

Л. М. Потиха,* А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, А. В. Туров,
Г. В. Паламарчук^а, Р. И. Зубатюк^а, О. В. Шишкин^а

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (Z)-4-БРОМ-1,3-ДИ(2-ТИЕНИЛ)-2-БУТЕН-1-ОНА С АМИНАМИ, СИНТЕЗ ДИ(2-ТИЕНИЛ)АЗОЛО[*a*]ПИРИДИНОВ

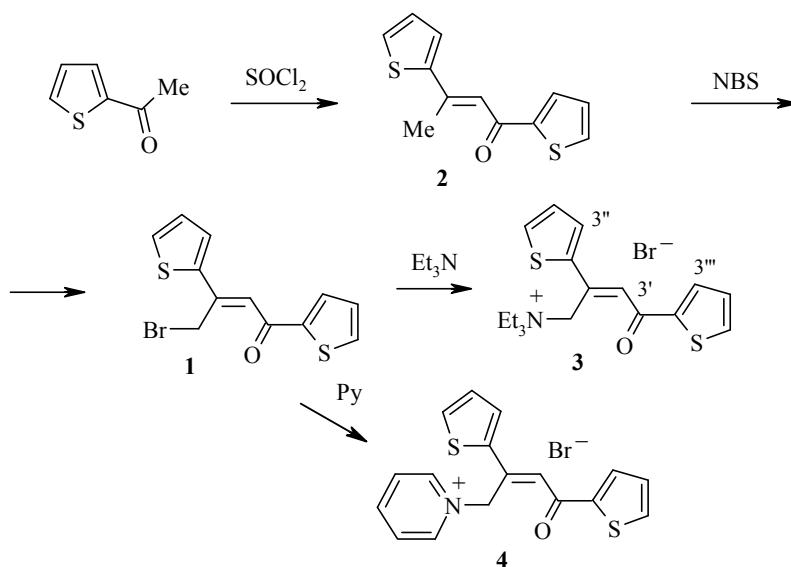
(Z)-4-Бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он получен при бромировании 1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-она NBS в безводном CCl₄. Исходный бутенон получен конденсацией 1-(2-тиенил)-1-этанона под действием SOCl₂. Взаимодействие (Z)-4-бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-она с третичными аминами (Et₃N, пиридин, 1-алкил-1,3-диазол, 1-алкилбензимидазол, 1-алкил-1,2,4-триазол) приводит к четвертичным солям. Соли азолия циклизуются под действием оснований в производные ди(2-тиенил)азоло[*a*]пиридиния. Бромиды 3-метил-6,8-ди(2-тиенил)-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]-пиридин-4-ия и 2,4-ди(2-тиенил)пиридо[2,1-*b*][1,3]бензотиазол-10-ия получены тем же способом, но без выделения промежуточных четвертичных солей.

Ключевые слова: 4-бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он, имидазо[1,2-*a*]пиридин, пиридо[1,2-*a*]бензимидазол, пиридо[2,1-*b*][1,3]бензотиазол, [1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин, [1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиридин.

Неослабевающий интерес к производным системы азоло[*a*]пиридина обусловлен обнаружением среди них веществ с высоким уровнем биологической активности и в широком диапазоне механизмов действия [1–3]. Введение в молекулу дополнительных гетероциклических фрагментов может привести к появлению новых полезных свойств соединений этого ряда. Известны два способа получения гетарилзамещённых азоло[*a*]пиридинов, которые можно рассматривать как общие: конденсация солей 2,3-диалкилазолия с α -дикетонами гетероциклического ряда [4] и конденсация солей N-гетарилметилпиридиния с изоцианатами [5].

Недавно [6, 7] нами был найден удобный метод синтеза солей диарилазоло[*a*]пиридиния, который заключается в инициируемой основанием циклизации четвертичных солей [(Z)-2,4-диарил-4-оксо-2-бутенил]азолия. Последние были получены алкилированием незамещённых во втором положении 1,3-диазолов производными 4-бром-1,3-дифенил-2-бутен-1-она (γ -бромдипнона). В данной работе для синтеза производных азоло[1,2-*a*]пиридиния предлагается использовать (Z)-4-бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он (**1**).

Имеющиеся в литературе данные о свойствах бромкетона **1** ограничены описанием метода синтеза этого соединения как побочного продукта реакции 1-(2-тиенил)-1-этанона (метилтиенилкетона) и 2-бром-1-(2-тиенил)-1-этанона с выходом 26% [8]. Его пространственное строение авторами не обсуждалось. Нами найден удобный метод синтеза бромкетона **1**,



состоящий в бромировании 1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-она (**2**) N-бромсукцинимидом в тетрахлорметане. Продукт реакции **1** образуется с высоким выходом (88%) и высокой степенью чистоты. Исходный дитиенил-2-бутен-1-он **2** получен конденсацией метилтиенилкетона под действием тионилхлорида с выходом 60%.

Поскольку пространственное строение ненасыщенных 1,4-диэлектрофилов существенным образом влияет на прохождение их реакций с различными нуклеофилами, нами была установлена конфигурация соединения **1**.

Результаты рентгеноструктурного исследования (рис. 1а, табл. 1–3) свидетельствуют об образовании (*Z*)-изомера бромкетона **1**. Центральный сопряжённый фрагмент молекулы, соединяющий два тиофеновых цикла, практически плоский, среднеквадратичное отклонение атомов O(1), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) и C(9) от их средней плоскости составляет 0.04 Å. Тиофеновые циклы немного развёрнуты относительно этого фрагмента (торсионные углы C(7)–C(8)–C(9)–C(10) $-11.0(6)^\circ$ и C(3)–C(4)–C(5)–C(7) $-174.2(4)^\circ$), а связь C–Br ориентирована практически перпендикулярно к нему (торсионный угол C(4)–C(5)–C(6)–Br(1) $83.7(4)^\circ$). Плоская конформация сопряжённого фрагмента молекулы дополнительно стабилизирована образованием слабой внутримолекулярной водородной связи C(6)–H(6V)···O(1) (H···O 2.22 Å, C–H···O 122°).

