

В. С. Толкунов\*, А. Б. Ересько, А. И. Хижан, А. В. Мазепа<sup>а</sup>,  
Г. В. Паламарчук<sup>б</sup>, О. В. Шишкин<sup>б,в</sup>, С. В. Толкунов

**ДОМИНО-РЕАКЦИИ В СИНТЕЗЕ БЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИДИНОВ.  
НОВЫЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ  
2-([1]БЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИДИЛ-1)БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ  
И 8,13b-ДИГИДРО[1]БЕНЗОТИЕНО[2',3':3,4]ПИРИДО[2,1-*a*]-  
ИЗОИНДОЛ-5(7*H*)-ОНОВ**

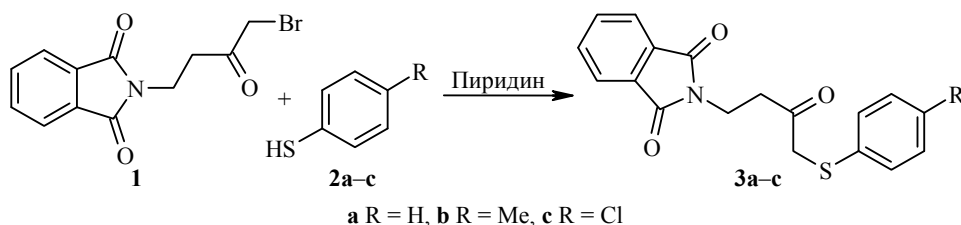
Серия неизвестных ранее 2-([1]бензотиено[2,3-*c*]пиридил-1)бензойных кислот и 8,13b-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-онон синтезирована с использованием домино-реакций, протекающих при циклизации 2-[3-оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндионов в полифосфорной кислоте.

**Ключевые слова:** 2-([1]бензотиено[2,3-*c*]пиридил-1)бензойные кислоты, 8,13b-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-оны, 2-[3-оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндионы, полифосфорная кислота, домино-реакции, циклизация.

Бензотиено[2,3-*c*]пиридины обладают широким спектром биологической активности [1, 2]. В настоящее время существует несколько методов их синтеза. Наиболее распространённые способы их получения базируются на ароматизации 1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-*c*]пиридинов и 3,4-дигидробензотиено[2,3-*c*]пиридинов, которые в свою очередь синтезируют реакциями Пикте–Шпенглера и Бишлера–Напиральского исходя из 2-(бензо[*b*]тиенил-3)-этиламина [2–6]. Как правило, это многостадийные процессы с низкими конечными выходами целевых продуктов. В последнее время большое развитие получили домино-процессы, которые совмещают нескольких последовательных реакций и проводятся без выделения промежуточных продуктов.

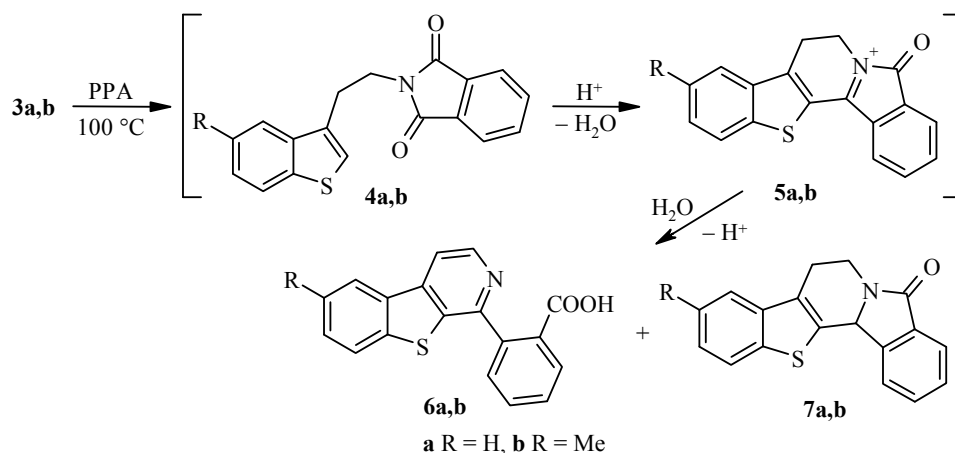
Целью настоящей работы является изучение одностадийных процессов, приводящих к получению бензотиено[2,3-*c*]пиридинов.

