P., Lendel V.G. The peculiarities of halogenoheterocyclization of 1,2,4-triazol-3-thione allyl thioethers. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2009, 22, 127–132.
9. Dyachenko I.V., Vaskevich R.I., Vaskevich A.I., Vovk M.V. Imidazo(pyrimidine)annelated pyrido[3,2-d]pyrimidine. the synthesis and prediction of the biological activity. *J. Org. Pharm. Chem.* 2016, 14(6), 48–57. Doi: 10.24959/ophcj.16.907.
10. Saliyeva L.M., Slyvka N.Yu., Vas'kevych A.I., Vovk M.V. Cyclosulfenylation of 3-allylthiohydantoin. *J. Org. Pharm. Chem.* 2016, 14(4), 58–62. Doi: 10.24959/ophcj.16.908.
11. Tsyzyryk N.M., Danyliuk I.Y., Vaskevych A.I., Vaskevych R.I., Vovk M.V. The Synthesis of 1,5-Diaryl-4-Arylthiopyrrolidin-2-Ones by Arylsulfenylation of Styryl Acetic Acid N-Arylamides. *J. Org. Pharm. Chem.* 2015, 13(4), 3–5. Doi: 10.24959/ophcj.15.870.
12. Kut M., Onysko M., Lendel V. Investigation of interaction of 2-S-alkenyl derivative quinasolone aryltellurium trichlorides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 41(1), 86–89. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.86-89.
13. Kut M., Onysko M., Lendel V. Electrophile cyclization of 6-methylthio-5-phenyl-1,5-dihydro-4H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4-on by *p*-methoxyphenyltellurium trichloride. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 41(1), 90–93. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.90-93.
14. Khripak S.M., Usenko R.M., Slivka M.V., Lendel V.G. Synthesis and investigation of some chemical properties of thiazolo-S-triazolium halogenides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2004, 12, 61–69.
15. Slivka M.V. Synthesis of condensed and functional derivatives of 2H-1,2,4-triazole-3-thione: *Abstract. dis. k. chem. Sciences: 02.00.02, IOH NAS of Ukraine.* Kyiv, 2001.

Стаття надійшла до редакції: 20.05.2022.

ARYLTELUROCHLORINATION OF 4,5-DIARYL-SUBSTITUTED 3-ALLYLTHIO-1,2,4-TRIAZOLES

Kut M., Kut D., Onysko M., Lendel V.

Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine
e-mail: kutmykola@ukr.net

Thiazolotriazole derivatives have a number of biological activities. Electrophilic intramolecular cyclization of unsaturated alkyl derivatives of 1,2,4-triazole under the action of various electrophilic reagents (halogens, tetrahalides of chalcogenides) is the most effective and simple method of synthesis of thiazolotriazoles.

It was previously reported that 3-methylthio-4,5-diphenyl-1,2,4-triazole reacts with aryltellurium trichloride to form an adduct of the substrate-electrophile composition 1: 1. Therefore, the aim of this research is to study the regioselectivity of aryltelluriumchlorination of allyl thioethers 1,2,4-triazole. It was found that in different solvents 3-allylthio-4-phenyl-5-(3-chlorophenyl)-4H-1,2,4-triazole with *p*-methoxyphenyltellurium trichloride forms a molecular adduct of similar composition. Instead, the addition of sodium perchlorate as doping additive to the reaction medium changes the direction of the reaction and leads to the formation of 6-(dichloro-(4-methoxyphenyl)-4-tellanyl methyl)-5,6-dihydro-3H-thiazolo perchlorate [3,2-b][1,2,4]triazolium-7.

Thus, thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazolium salts were obtained as a result of aryl telluriumchlorination of 4,5-diaryl-substituted 3-allylthio-1,2,4-triazoles. Optimal conditions for proceeding of tellurium-induced cyclization have been found.

Key words: electrophilic cyclization; *p*-methoxyphenyltellurium trichloride; 4,5-diaryl-substituted 3-allylthio-1,2,4-triazoles; doping supplement; perchlorate 6-((dichloro-(4-methoxyphenyl)-4-tellanyl)-methyl)-5,6-dihydro-3H-thiazolo[3,2-b][3,2-b][1,2,4]triazolium-7.