Дитиенилбромкетон **1**, как и его карбоциклический аналог γ -бромдипнон, чувствителен к действию кислот и оснований. Но, в отличие от γ -бромдипнона, который в этих условиях преимущественно превращается в 2,4-дифенилфуран [9, 10], соединение **1** образует сложные смеси продуктов, идентифицировать которые нам не удалось. Такое же поведение (образование сложных смесей продуктов реакции) бромкетон **1** демонстрирует и при взаимодействии с первичными или вторичными аминами (были испытаны анилины и морфолин). А с триэтиламином нам удалось

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структурах 1 и 8с

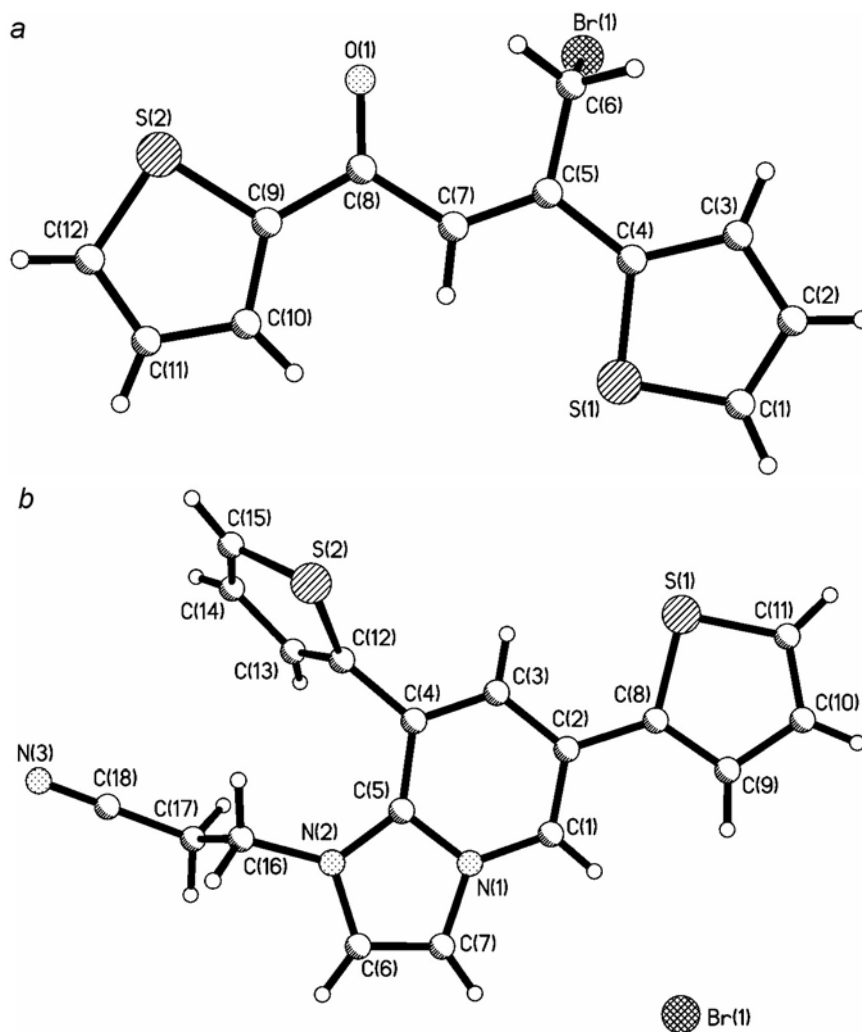
| Соединение | Атом | x/a (σ) | y/b (σ) | z/c (σ) | U_{eq} |
|------------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | Br(1) | 1821(1) | 3894(1) | 4475(1) | 117(1) |
| | S(1) | 1158(1) | 2235(1) | 7293(1) | 92(1) |
| | S(2) | 4490(1) | 9990(3) | 8208(1) | 100(1) |
| | O(1) | 3606(2) | 6266(7) | 6649(3) | 97(1) |
| | C(1) | 471(3) | -88(13) | 6879(5) | 99(2) |
| | C(2) | 563(4) | -1481(11) | 6175(6) | 113(2) |
| | C(3) | 1191(3) | -784(7) | 5950(3) | 66(1) |
| | C(4) | 1609(2) | 1414(7) | 6553(3) | 60(1) |
| | C(5) | 2293(2) | 2809(7) | 6548(3) | 55(1) |
| | C(6) | 2534(3) | 2081(9) | 5737(3) | 73(1) |
| | C(7) | 2670(2) | 4695(8) | 7214(3) | 59(1) |
| | C(8) | 3331(3) | 6356(8) | 7264(3) | 65(1) |
| 8с | C(9) | 3675(2) | 8199(7) | 8100(3) | 57(1) |
| | C(10) | 3410(2) | 8989(7) | 8816(3) | 58(1) |
| | C(11) | 3878(3) | 10939(9) | 9412(4) | 82(1) |
| | C(12) | 4485(4) | 11668(10) | 9195(4) | 92(2) |
| | Br(1) | 3931(1) | 4303(1) | 6998(1) | 50(1) |
| | S(1) | 1188(1) | -887(1) | 5627(1) | 65(1) |
| | S(2) | 569(1) | 2903(1) | 3472(1) | 56(1) |
| | N(1) | 3271(1) | 1636(1) | 6205(2) | 33(1) |
| | N(2) | 3607(1) | 250(1) | 6811(2) | 38(1) |
| | N(3) | 3942(2) | -2929(2) | 6110(4) | 95(1) |
| | C(1) | 1303(2) | -1804(2) | 4271(4) | 67(1) |
| | C(2) | 1902(2) | -1692(2) | 3138(4) | 63(1) |
| | C(3) | 2295(1) | -852(1) | 3311(3) | 50(1) |
| | C(4) | 1978(1) | -332(1) | 4643(3) | 42(1) |
| | C(5) | 2240(1) | 587(1) | 5169(3) | 36(1) |
| | C(6) | 3005(1) | 767(1) | 6038(2) | 33(1) |
| | C(7) | 1766(1) | 1314(1) | 4686(3) | 38(1) |
| | C(8) | 2037(1) | 2215(1) | 4960(2) | 34(1) |
| | C(9) | 2805(1) | 2355(1) | 5665(2) | 36(1) |
| | C(10) | 1523(1) | 3006(1) | 4523(3) | 41(1) |
| | C(11) | 1698(1) | 3890(1) | 4921(3) | 48(1) |
| | C(12) | 1042(2) | 4462(2) | 4370(4) | 67(1) |
| | C(13) | 405(2) | 4027(2) | 3587(4) | 67(1) |
| | C(14) | 4049(1) | 1642(1) | 7010(3) | 41(1) |
| | C(15) | 4245(1) | 797(1) | 7389(3) | 42(1) |
| | C(16) | 3596(1) | -724(1) | 7135(3) | 45(1) |
| | C(17) | 4096(1) | -1212(1) | 5751(3) | 49(1) |
| | C(18) | 4012(2) | -2175(1) | 5937(4) | 61(1) |

получить его четвертичную соль – бромид (*E*)-4-оксо-*N,N,N*-триэтил-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-аммония (**3**). При выдерживании раствора дитиенилбромкетона **1** и амина в бензоле при комнатной температуре соль **3** образуется с выходом 44%. В схожих условиях, но с большими выходами (61–90%) получены четвертичные соли пиридиния, имидазолия, бензимидазолия и 1,2,4-триазолия – бромиды 1-[(*E*)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]пиридиния (**4**), 1-*R*-3-[(*E*)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]-1*H*-имидазол-3-ия **5a–e**, 3-*R*-1-[(*E*)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]-3*H*-бензимидазол-1-ия **6a,b** и 1-метил-4-[(*E*)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]-1*H*-1,2,4-триазол-4-ия (**7**) соответственно. Строение солей **3–7** подтверждается данными их спектров ЯМР ¹H и ИК (табл. 4 и 5), которые согласуются с таковыми для соответствующих четвертичных солей,