В качестве исходных соединений мы использовали 2-[3-оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндионы **3a–c**, получаемые из тиофенолов **2a–c** и 2-(4-бром-3-оксобутил)-1,3-изоиндолиндиона (**1**). В соединениях **3a–c** присутствуют два реакционных центра, позволяющие последовательно конструировать как бензо[*b*]тиофеновый, так и пиридиновый циклы.



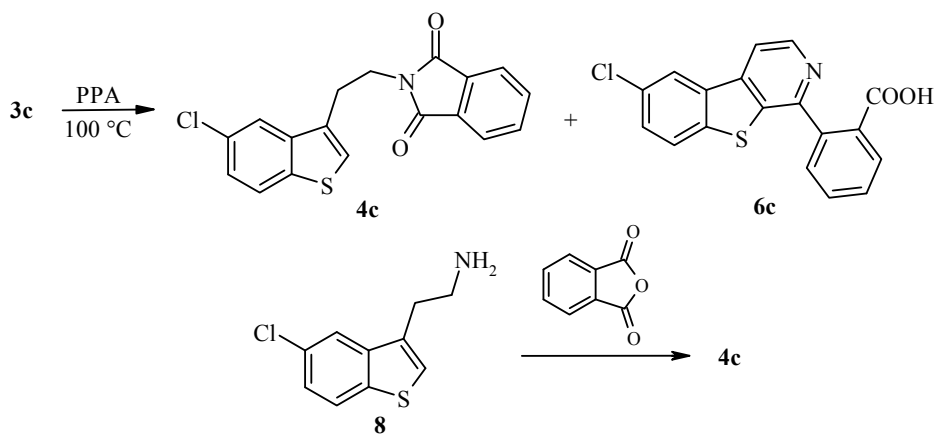
Мы обнаружили, что при нагревании 2-[3-оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндионов **3a,b** в полифосфорной кислоте (ПФК, РРА) в среде

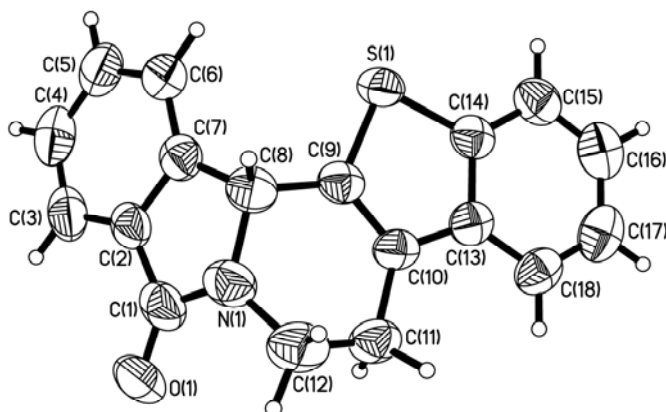
хлорбензола при 100 °С в течение 3 ч протекает ряд последовательных реакций, в конечном итоге приводящих к производным бензотиено[2,3-*c*]пиридинов. Вначале происходит замыкание бензотиофенового цикла и промежуточное образование 2-(2-бензо[*b*]тиофен-3-этил)-1,3-изоиндолинилдионов **4a,b**, которые в условиях реакции претерпевают циклизацию в производные 5-оксо-7,8-дигидро-5*H*-[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндолиниума-6 **5a,b**.



Процесс образования пиридинового цикла протекает по типу реакции Бишлера–Напиральского. Однако при обработке реакционной среды вместо ожидаемых соединений **5a,b** была выделена смесь 2-([1]бензотиено[2,3-*c*]пиридил-1)бензойных кислот **6a,b** и 8,13b-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-онов **7a,b**, что возможно является следствием диспропорционирования катионов **5a,b**.

При циклизации 2-[3-оксо-4-(4-хлорфенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолинидиона (**3c**) было выделено три продукта: 2-([1]-6-хлорбензотиено[2,3-*c*]пиридил-1)бензойная кислота (**6c**) (42%), 2-(2-бензо[*b*]тиофен-3-этил)-1,3-изоиндолинилдион **4c** (10%) и неизвестный продукт с молекулярной массой 483, строение которого в настоящее время устанавливается. Структура соединения **4c** подтверждена встречным синтезом из 2-(5-хлорбензо[*b*]тиенил-3)этиламина (**8**) и фталевого ангидрида. 10-Хлор-8,13b-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-он (**7c**) в продуктах реакции не был обнаружен.