References

1. Slivka M.V., Korol N.I., Fizer M.M. Fused bicyclic 1,2,4 λ^5 triazoles with one extra sulfur atom: Synthesis, properties, and biological activity. *J. Heterocycl. Chem.* 2020, 57(9), 3236–3254. Doi: 10.1002/jhet.4044.
2. Korol N.I., Slivka M.V. Recent progress in the synthesis of thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazoles (microreview). *Chem. Heterocycl. Comp.* 2017, 53(8), 852–854. Doi: 10.1007/s10593-017-2136-3.
3. Rusyn I.F., Stebivka L.V., Kut M.M., Onysko M.Yu., Lendel V.G. Interaction of propenyl derivatives of 1,2,4-triazole with 4-alkoxyphenyltellurium trichlorides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 38(2), 112–115 (in Ukr.).
4. Kut M.M., Onysko M.Y. Aryltellurium Trihalides in the Synthesis of Heterocyclic Compounds (Microreview). *Chem. Heterocycl. Comp.* 2020, 56(5), 503–505. Doi:10.1007/s10593-020-02688-3.
5. Vaskevych A.I., Savinchuk N.O., Vaskevych R.I., Rusanov E.B., Vovk M.V. Chalcogenation/pyrrolo(pyrido)annulation of 2-(3-butenyl)quinazolin-4(3H)-ones by arylsulfenyl(selenyl) chlorides. *Tetrahedron.* 2022, 111, 132722. Doi: 10.1016/j.tet.2022.132722.
6. Usenko R.M., Slivka M.V., Lendel V.G. Electrophilic heterocyclization of 4,5-disubstituted 3-allylthio-4H-1,2,4-triazoles by the action of halogens. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2011, 47(8), 1029–1036. Doi: 10.1007/s10593-011-0870-5.
7. Danyliuk I.Yu., Vas'kevich R.I., Vas'kevich A.I., Rusanov E.B., Vovk M.V. Sulfanyl chloride induced heterocyclization of N-(pyrazolyl)styrylacetamides. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019, 194(1-2), 156–162. Doi: 10.1080/10426507.2018.1528257.
8. Usenko R.M., Slivka M.V., Khripak N.P., Lendel V.G. The peculiarities of halogenoheterocyclization of 1,2,4-triazol-3-thione allyl thioethers. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2009, 22, 127–132 (in Ukr.).
9. Dyachenko I.V., Vaskevich R.I., Vaskevich A.I., Vovk M.V. Imidazo(pyrimidine)annelated pyrido[3,2-d]pyrimidine. the synthesis and prediction of the biological activity. *J. Org. Pharm. Chem.* 2016, 14(6), 48–57. Doi: 10.24959/ophcj.16.907.
10. Saliyeva L.M., Slyvka N.Yu., Vas'kevych A.I., Vovk M.V. Cyclosulfenylation of 3-allylthiohydantoin. *J. Org. Pharm. Chem.* 2016, 14(4), 58–62. Doi: 10.24959/ophcj.16.908.
11. Tsyzyryk N.M., Danyliuk I.Y., Vaskevych A.I., Vaskevych R.I., Vovk M.V. The Synthesis of 1,5-Diaryl-4-Arylthiopyrrolidin-2-Ones by Arylsulfenylation of Styryl Acetic Acid N-Arylamides. *J. Org. Pharm. Chem.* 2015, 13(4), 3–5. Doi: 10.24959/ophcj.15.870.
12. Kut M., Onysko M., Lendel V. Investigation of interaction of 2-S-alkenyl derivative quinasolone aryltellurium trichlorides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 41(1), 86–89. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.86-89 (in Ukr.).
13. Kut M., Onysko M., Lendel V. Electrophile cyclization of 6-methallythio-5-phenyl-1,5-digidro-4H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4-on by *p*-methoxyphenyltellurium trichloride. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 41(1), 90–93. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.90-93 (in Ukr.).
14. Khripak S.M., Usenko R.M., Slivka M.V., Lendel V.G. Synthesis and investigation of some chemical properties of thioazolo-S-triazolium halogenides. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2004, 12, 61–69 (in Ukr.).
15. Slivka M.V. Synthesis of condensed and functional derivatives of 2H-1,2,4-triazole-3-thione: *Abstract. dis. k. chem. Sciences: 02.00.02, IOH NAS of Ukraine.* Kyiv, 2001 (in Ukr.).