Т а б л и ц а 2

Некоторые валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы молекул соединений **1** и **8c**

| Соединение | Угол | ω , град. | Угол | ϕ , град. |
|-----------------|-----------------|------------------|------------------------|---------------------|
| 1 | C(7)–C(5)–C(4) | 121.9(3) | C(3)–C(4)–C(5)–C(7) | –174.2(4) |
| | C(7)–C(5)–C(6) | 122.0(4) | S(1)–C(4)–C(5)–C(7) | 7.3(5) |
| | C(4)–C(5)–C(6) | 116.1(4) | C(3)–C(4)–C(5)–C(6) | 7.7(5) |
| | C(5)–C(6)–Br(1) | 108.4(3) | S(1)–C(4)–C(5)–C(6) | –170.9(3) |
| | C(5)–C(7)–C(8) | 121.1(4) | C(7)–C(5)–C(6)–Br(1) | –94.4(4) |
| | O(1)–C(8)–C(9) | 118.8(4) | C(4)–C(5)–C(6)–Br(1) | 83.7(4) |
| | O(1)–C(8)–C(7) | 123.2(4) | C(4)–C(5)–C(7)–C(8) | –176.2(4) |
| | C(9)–C(8)–C(7) | 118.0(3) | C(5)–C(7)–C(8)–C(9) | –176.8(3) |
| | C(5)–C(4)–S(1) | 123.0(3) | O(1)–C(8)–C(9)–C(10) | 169.3(4) |
| | C(3)–C(4)–C(5) | 128.2(4) | C(7)–C(8)–C(9)–C(10) | –11.0(6) |
| | C(10)–C(9)–C(8) | 131.3(3) | O(1)–C(8)–C(9)–S(2) | –4.0(5) |
| | C(8)–C(9)–S(2) | 118.1(3) | C(7)–C(8)–C(9)–S(2) | 175.8(3) |
| | | | C(8)–C(9)–C(10)–C(11) | –174.5(4) |
| | 8c | C(1)–N(1)–C(5) | 122.82(16) | C(1)–C(2)–C(8)–C(9) |
| C(1)–N(1)–C(7) | | 127.85(16) | C(1)–C(2)–C(8)–S(1) | 175.2(2) |
| C(5)–N(1)–C(7) | | 109.32(16) | C(3)–C(4)–C(12)–C(13) | 106.2(2) |
| C(5)–N(2)–C(6) | | 108.83(16) | C(3)–C(4)–C(12)–S(2) | –71.9(2) |
| C(3)–C(4)–C(5) | | 116.83(17) | C(5)–N(2)–C(16)–C(17) | 104.5(2) |
| N(2)–C(5)–N(1) | | 105.93(16) | C(6)–N(2)–C(16)–C(17) | –80.1(2) |
| N(2)–C(5)–C(4) | | 134.36(18) | N(2)–C(16)–C(17)–C(18) | –173.6(2) |
| N(1)–C(5)–C(4) | | 119.71(16) | | |
| C(5)–C(4)–C(12) | | 122.42(17) | | |
| C(1)–C(2)–C(3) | | 118.50(17) | | |
| C(2)–C(1)–N(1) | | 119.35(17) | | |
| C(7)–C(6)–N(2) | | 108.84(18) | | |
| C(6)–C(7)–N(1) | | 107.02(17) | | |



Строение молекул соединений **1** (a) и **8c** (b)

Т а б л и ц а 3

Некоторые длины связей (*l*) молекул соединений **1** и **8c**

| Связь | <i>l</i> , нм | Связь | <i>l</i> , нм |
|---------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Соединение 1 | | Соединение 8c | |
| Br(1)–C(6) | 1.964(4) | N(1)–C(1) | 1.363(2) |
| O(1)–C(8) | 1.216(5) | N(1)–C(5) | 1.367(2) |
| C(4)–C(5) | 1.454(6) | N(1)–C(7) | 1.380(2) |
| C(5)–C(7) | 1.346(5) | N(2)–C(5) | 1.354(2) |
| C(5)–C(6) | 1.493(5) | N(2)–C(6) | 1.376(3) |
| C(7)–C(8) | 1.468(6) | C(1)–C(2) | 1.355(3) |
| C(8)–C(9) | 1.464(6) | C(2)–C(3) | 1.423(3) |
| S(1)–C(1) | 1.661(7) | C(2)–C(8) | 1.474(3) |
| S(1)–C(4) | 1.689(4) | C(3)–C(4) | 1.369(3) |
| S(2)–C(12) | 1.700(6) | C(4)–C(5) | 1.406(3) |
| S(2)–C(9) | 1.710(4) | C(4)–C(12) | 1.478(3) |
| | | C(6)–C(7) | 1.324(3) |

полученных в реакциях азолов с γ -бромдипнонами [6, 7]. Точное отнесение сигналов ароматических протонов в спектрах ЯМР ^1H солей **3–7** сделано на основании данных двумерного спектра COSY НН соединения **7**.

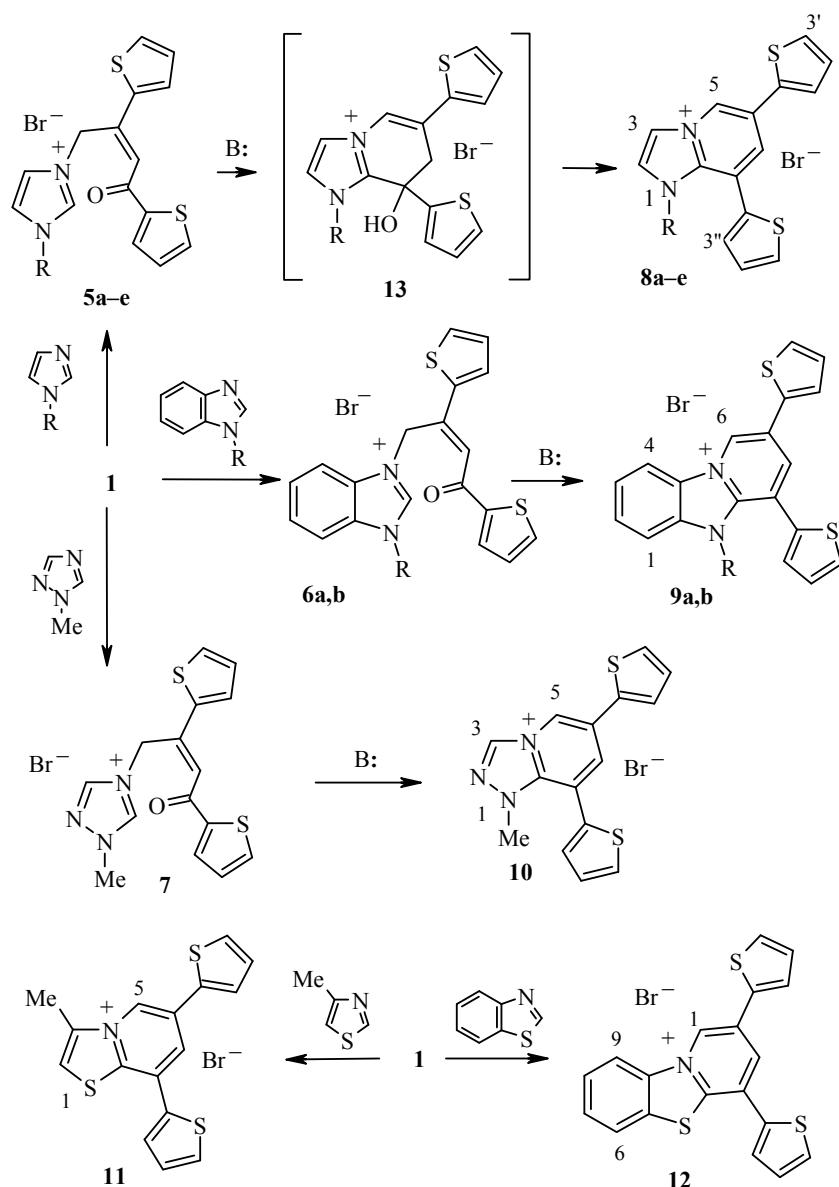
Известно, что при взаимодействии 1-(4-оксо-2,4-дифенил-2-бутенил)-пиридиниевых солей с основаниями [11, 12] образуются 1,2-дизамещённые индолизины. И в нашем случае, очевидно, имеет место аналогичная трансформация: при нагревании пиридиниевой соли **4** в этаноле в присутствии поташа или триэтиламина происходит внутримолекулярная циклизация. Однако спектр ЯМР ^1H продукта реакции и данные хромато-масс-спектрометрии, указывают на образование смеси, а попытки разделить её перекристаллизацией или хроматографически оказались безуспешными.