Молекулярная структура соединения **7a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

8,13b-Дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-он (**7a**) по физико-химическим характеристикам идентичен соединению, полученному ранее [4]. Строение соединения **7a** доказано рентгеноструктурным анализом (рисунок). Тетрагидропиридиновый цикл имеет конформацию "искажённое полукресло" (параметры складчатости:  $S = 0.75$ ,  $\Theta = 35.33$  и  $\Psi = 26.03$  [7]). Атомы C(12) и N(1) отклоняются от плоскости остальных атомов цикла на 0.39 и  $-0.26$  Å соответственно. Разуплощению цикла способствует также стерическое отталкивание между бициклическими фрагментами (укороченный внутримолекулярный контакт S(1)⋯C(6) 3.44 Å, сумма вандерваальсовых радиусов 3.55 Å [8]).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  2-([1]бензотиено[2,3-*c*]пиридил-1)бензойных кислот **6a–c** отсутствуют сигналы протонов метиленовых групп, характерных для исходных соединений **3a–c**, а наблюдаются лишь сигналы ароматических протонов. Сигналы протонов пиридинового кольца проявляются в виде дублетов в области 8.1 и 8.6 м. д. с КССВ  $J = 5.2$  Гц. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  8,13b-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-онов **7a, b** и 1-арил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-*c*]пиридинов близки в алифатической части [6]. Каждый протон фрагмента  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  наблюдается в виде отдельно стоящего мультиплета.

Таким образом, разработан новый одностадийный метод получения замещённых 2-([1]бензотиено[2,3-*c*]пиридил-1)бензойных кислот и 8,13b-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-онов, основанный на домино-реакциях, протекающих при циклизации 2-[3-оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндионов в полифосфорной кислоте. 8,13b-Дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7*H*)-оны являются гетероаналогами алкалоида нуэвамина [9], поэтому разработанный нами метод может быть использован в синтезе веществ, обладающих биологической активностью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре MX1321 с использованием системы прямого ввода образца, метод ионизации – электронный удар, ионизирующее напряжение 70 эВ, темпера-

тура камеры ионизации 220 °С. Приведены ионы, интенсивность пиков которых превышает 5%. Данные элементного анализа получены на CHN-анализаторе vario MICRO cube, анализ содержания серы – титрованием сульфат-аниона после сжигания в кислороде. Температуры плавления определены на приборе Voetius.

**2-[3-Оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндионы 3a–c** (общая методика). К раствору 10 ммоль бромкетона **1** и 11 ммоль тиофенола **2a–c** в 30 мл 2-PrOH прибавляют 1.5 мл пиридина и кипятят 1 ч, охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой и холодным 2-PrOH. Кристаллизуют из 2-PrOH.

**2-[3-Оксо-4-(фенилсульфанил)бутил]-1,3-изоиндолиндион (3a)**. Выход 3.19 г (98%), т. пл. 94–95 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.02 (2H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.82 (2H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.86 (2H, с, COCH<sub>2</sub>S); 7.14 (1H, т, *J* = 8.0, H-4'); 7.22–7.27 (4H, м, H-2',3',5',6'); 7.77–7.83 (4H, м, H-4,5,6,7). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 202.5; 167.5; 134.2; 132.2; 129.1; 129.0; 126.4; 123.2; 43.3; 38.5; 33.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 326 (5), 325 [M]<sup>+</sup> (27), 202 (35), 161 (14), 160 (100), 130 (5), 123 (22), 109 (6), 104 (6), 77 (9), 76 (9), 55 (14), 51 (6), 45 (22), 41 (5). Найдено, %: С 66.02; Н 4.83; N 4.14; S 10.00. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 66.44; Н 4.65; N 4.30; S 9.85.

**2-[4-(4-Метилфенил)сульфанил]-3-оксобутил]-1,3-изоиндолиндион (3b)**. Выход 3.26 г (96%), т. пл. 97–98 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.99 (2H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.75 (2H, с, COCH<sub>2</sub>S); 3.79 (2H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7.02 (2H, д, *J* = 8.0, H-3',5'); 7.15 (2H, д, *J* = 8.0, H-2',6'); 7.74–7.80 (4H, м, H-4,5,6,7). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 200.2; 166.8; 135.6; 133.5; 131.5; 130.7; 129.2; 129.1; 122.5; 43.2; 37.7; 32.4; 20.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 340 (7), 339 [M]<sup>+</sup> (34), 203 (5), 202 (37), 161 (10), 160 (100), 138 (7), 137 (38), 130 (6), 123 (6), 105 (5), 91 (8), 77 (11), 76 (6), 55 (9), 45 (20). Найдено, %: С 67.43; Н 5.19; N 4.18; S 9.28. C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 67.24; Н 5.05; N 4.13; S 9.45.