Практически без образования побочных продуктов протекает циклизация солей азолия **5–7** при нагревании их с морфолином в этаноле. Продуктами реакции являются бромиды 1-R-6,8-ди(2-тиенил)-1H-имидазо[1,2-a]-пиридин-4-ия **8a–e**, 10-R-7,9-ди(2-тиенил)-10H-пиридо[1,2-a]бензимидазол-5-ия **9a,b** и 1-метил-6,8-ди(2-тиенил)-1H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]пиридин-4-ия (**10**) соответственно. Структура соединений **8–10** определялась по данным их ИК и ЯМР ^1H спектров (табл. 4 и 6), в которых найден ряд аналогий со спектрами соответствующих диарилпроизводных [6, 7], а именно – в положении сигналов ароматических (H-5, H-7 для **8a–e**, **10** и H-6, H-8 для **9a,b**) и алифатических (заместителей при N-1) протонов

Т а б л и ц а 4

ИК спектры соединений **3–12**

| Соединение | ν , cm^{-1} |
|------------|---|
| 3 | 3080, 2974, 2941, 1630 (C=O), 1565, 1413, 1242, 770, 736 |
| 4 | 3025, 1634 (C=O), 1586, 1575, 1409, 1231, 1071, 817, 761, 677 |
| 5a | 3048, 1631 (C=O), 1580, 1415, 1242, 1155, 744, 732, 629 |
| 5b | 3058, 2986, 1633 (C=O), 1583, 1407, 1239, 1225, 816, 755, 713 |
| 5c | 3031, 2252 (CN), 1631 (C=O), 1572, 1410, 1234, 1158, 727 |
| 5d | 3064, 1639 (C=O), 1580, 1415, 1234, 1152, 845, 820, 708, 638 |
| 5e | 3081, 3031, 1625 (C=O), 1561, 1410, 1242, 1175, 1071, 993, 747, 724 |
| 6a | 3014, 1625 (C=O), 1572, 1410, 1245, 741 |
| 6b | 3014, 1631 (C=O), 1575, 1415, 1253, 1192, 825, 744, 713, 699 |
| 7 | 3008, 1631 (C=O), 1578, 1410, 1242, 1150, 816, 705, 624 |
| 8a | 3036, 2986, 1541, 1301, 884, 850, 820, 733, 705 |
| 8b | 3036, 2958, 1580, 1513, 1290, 1248, 887, 853, 758, 708 |
| 8c | 3081, 3048, 2963, 2902, 2247 (CN), 1538, 1510, 1290, 1248, 850, 733, 713, 699 |
| 8d | 3042, 1536, 1505, 1446, 1273, 1242, 733, 719, 705 |
| 8e | 3036, 2975, 1653 (C=C), 1533, 1505, 1284, 1245, 951, 730, 702 |
| 9a | 3014, 1536, 1516, 1483, 1312, 1239, 844, 755, 744, 699 |
| 9b | 3019, 1508, 1480, 1454, 1441, 1225, 741, 685 |
| 10 | 3036, 2969, 1555, 1435, 1287, 1245, 829, 822, 738, 708 |
| 11 | 2975, 2678, 1435, 1399, 1169, 1035, 817, 716 |
| 12 | 2975, 1594, 1547, 1471, 1429, 1399, 848, 761, 713 |



5, **8 a** R = Me, **b** R = Et, **c** R = (CH₂)₂CN, **d** R = Bn, **e** R = Vin;
6, **9 a** R = Me, **b** R = Bn

азолопиридинового фрагмента в спектрах ЯМР ¹H. Для точного отнесения сигналов ароматических протонов и подтверждения структуры солей **8–10** были записаны двумерные спектры COSY HH, NOESY, HMQC и HMBC соединения **8a**. Резонанс атомов углерода фрагмента имидазо[1,2-*a*]-пиридина в бромиде 1-метил-6,8-ди(2-тиенил)имидазопиридиния (**8a**) наблюдается в тех же областях, что и у соответствующего 6,8-дифенилзамещённого производного [6]. Окончательным подтверждением структуры циклических продуктов **8–10** являются данные PCA бромиды 6,8-ди(2-тиенил)-1-(2-цианоэтил)-1H-имидазо[1,2-*a*]пиридин-4-ия (**8c**) (рис. 1b, табл. 2 и 3).

Спектры ЯМР ^1H четвертичных солей 3–7

| Со- еди- не- ние | Химические сдвиги (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц) | | | |
|---------------------------|--|--|-------------------------------|---|
| | 1H (с) | Ароматические протоны + H-3' | 2H, с, C(1')H ₂ | Другие сигналы |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3* | – | 8.15 (1H, д, $^3J = 3.2$, H-3'''); 8.07 (1H, д, $^3J = 4.5$, H-5'''); 7.86 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.79 (1H, д, $^3J = 4.8$, H-5''); 7.52 (1H, с, H-3'); 7.27 (1H, м, H-4'''); 7.22 (1H, м, H-4'') | 5.06 | 3.39 (6H, кв, $^3J = 6.6$, CH ₂); 1.28 (9H, т, $^3J = 6.6$, CH ₃) |
| 4* | | 9.28 (2H, д, $^3J = 6.0$, H-2,6); 8.64 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4); 8.20–8.15 (3H, м, H-3,5,3'''); 8.03 (1H, д, $^3J = 4.8$, H-5'''); 7.96 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.72 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''); 7.70 (1H, с, H-3'); 7.28 (1H, м, H-4'''); 7.16 (1H, м, H-4'') | 6.33 | – |
| 5a | 9.25 (H-2) | 8.25 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3'''); 8.12 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''); 7.88 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.83 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''); 7.82 (1H, с, H-4); 7.68 (1H, с, H-5); 7.64 (1H, с, H-3'); 7.32 (1H, м, H-4'''); 7.21 (1H, м, H-4'') | 5.75 | 3.83 (3H, с, NCH ₃) |
| 5b | 9.33 (H-2) | 8.25 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3'''); 8.12 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''); 7.87 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.83 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''); 7.81 (2H, с, H-4,5); 7.64 (1H, с, H-3'); 7.32 (1H, м, H-4'''); 7.21 (1H, м, H-4'') | 5.75 | 4.19 (2H, кв, $^3J = 7.5$, NCH ₂); 1.37 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH ₃) |
| 5c | 9.40 (H-2) | 8.28 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3'''); 8.14 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''); 7.90 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.87 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''); 7.85 (2H, м, H-4,5); 7.67 (1H, с, H-3'); 7.34 (1H, м, H-4'''); 7.23 (1H, м, H-4'') | 5.80 | 4.52 (2H, т, $^3J = 6.5$, –CH ₂ CN); 3.20 (2H, т, $^3J = 6.5$, NCH ₂ –) |
| 5d | 9.49 (H-2) | 8.25 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3'''); 8.12 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''); 7.84 (2H, м, H-3'',5''); 7.81 (1H, с, H-4); 7.77 (1H, с, H-5); 7.64 (1H, с, H-3'); 7.37 (3H, м, H-3''''–5'''''); 7.31 (3H, м, H-4''',2''',6'''); 7.21 (1H, м, H-4'') | 5.78 | 5.42 (2H, с, NCH ₂) |
| 5e | 9.58 (H-2) | 8.27 (1H, м, H-3'''); 8.23 (1H, с, H-4); 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''); 7.95 (1H, с, H-5); 7.87 (1H, м, H-3''); 7.84 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''); 7.66 (1H, с, H-3'); 7.32 (1H, м, H-4'''); 7.22 (1H, м, H-4'') | 5.78 | 7.30 (1H, м, NCH=); 5.89 (1H, д, д, $^3J = 16.0$, $^2J = 1.5$, =CH _A H _B); 5.37 (1H, д, д, $^3J = 8.5$, $^2J = 1.5$, =CH _A H _B) |
| 6a | 9.76 (H-2) | 8.31 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3'''); 8.19 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4); 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''); 8.00 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-7); 7.86 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.80 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''); 7.77 (1H, с, H-3'); 7.72 (2H, м, H-5,6); 7.33 (1H, м, H-4'''); 7.17 (1H, м, H-4'') | 6.06 | 4.06 (3H, с, NCH ₃) |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|----------------|--|------|---------------------------------|
| 6b | 10.08 (H-2) | 8.29 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3 ^{'''}); 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5 ^{'''}); 8.10 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4); 7.91 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-7); 7.84 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3 ^{''}); 7.80 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5 ^{''}); 7.75 (1H, с, H-3'); 7.68 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-6); 7.62 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-5); 7.32 (6H, м, H-4 ^{'''} , H-2 ^{'''} –H-6 ^{'''}); 7.18 (1H, м, H-4 ^{''}) | 6.14 | 5.76 (2H, с, NCH ₂) |
| 7 | 9.36 (H-5) | 10.17 (1H, с, H-3); 8.27 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3 ^{'''}); 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5 ^{'''}); 7.93 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3 ^{''}); 7.87 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5 ^{''}); 7.66 (1H, с, H-3'); 7.32 (1H, м, H-4 ^{'''}); 7.24 (1H, м, H-4 ^{''}) | 5.80 | 4.04 (3H, с, NCH ₃) |

* Спектр ЯМР ^1H зарегистрирован в смеси ДМСО- d_6 -CCl₄, 1:1, на приборе Varian Mercury 400 (400 МГц).

Кристаллы соединения **8c** представляют собой соль органического катиона с анионом брома. Исходя из анализа длин связей в бициклическом фрагменте, можно заключить, что положительный заряд локализован преимущественно на атоме N(2). Об этом свидетельствуют альтернирование связей C–C в пиридиновом цикле (связи C(1)–C(2) 1.355(3) и C(3)–C(4) 1.369(3) Å значительно короче связей C(2)–C(3) 1.423(3) и C(4)–C(5) 1.406(3) Å), а также некоторое укорочение связи N(2)–C(5) до 1.354(2) Å по сравнению с N(2)–C(6) 1.376(3) Å. Тиофеновый цикл S(1)···C(11) лежит практически в плоскости бициклического фрагмента (торсионный угол C(1)–C(2)–C(8)–C(9) $-7.4(3)^\circ$). Цианоэтильный заместитель имеет *ар*-конформацию (торсионный угол N(2)–C(16)–C(17)–C(18) $-173.56(19)^\circ$), что приводит к сильному развороту тиофенового кольца S(2)···C(12) относительно бицикла (торсионный угол C(5)–C(4)–C(12)–C(13) $-68.4(3)^\circ$) вследствие стерических затруднений (укороченные внутримолекулярные контакты C(16A)···C(12) 2.57 и H(17A)···C(13) 2.78 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 Å [9]). Следствием значительной стерической напряженности является также заметное отклонение связей C(4)–C(12) и N(2)–C(16) от плоскости бицикла (торсионные углы N(1)–C(5)–C(4)–C(12) $168.59(18)^\circ$, N(1)–C(5)–N(2)–C(16) $174.04(16)^\circ$). В кристалле анион брома связан с катионами серией аттрактивных укороченных межмолекулярных контактов Br(1)···N(1) 2.66, Br(1)···N(9) 3.04, Br(1)···N(6) $[1-x, 0.5+y, 1.5-z]$ 2.92, Br(1)···N(13) $[x, 0.5-y, 0.5+z]$ 2.90 и Br(1)···N(17B) $[1-x, 0.5+y, 1.5-z]$ 2.74 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 3.13 Å [13]).