**2-[3-Оксо-4-(4-хлорфенил)сульфанил]бутил]-1,3-изоиндолиндион (3c)**. Выход 3.24 г (90%), т. пл. 96–97 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.00 (2H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.81 (2H, т, *J* = 7.2, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.85 (2H, с, COCH<sub>2</sub>S); 7.18–7.24 (4H, м, H-2',3',5',6'); 7.74–7.80 (4H, м, H-4,5,6,7). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 201.4; 166.8; 133.4; 131.5; 131.2; 129.7; 128.4; 122.5; 42.6; 37.8; 32.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 361 (8), 360 (6), 359 [M]<sup>+</sup> (20), 203 (7), 161 (10), 160 (100), 157 (9), 130 (7), 104 (5), 77 (9), 76 (9), 55 (11), 45 (15). Найдено, %: С 60.23; Н 3.76; Cl 9.67; N 3.74; S 9.13. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 60.08; Н 3.92; Cl 9.85; N 3.89; S 8.91.

**2-([1]Бензотиено[2,3-с]пиридил-1)бензойные кислоты 6a–c и 8,13b-дигидро-[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-а]изоиндол-5(7H)-оны 7a,b** (общая методика). К 20 г ПФК прибавляют раствор 6.15 ммоль соответствующего изоиндолиндиона **3a–c** в 10 мл хлорбензола и перемешивают 3 ч при 100 °С. Еще тёплую смесь выливают в 150 мл воды, перемешивают 2 ч и оставляют на ночь. Осадок кислоты **6a–c** отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют 100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, промывают 100 мл воды и 20 мл 5% раствора NaOH. При подкислении щелочного раствора получают дополнительное количество кислоты **6a–c**. Органический слой упаривают в вакууме, получают соединения **7a,b**. Соединения **6a–c** и **7a,b** кристаллизуют из MeCN.

**2-([1]Бензотиено[2,3-с]пиридил-1)бензойная кислота (6a)**. Выход 0.9 г (48%), т. пл. 273–274 °С (разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.51–7.68 (5H, м, H-4,5,6,6',7'); 7.92 (1H, д, *J* = 8.0, H-3); 8.00 (1H, д, *J* = 8.0, H-8'); 8.13 (1H, д, *J* = 5.2, H-4'); 8.38 (1H, д, H-5'); 8.62 (1H, д, *J* = 5.2, H-3'); 12.36 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 167.5; 154.1; 143.3; 141.3; 140.2; 139.9; 134.1; 133.8; 131.7; 130.6; 129.9; 129.1; 128.4; 128.2; 127.4; 123.0; 122.5; 114.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 305 [M]<sup>+</sup> (10), 288 (5), 263 (5), 262 (21), 261 (100), 260 (43), 259 (15), 131 (7), 130 (24), 116 (5). Найдено, %: С 70.64; Н 3.73; N 4.65; S 10.34. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 70.80; Н 3.63; N 4.59; S 10.50.

**2-([1]-6-Метилбензотиено[2,3-с]пиридил-1)бензойная кислота (6b)**. Выход 0.9 г (46%), т. пл. 271–272 °С (разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.53 (3H, с, 6'-CH<sub>3</sub>); 7.39 (1H, д, *J* = 8.0, H-7'); 7.58 (1H, т, *J* = 8.0, H-4); 7.60–7.67 (2H, м, H-5,6); 7.77 (1H,

д,  $J = 8.0$ , Н-3); 8.00 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-8'); 8.07 (1Н, д,  $J = 5.2$ , Н-4'); 8.16 (1Н, с, Н-5'); 8.60 (1Н, д,  $J = 5.2$ , Н-3'); 12.4 (1Н, уш. с, СООН). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 168.8; 155.3; 144.4; 142.4; 141.1; 138.5; 135.7; 135.2; 132.9; 131.8; 131.2; 131.1; 130.3; 129.4; 124.2; 123.4; 115.3; 22.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 319  $[\text{M}]^+$  (9), 302 (6), 277 (7), 276 (19), 275 (100), 274 (26), 273 (11), 272 (6), 260 (6), 259 (5), 138 (10), 137 (13). Найдено, %: С 71.66; Н 4.19; N 4.26; S 10.21.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 71.45; Н 4.10; N 4.39; S 10.04.