Изменение условий циклизации солей имидазолия **5**, а именно – замена растворителя (этанол на ацетон) или основания (морфолин на триэтиламин), приводит к образованию смесей продуктов внутримолекулярной конденсации: кротоновой типа **8** и альдольной типа **13**. Присутствие гидроксипроизводных **13** в смеси продуктов зарегистрировано методом ЯМР ^1H – по наличию характерных для таких структур [7] сигналов метиленовой группы в области 3.61–3.76 м. д. в виде двух дублетов АВ-спиновой

Спектры ЯМР ^1H бромидов азола[*a*]пиридиния 8–12

| Со- еди- нение | Химические сдвиги (ДМСО- d_6), δ , м. д. (<i>J</i> , Гц) | | |
|----------------------|---|---|--|
| | Сигналы пиридинового цикла | Ароматические протоны | Другие сигналы |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 8a* | 9.45 (1H, д, $^3J = 1.7$, H-5); 8.26 (1H, д, $^3J = 1.7$, H-7) | 8.49 (1H, д, $^3J = 2.2$, H-3); 8.28 (1H, д, $^3J = 2.2$, H-2); 7.92 (1H, д, $^3J = 5.2$, H-5"); 7.84 (1H, д, $^3J = 3.7$, H-3'); 7.75 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'); 7.49 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3"); 7.30 (1H, д, д, $^3J = 3.5$, $^3J = 5.2$, H-4"); 7.23 (1H, д, д, $^3J = 3.7$, $^3J = 5.0$, H-4') | 3.54 (3H, с, NCH ₃) |
| 8b | 9.41 (1H, с, H-5); 8.25 (1H, с, H-7) | 8.49 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3); 8.34 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2); 7.92 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5"); 7.83 (1H, м, H-3'); 7.74 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5'); 7.51 (1H, м, H-3"); 7.30 (1H, м, H-4"); 7.22 (1H, м, H-4') | 3.94 (2H, кв, $^3J = 7.5$, NCH ₂); 1.60 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH ₃) |
| 8c | 9.46 (1H, с, H-5); 8.33 (1H, м, H-7) ** | 8.53 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3); 8.33 (1H, м, H-2) **, 7.97 (1H, м, H-5"); 7.86 (1H, с, H-3'); 7.78 (1H, м, H-5'); 7.56 (1H, с, H-3"); 7.33 (1H, м, H-4"); 7.25 (1H, м, H-4') | 4.22 (2H, т, $^3J = 6.5$, -CH ₂ CN); 2.91 (2H, т, $^3J = 6.5$, NCH ₂ -) |
| 8d | 9.48 (1H, с, H-5); 8.24 (1H, с, H-7) | 8.57 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3); 8.31 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2); 7.83 (1H, м, H-3'); 7.80 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5"); 7.75 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5"); 7.30 (1H, м, H-3"); 7.24 (4H, м, H-4', 4'', 3''', 5'''); 7.18 (1H, м, H-4''); 6.80 (2H, м, H-2''', 6''') | 5.31 (2H, с, NCH ₂) |
| 8e | 9.43 (1H, с, H-5); 8.37 (1H, с, H-7) | 8.63 (1H, с, H-3); 8.57 (1H, с, H-2); 7.93 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5"); 7.87 (1H, м, H-3'); 7.77 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'); 7.42 (1H, м, H-3"); 7.30 (1H, м, H-4"); 7.24 (1H, м, H-4') | 6.43 (1H, д, д, $^3J = 15.5$, $^3J =$ $= 8.5$, NCH=); 5.79 (1H, д, $^3J = 15.5$, =CH _A H _B); 5.19 (1H, д, $^3J = 8.5$, =CH _A H _B) |
| 9a | 9.95 (1H, с, H-6); 8.51 (1H, с, H-8) | 8.93 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4); 8.12 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-1); 7.96 (2H, м, H-5'', 3'); 7.92 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-2); 7.80 (2H, м, H-3, 5'); 7.51 (1H, м, H-3"); 7.34 (1H, м, H-4"); 7.28 (1H, м, H-4') | 3.64 (3H, с, NCH ₃) |
| 9b | 10.04 (1H, с, H-6); 8.52 (1H, с, H-8) | 8.99 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4); 7.98 (1H, м, H-3'); 7.83 (5H, м, H-1-H-3, H-5', 5"); 7.28 (2H, м, H-3'', 4''); 7.23 (3H, м, H-4', 3''', 5'''); 7.15 (1H, м, H-4''); 6.96 (2H, м, H-2''', 6''') | 5.49 (2H, с, NCH ₂) |
| 10 | 9.40 (1H, с, H-5); 8.53 (1H, с, H-7) | 9.76 (1H, с, H-3); 7.96 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5"); 7.92 (1H, м, H-3'); 7.79 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5'); 7.52 (1H, м, H-3"); 7.33 (1H, м, H-4"); 7.25 (1H, м, H-4') | 3.76 (3H, с, NCH ₃) |
| 11 | 9.23 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-5); 8.26 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-7) | 8.70 (1H, с, H-2); 8.14 (1H, д, $^3J = 2.5$, H-3"); 8.07 (1H, д, $^3J = 4.5$, H-5"); 8.03 (1H, д, $^3J = 2.5$, H-3'); 7.92 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'); 7.45 (1H, м, H-4"); 7.35 (1H, м, H-4') | 2.89 (3H, с, CH ₃) |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|--|--|---|
| 12 | 10.23 (1H, с, H-1); 8.86 (1H, с, H-3) | 9.27 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-9); 8.58 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6); 8.22 (1H, м, H-3'); 8.12–7.95 (5H, м, H-7,8,5',3'', 5''); 7.48 (1H, м, H-4''); 7.38 (1H, м, H-4') | – |

* Спектр ЯМР ^1H зарегистрирован в смеси ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:1, на приборе Varian Mercury 400 (400 МГц).

** Наложение сигналов H-7 и H-2.

системы с $^2J = 17.0$ Гц. Как и соответствующие диарилпроизводные [7], соединения **13** неустойчивы и очень легко теряют молекулу воды.

Менее основные 2-метил-1,3-тиазол и 1,3-бензтиазол медленнее реагируют с дитиенилбромкетонам **1** – реакция протекает 4 сут (тогда как соли **3–7** образуются в течение 24–48 ч), а четвертичные соли тиазолия и бензотиазолия легче превращаются в циклические продукты – уже на стадии алкилирования в спектрах ЯМР ^1H продуктов зарегистрировано присутствие бромидов 3-метил-6,8-ди(2-тиенил)[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия (**11**) или 2,4-ди(2-тиенил)пиридо[2,1-*b*][1,3]бензотиазол-10-ия (**12**) соответственно. Поэтому синтез соединений **11** и **12** осуществлялся без выделения промежуточных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений зарегистрированы на приборе Perkin–Elmer Spectrum BX в таблетках KBr. УФ спектр соединения **1** получен на приборе UV-vis Spectrometer Lambda 20 в метаноле. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker Avance DRX 500 (500 МГц). Эксперименты по двумерной корреляционной спек-троскопии выполнены на приборе Varian Mercury 400 (400 и 100 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Контроль чистоты полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и масс-спектрометрически методом ВЖХ на приборе Agilent 1100 Series, с селек-тивным детектором Agilent LC/MSD SL (образец вводился в матрице $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, ионизация ЭУ). Физико-химические характеристики и данные элементного анали-за синтезированных соединений представлены в табл. 7.

1,3-Ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он (2). К раствору 19 г (150 ммоль) метилтиенил-кетона в 50 мл абсолютного этанола прибавляют по каплям при перемешивании 14.4 мл (200 ммоль) тионилхлорида при комнатной температуре. Продолжают перемешивание 30 мин. Прибавляют 100 мл воды и 50 мл 50% раствора соды. Затем прибавляют 100 мл хлороформа и отделяют нижний слой. Раствор в хлоро-форме сушат над Na_2SO_4 и отгоняют растворитель. Остаток фракционируют в ваку-ме. Выход 21 г (60%). Т. кип. 215–220 °С (15 мм рт. ст.) (т. кип. 180 °С (3 мм рт. ст.) [14]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.03 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-3'); 7.96 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'); 7.72 (2H, м, H-3'',5''); 7.34 (1H, с, H-2); 7.23 (1H, м, H-4'); 7.18 (1H, м, H-4''); 2.59 (3H, с, CH_3).

(2)-4-Бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он (1). К раствору 11.7 г (50 ммоль) 2-бутен-1-она **2** в 50 мл безводного тетрахлорметана прибавляют 8.9 г (50 ммоль) N-бромсукцинимид. Смесь нагревают до кипения, прибавляют 0.3 г пероксида бензоила и кипятят 1–1.5 ч. Охлаждают и отфильтровывают сукцинимид. Раство-ритель упаривают, остаток перекристаллизовывают из 2-пропанола. Выход 13.8

Физико-химические свойства и данные элементного анализа соединений 3–12

| Соединение | Брутто-формула | Найдено, % Вычислено, % | | | Т. пл., °С* | Выход, % |
|------------|--|----------------------------|--------------|--------------|--------------------|----------|
| | | Br | N | S | | |
| 3 | C ₁₈ H ₂₄ BrNOS ₂ | <u>19.35</u> | <u>3.41</u> | <u>15.42</u> | 115–118 (разл.) | 44 |
| | | 19.28 | 3.38 | 15.47 | | |
| 4 | C ₁₇ H ₁₄ BrNOS ₂ | <u>20.30</u> | <u>3.59</u> | <u>16.40</u> | 191–192 | 61 |
| | | 20.37 | 3.57 | 16.35 | | |
| 5a | C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂ OS ₂ | <u>20.23</u> | <u>7.12</u> | <u>16.20</u> | 192–195 | 90 |
| | | 20.21 | 7.09 | 16.22 | | |
| 5b | C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂ OS ₂ | <u>19.51</u> | <u>6.86</u> | <u>15.65</u> | 173–175 | 86 |
| | | 19.52 | 6.84 | 15.67 | | |
| 5c | C ₁₈ H ₁₆ BrN ₃ OS ₂ | <u>18.35</u> | <u>9.68</u> | <u>14.80</u> | 155–156 | 51 |
| | | 18.40 | 9.67 | 14.76 | | |
| 5d | C ₂₂ H ₁₉ BrN ₂ OS ₂ | <u>16.98</u> | <u>5.97</u> | <u>13.59</u> | 158–160 | 81 |
| | | 16.95 | 5.94 | 13.60 | | |
| 5e | C ₁₇ H ₁₅ BrN ₂ OS ₂ | <u>19.65</u> | <u>6.89</u> | <u>15.75</u> | 174–176 | 88 |
| | | 19.62 | 6.88 | 15.74 | | |
| 6a | C ₂₀ H ₁₇ BrN ₂ OS ₂ | <u>17.93</u> | <u>6.32</u> | <u>14.43</u> | 203–205 | 79 |
| | | 17.94 | 6.29 | 14.40 | | |
| 6b | C ₂₆ H ₂₁ BrN ₂ OS ₂ | <u>15.34</u> | <u>5.38</u> | <u>12.31</u> | 191–193 | 76 |
| | | 15.32 | 5.37 | 12.30 | | |
| 7 | C ₁₅ H ₁₄ BrN ₃ OS ₂ | <u>20.15</u> | <u>10.63</u> | <u>16.20</u> | 187–189 | 75 |
| | | 20.16 | 10.60 | 16.18 | | |
| 8a | C ₁₆ H ₁₃ BrN ₂ S ₂ | <u>21.20</u> | <u>7.45</u> | <u>17.03</u> | 344–347 (разл.) | 92 |
| | | 21.18 | 7.42 | 17.00 | | |
| 8b | C ₁₇ H ₁₅ BrN ₂ S ₂ | <u>20.41</u> | <u>7.18</u> | <u>16.41</u> | 238–241 | 88 |
| | | 20.42 | 7.16 | 16.39 | | |
| 8c | C ₁₈ H ₁₄ BrN ₃ S ₂ | <u>19.22</u> | <u>10.08</u> | <u>15.45</u> | 239–241 | 63 |
| | | 19.19 | 10.09 | 15.40 | | |
| 8d | C ₂₂ H ₁₇ BrN ₂ S ₂ | <u>17.64</u> | <u>6.18</u> | <u>14.13</u> | 233–235 (разл.) | 85 |
| | | 17.62 | 6.18 | 14.14 | | |
| 8e | C ₁₇ H ₁₃ BrN ₂ S ₂ | <u>20.55</u> | <u>7.22</u> | <u>16.45</u> | 288–291 | 90 |
| | | 20.52 | 7.20 | 16.47 | | |
| 9a | C ₂₀ H ₁₅ BrN ₂ S ₂ | <u>18.74</u> | <u>6.54</u> | <u>15.06</u> | 269–271 | 87 |
| | | 18.70 | 6.55 | 15.01 | | |
| 9b | C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ S ₂ | <u>15.89</u> | <u>5.59</u> | <u>12.73</u> | 243–245 | 80 |
| | | 15.87 | 5.56 | 12.74 | | |
| 10 | C ₁₅ H ₁₂ BrN ₃ S ₂ | <u>21.14</u> | <u>11.13</u> | <u>16.96</u> | 252–254 (разл.) | 84 |
| | | 21.12 | 11.11 | 16.95 | | |
| 11 | C ₁₆ H ₁₂ BrNS ₃ | <u>20.22</u> | <u>3.57</u> | <u>24.41</u> | 219–220 | 63 |
| | | 20.26 | 3.55 | 24.39 | | |
| 12 | C ₁₉ H ₁₂ BrNS ₃ | <u>18.52</u> | <u>3.26</u> | <u>22.36</u> | 282–284 | 67 |
| | | 18.56 | 3.25 | 22.35 | | |

* Растворители для перекристаллизации: Me₂CO (соединение **3**), MeCN (соединение **4**), MeNO₂ (соединения **5a–e**, **6a,b** и **7**) и AcOH (соединения **8a–e**, **9a,b** и **10–12**).

(88%). Т. пл. 102–103 °С (2-PrOH) (т. пл. 98 °С [8]). УФ спектр, λ_{\max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 264 (24.63), 280 (23.54), 348 (12.84). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.15 (1H, д, $^3J = 3.0$, H-3'); 8.05 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5'); 7.83 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''); 7.80 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5''); 7.41 (1H, с, H-2); 7.28 (1H, м, H-4'); 7.23 (1H, м, H-4''); 5.08 (2H, с, CH_2).

Кристаллографические данные. Кристаллы **1** моноклинные, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrOS}_2$, при 293 К: $a = 18.283(2)$, $b = 5.2739(4)$, $c = 14.6632(11)$ Å, $\beta = 116.883(9)^\circ$, $V = 1261.08(19)$ Å³, $M_r = 313.22$, $Z = 4$, пространственная группа Cc , $d_{\text{выч}} = 1.650$ мг/м³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.565$ мм⁻¹, $F(000) = 624$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6251 отражения (3062 независимых, $R_{\text{int}} = 0.032$) измерены на дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\max} = 60^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [15]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.071$ по 3022 отражениям ($R_1 = 0.036$ по 1396 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.77$). Некоторые валентные и торсионные углы и длины связей приведены в табл. 2 и 3. Регистрационный номер в Кембриджском банке структурных данных CCDC 740758.

Бромид (E)-4-оксо-N,N,N-триэтил-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-аммония (3). К раствору 0.5 г (1.6 ммоль) бромкетона **2** в 20 мл бензола прибавляют 0.3 мл (2.1 ммоль) триэтиламина и выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном.

Бромиды 1-[(E)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]пиридиния (4), 1-R-3-[(E)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]-1H-имидазол-3-ия 5a-e, 3-R-1-[(E)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]-3H-бензимидазол-1-ия 6a,b и 1-метил-4-[(E)-4-оксо-2,4-ди(2-тиенил)-2-бутенил]-1H-1,2,4-триазол-4-ия (7) получают по методике синтеза продукта **3**, используя 2.0 ммоль пиридина или 1-алкилазола. Время реакции – 48 ч.

Бромиды 1-R-6,8-ди(2-тиенил)-1H-имидазо[1,2-a]пиридин-4-ия 8a-e. Смесь 1.0 ммоль соли **5a-e** и 2 мл морфолина в 10 мл этанола нагревают 1 ч. После охлаждения отфильтровывают выпавший осадок и промывают ацетоном.

Соединение 8a. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 137.1 (C-8a); 136.9 (C-2'); 134.6 (C-7); 132.6 (C-2''); 132.3 (C-3''); 130.1 (C-5''); 129.6 (C-4''); 129.3 (C-2); 128.8 (C-5'); 128.2 (C-4''); 127.9 (C-3'); 125.5 (C-5); 124.2 (C-6); 120.95 (C-8); 115.9 (C-3); 37.4 (CH_3).

Кристаллографические данные. Кристаллы **8c** моноклинные, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{S}_2$, при 293 К: $a = 16.4323(3)$, $b = 14.8654(3)$, $c = 7.3236(2)$ Å, $\beta = 92.853(2)^\circ$, $V = 1786.74(7)$ Å³, $M_r = 416.35$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.548$ мг/м³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.538$ мм⁻¹, $F(000) = 840$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 25 680 отражений (5173 независимых, $R_{\text{int}} = 0.042$) измерены на дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\max} = 60^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [15]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.0637$ по 5153 отражениям ($R_1 = 0.036$ по 2993 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.860$). Некоторые валентные и торсионные углы и длины связей приведены в табл. 2 и 3. Регистрационный номер в Кембриджском банке структурных данных CCDC 740757.

Бромиды 10-R-7,9-ди(2-тиенил)-10H-пиридо[1,2-a]бензимидазол-5-ия 9a,b и 1-метил-6,8-ди(2-тиенил)-1H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]пиридин-4-ия (10) получают по методике синтеза продуктов **5**, используя соли бензимидазолия **6a,b** или триазолия **7**.

Соединение 9а. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 140.1 (C-9а); 139.2 (C-8); 136.2 (C-2'); 134.1 (C-10а); 132.3 (C-2''); 131.9 (C-3''); 130.2 (C-5''); 129.8 (C-4'); 129.1 (C-5'); 128.4 (C-4а); 128.0 (C-4''); 127.8 (C-3'); 126.7 (C-2); 125.4 (C-6); 125.2 (C-3); 123.9 (C-7); 120.3 (C-9); 115.3 (C-4); 113.2 (C-1); 33.6 (CH_3).

Соединение 10. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 140.9 (C-8а); 138.2 (C-7); 136.6 (C-3); 135.7 (C-2'); 132.1 (C-3''); 131.0 (C-2''); 130.1 (C-5''); 129.2 (C-4'); 128.8 (C-5'); 128.2 (C-4''); 128.0 (C-3'); 125.2 (C-6); 122.7 (C-5); 119.7 (C-8); 40.0 (CH_3).

Бромид 3-метил-6,8-ди(2-тиенил)[1,3]тиазоло[3,2-а]пиридин-4-ия (11) и 2,4-ди(2-тиенил)пиридо[2,1-*b*][1,3]бензотиазол-10-ия (12). К раствору 0.5 г (1.6 ммоль) бромкетона **1** в 20 мл бензола прибавляют 2.0 ммоль 2-метил-1,3-тиазола или 1,3-бензотиазола. Смесь выдерживают 4 дня при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном. К суспензии твёрдого вещества в 15 мл ацетона прибавляют 2 мл триэтиламина и нагревают 1 ч. После охлаждения отфильтровывают выпавший осадок и промывают ацетоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Г. Ким, Н. П. Брисюк, *ХТС*, 1155 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 921 (1991)].
2. Э. М. Гизатулина, В. Г. Карцев, *ХТС*, 1587 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 1369 (1993)].
3. Е. Сулоева, М. Юре, Э. Гудринице, *ХТС*, 1299 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 1121 (1999)].
4. F. Delgado, M. M. Linares, R. Alajarin, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla, *Org. Lett.*, **5**, 4057 (2003).
5. J. Agejas, A. M. Cuadro, M. Pastor, J. J. Vaquero, J. L. Garcia-Navio, J. Alvarez-Builla, *Tetrahedron*, **51**, 12425 (1995).
6. L. Potikha, V. Kovtunencko, A. Turelyk, A. Turov, A. Tolmachev, *Synth. Commun.*, **38**, 2016 (2008).
7. Л. М. Потиха, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, А. А. Туров, *ХТС*, 95 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 82 (2010)].
8. О. Г. Куликович, А. В. Кельин, П. В. Сенин, *ЖОрХ*, **31**, 1166 (1995).
9. Ю. В. Зефирова, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
10. R. Faragher, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 336 (1976).
11. Л. М. Потиха, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, А. А. Туров, *ХТС*, 1478 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, 45, 1184 (2009)].
12. Y. Tamura, N. Tsujimoto, Y. Sumida, M. Ikeda, *Tetrahedron*, **28**, 21 (1972).
13. O. Meth-Cohn, *Tetrahedron Lett.*, **16**, 413 (1975).
14. И. С. Овсянников, В. П. Мелкозеров, В. Я. Сосновских, А. А. Вшивков, Ю. Г. Ятлюк, Е. А. Хрусталева, А. Л. Суворов, А. с. СССР 1705275; *Chem. Abstr.*, **117**, 130924 (1992).
15. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: potikha_l@mail.ru

Поступило 01.07.2009

^aИнститут монокристаллов НАН Украины,
Харьков 61001, Украина
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com