**2-([1]-6-Хлорбензотиено[2,3-с]пиридил-1)бензойная кислота (6с).** Выход 0.88 г (42%), т. пл. 266–267 °С (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.54–7.68 (4Н, м, Н-4,5,6,7'); 7.93 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-3); 8.01 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-8'); 8.20 (1Н, д,  $J = 5.2$ , Н-4'); 8.49 (1Н, д,  $J = 2.0$ , Н-5'); 8.65 (1Н, д,  $J = 5.2$ , Н-3'); 12.36 (1Н, уш. с, СООН). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 168.1; 155.1; 144.2; 141.0; 140.4; 139.1; 136.1; 135.6; 132.3; 131.4; 130.9; 130.6; 129.8; 129.2; 129.0; 124.6; 123.6; 115.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 339  $[\text{M}]^+$  (6), 298 (7), 297 (36), 296 (25), 295 (100), 294 (16), 261 (5), 260 (20), 259 (17), 148 (5), 147 (7), 130 (15), 129 (10), 116 (5), 44 (7). Найдено, %: С 63.39; Н 2.73; Cl 10.28; N 4.19; S 9.61.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 63.63; Н 2.97; Cl 10.43; N 4.12; S 9.44.

При упаривании органического экстракта, оставшегося после выделения кислоты **6с**, получили смесь продуктов, из которой дробной кристаллизацией из MeCN был выделен **2-[2-(5-хлорбензо[*b*]тиофен-3-этил)-1,3-изоиндолинидион (4с)**. Выход 0.21 г (10%), т. пл. 189–191 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.18 (2Н, т,  $J = 7.6$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.95 (2Н, т,  $J = 7.6$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.30 (1Н, д,  $J = 8.0$ ,  $J = 1.6$ , Н-6'); 7.47 (1Н, с, Н-2'); 7.78–7.85 (5Н, м, Н-4,5,6,7,7'); 7.88 (1Н, д,  $J = 1.6$ , Н-4'). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 343 (9), 342 (11), 341  $[\text{M}]^+$  (25), 196 (37), 195 (6), 194 (100), 183 (7), 181 (20), 161 (6), 160 (62), 159 (10), 133 (7), 115 (8), 105 (8), 104 (10), 102 (8), 77 (18), 76 (10), 51 (5), 45 (6). Найдено, %: С 63.44; Н 3.39; Cl 10.52; N 4.26; S 9.13.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 63.25; Н 3.54; Cl 10.37; N 4.10; S 9.38.

Соединение **4с** было также получено по следующей методике: раствор 2.12 г (10 ммоль) 2-(5-хлорбензотиенил-3)этиламина (**8**) и 1.63 г (11 ммоль) фталевого ангидрида в 150 мл толуола кипятят 12 ч в колбе с насадкой Дина–Старка. Раствор упаривают и остаток кристаллизуют из MeCN. Выход 2.5 г (73%). Продукт идентичен продукту **4с**, полученному при циклизации соединения **3с**.

**8,13б-Дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7H)-он (7а).** Выход 0.48 г (27%), т. пл. 194–195 °С (193–195 °С [4]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.74–2.83 (1Н, м) и 2.97–3.04 (1Н, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 3.42–3.53 (1Н, м) и 4.63–4.68 (1Н, м, 7- $\text{CH}_2$ ); 6.03 (1Н, с, Н-13b); 7.35 (2Н, м, Н-10,11); 7.53 (1Н, т,  $J = 8.0$ , Н-3); 7.65 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-9); 7.69 (1Н, т,  $J = 8.0$ , Н-2); 7.74 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-12); 7.86 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-1); 7.89 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 167.0; 144.3; 138.5; 138.4; 134.1; 132.3; 132.2; 129.1; 129.0; 125.2; 124.9; 123.9; 123.7; 122.9; 121.9; 58.2; 36.8; 24.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 293 (6), 292 (22), 291  $[\text{M}]^+$  (98), 290 (100), 289 (5), 288 (9), 263 (5), 262 (11), 235 (5), 234 (8), 182 (19), 145 (9), 131 (5), 130 (13), 117 (18), 104 (5), 45 (10). Найдено, %: С 74.38; Н 4.59; N 4.74; S 11.00.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOS}$ . Вычислено, %: С 74.20; Н 4.50; N 4.81; S 11.00.

**10-Метил-8,13б-дигидро[1]бензотиено[2',3':3,4]пиридо[2,1-*a*]изоиндол-5(7H)-он (7б).** Выход 0.49 г (26%), т. пл. 160–161 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.45 (3Н, с, 6'- $\text{CH}_3$ ); 2.75–2.84 (1Н, м) и 2.93–3.00 (1Н, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 3.40–3.48 (1Н, м) и 4.67–4.73 (1Н, м, 7- $\text{CH}_2$ ); 5.92 (1Н, с, Н-13b); 7.12 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-11); 7.40 (1Н, с, Н-9); 7.50 (1Н, т,  $J = 8.0$ , Н-2); 7.64 (1Н, т,  $J = 8.0$ , Н-3); 7.68 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-12); 7.73 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-1); 7.81 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 168.5; 145.9; 140.2; 137.1; 135.9; 135.7; 134.1; 133.6; 130.8; 130.4; 128.4; 125.6; 125.2; 124.3; 123.5; 59.8; 38.4; 25.9; 23.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 307 (9), 306 (19), 305  $[\text{M}]^+$  (100), 304 (90), 303 (5), 302 (10), 290 (13), 277 (5), 276 (12), 234 (6), 182 (20), 153 (6), 152 (7), 137 (8), 131 (5), 130 (10), 124 (11), 123 (6), 117 (6). Найдено, %: С 74.86; Н 4.88; N 4.67; S 10.41.  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NOS}$ . Вычислено, %: С 74.73; Н 4.95; N 4.59; S 10.50.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 7a.** Кристаллы моноклинные,  $C_{18}H_{13}NOS$ , при 293 К:  $a = 13.735(1)$ ,  $b = 8.382(1)$ ,  $c = 12.167(1)$  Å,  $\beta = 98.28(1)^\circ$ ,  $V = 1386.2(2)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 582.71$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P21/c$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.396$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.231$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 608$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 23531 отражений (3991 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.063$ ) определены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK $\alpha$  излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{макс}} = 60^\circ$ ).

Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК по  $F^2$  в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL [10]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости:  $wR_2 = 0.079$  по 3970 отражениям ( $R_1 = 0.037$  по 1974 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 0.776$ ). Координаты атомов, геометрические параметры молекулы и кристаллографические данные соединения **7a** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 863589).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. E. Campaigne, D. R. Knapp, E. S. Neiss, T. R. Bosin, *Adv. Drug Res.*, **5**, 1 (1970).
2. S. V. Tolkunov, in *Selected Methods for the Synthesis and Modification of Heterocycles*, V. G. Kartsev (Ed.), IBS Press, Moscow, 2003, vol. 2, p. 391.
3. N. V. Chapman, C. G. Hughes, R. M. Scrowston, *J. Chem. Soc. C*, 2269 (1970).
4. G. Wolf, F. Zymalkowski, *Arch. Farm.*, **309**, 279 (1976).
5. L. E. J. Kennis, F. P. Bischoof, C. J. Mertens, C. J. Love, F. A. Keybus, S. Pieters, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **10**, 71 (2000).
6. В. С. Толкунов, А. Б. Ересько, С. В. Толкунов, *XTC*, 1418 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 1170 (2011).]
7. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 147 (1990).
8. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
9. F. I. Zubkov, J. D. Ershova, A. A. Orlova, V. P. Zaytsev, E. V. Nikitina, A. S. Peregudov, A. V. Gurbanov, R. S. Borisov, V. N. Khrustalev, A. M. Maharramov, V. Varlamov, *Tetrahedron*, **65**, 3789 (2009).
10. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Институт физико-органической химии  
и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк 83114, Украина  
e-mail: s\_tolkunov@yahoo.com

Поступило 7.02.2012

<sup>a</sup> Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Лютторфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина  
e-mail: almazera@rambler.ru

<sup>b</sup> НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,  
пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина  
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

<sup>в</sup> Харьковский национальный университет  
им. В. Н. Каразина,  
пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина