

Л. М. Потиха,\* А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, А. В. Туров,  
Г. В. Паламарчук<sup>а</sup>, Р. И. Зубатюк<sup>а</sup>, О. В. Шишкин<sup>а</sup>

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

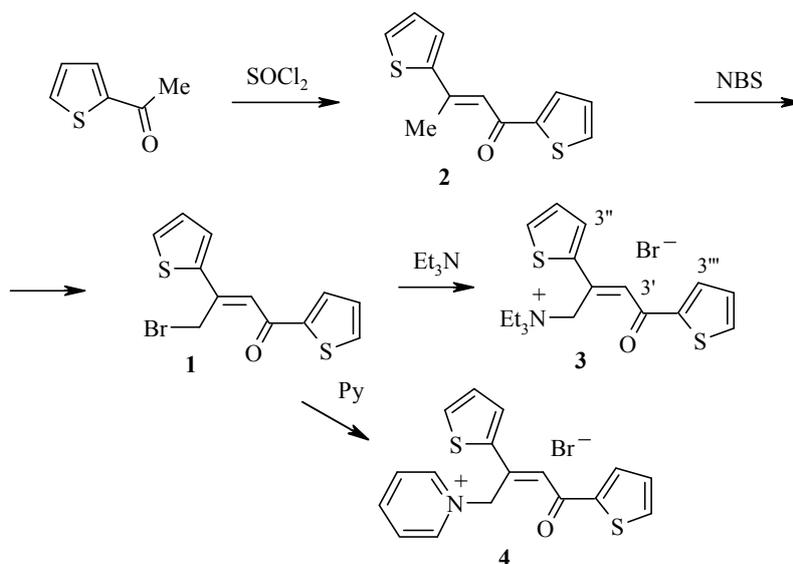
(Z)-4-Бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он получен при бромировании 1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-она NBS в безводном CCl<sub>4</sub>. Исходный бутенон получен конденсацией 1-(2-тиенил)-1-этанона под действием SOCl<sub>2</sub>. Взаимодействие (Z)-4-бром-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-она с третичными аминами (Et<sub>3</sub>N, 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 тетрагидрометане. 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 протекание 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 сопряженный 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 сопряженного фрагмента молекулы дополнительно стабилизирована образованием слабой внутримолекулярной водородной связи C(6)–H(6B)···O(1) (H···O 2.22 Å, C–H···O  $122^\circ$ ).

Дитиенилбромкетон **1**, как и его карбоциклический аналог  $\gamma$ -бромдипнон, чувствителен к действию кислот и оснований. Но, в отличие от  $\gamma$ -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 триэтиламино нам удалось

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

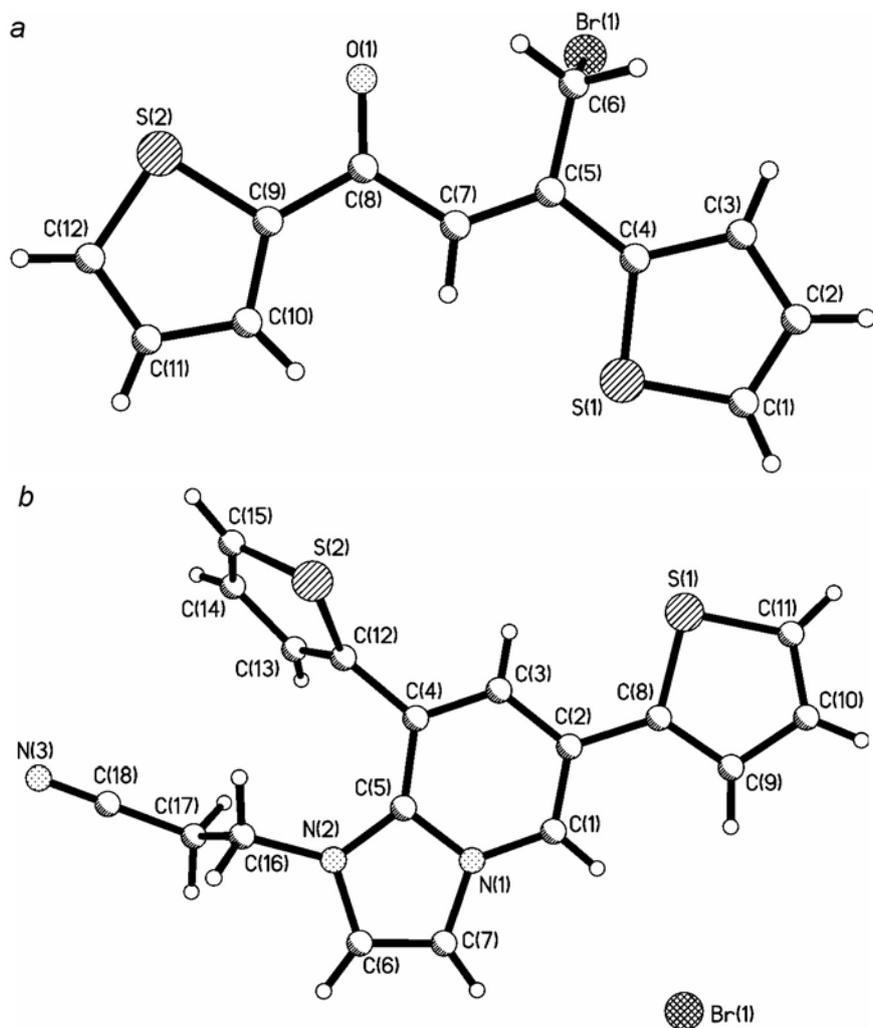
Соединение	Атом	$x/a$ ( $\sigma$ )	$y/b$ ( $\sigma$ )	$z/c$ ( $\sigma$ )	$U_{\text{eq}}$
1	Br(1)	1821(1)	3894(1)	4475(1)	117(1)
	S(1)	1158(1)	2235(1)	7293(1)	92(1)
	S(2)	4490(1)	9990(3)	8208(1)	100(1)
	O(1)	3606(2)	6266(7)	6649(3)	97(1)
	C(1)	471(3)	-88(13)	6879(5)	99(2)
	C(2)	563(4)	-1481(11)	6175(6)	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 <sup>1</sup>H и ИК (табл. 4 и 5), которые согласуются с таковыми для соответствующих четвертичных солей,

Т а б л и ц а 2

Некоторые валентные ( $\omega$ ) и торсионные ( $\phi$ ) углы молекул соединений **1** и **8c**

Соединение	Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\phi$ , град.
<b>1</b>	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)
	<b>8c</b>	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 <b>1</b>		Соединение <b>8c</b>	
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  $\gamma$ -бромдипнонами [6, 7]. Точное отнесение сигналов ароматических протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  солей **3–7** сделано на основании данных двумерного спектра COSY НН соединения **7**.

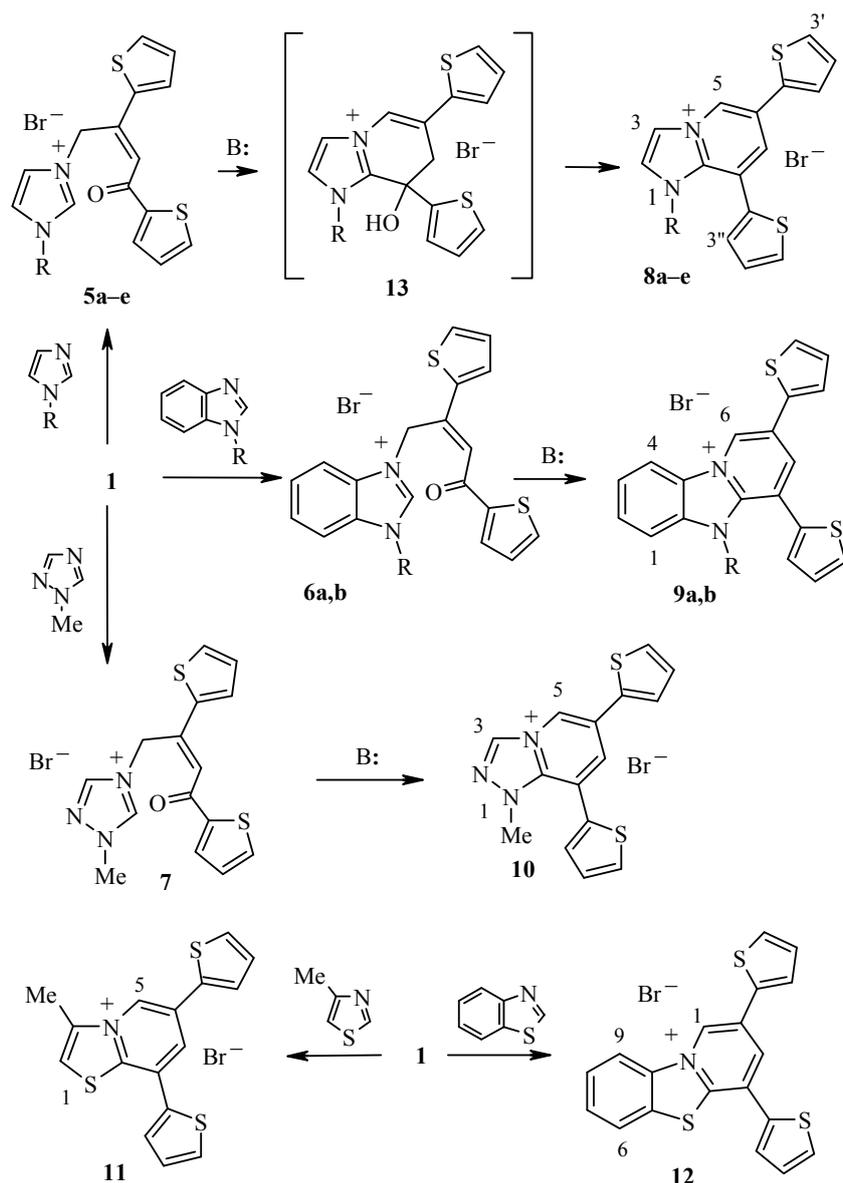
Известно, что при взаимодействии 1-(4-оксо-2,4-дифенил-2-бутенил)-пиридиниевых солей с основаниями [11, 12] образуются 1,2-дизамещённые индолизины. И в нашем случае, очевидно, имеет место аналогичная трансформация: при нагревании пиридиниевой соли **4** в этаноле в присутствии поташа или триэтиламина происходит внутримолекулярная циклизация. Однако спектр ЯМР  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  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	$\nu, \text{cm}^{-1}$
<b>3</b>	3080, 2974, 2941, 1630 (C=O), 1565, 1413, 1242, 770, 736
<b>4</b>	3025, 1634 (C=O), 1586, 1575, 1409, 1231, 1071, 817, 761, 677
<b>5a</b>	3048, 1631 (C=O), 1580, 1415, 1242, 1155, 744, 732, 629
<b>5b</b>	3058, 2986, 1633 (C=O), 1583, 1407, 1239, 1225, 816, 755, 713
<b>5c</b>	3031, 2252 (CN), 1631 (C=O), 1572, 1410, 1234, 1158, 727
<b>5d</b>	3064, 1639 (C=O), 1580, 1415, 1234, 1152, 845, 820, 708, 638
<b>5e</b>	3081, 3031, 1625 (C=O), 1561, 1410, 1242, 1175, 1071, 993, 747, 724
<b>6a</b>	3014, 1625 (C=O), 1572, 1410, 1245, 741
<b>6b</b>	3014, 1631 (C=O), 1575, 1415, 1253, 1192, 825, 744, 713, 699
<b>7</b>	3008, 1631 (C=O), 1578, 1410, 1242, 1150, 816, 705, 624
<b>8a</b>	3036, 2986, 1541, 1301, 884, 850, 820, 733, 705
<b>8b</b>	3036, 2958, 1580, 1513, 1290, 1248, 887, 853, 758, 708
<b>8c</b>	3081, 3048, 2963, 2902, 2247 (CN), 1538, 1510, 1290, 1248, 850, 733, 713, 699
<b>8d</b>	3042, 1536, 1505, 1446, 1273, 1242, 733, 719, 705
<b>8e</b>	3036, 2975, 1653 (C=C), 1533, 1505, 1284, 1245, 951, 730, 702
<b>9a</b>	3014, 1536, 1516, 1483, 1312, 1239, 844, 755, 744, 699
<b>9b</b>	3019, 1508, 1480, 1454, 1441, 1225, 741, 685
<b>10</b>	3036, 2969, 1555, 1435, 1287, 1245, 829, 822, 738, 708
<b>11</b>	2975, 2678, 1435, 1399, 1169, 1035, 817, 716
<b>12</b>	2975, 1594, 1547, 1471, 1429, 1399, 848, 761, 713



**5**, **8 a** R = Me, **b** R = Et, **c** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN, **d** R = Bn, **e** R = Vin;  
**6**, **9 a** R = Me, **b** R = Bn

азолопиридинового фрагмента в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H. 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  $^1\text{H}$  четвертичных солей 3–7

Со- еди- не- ние	Химические сдвиги (ДМСО- $d_6$ ), $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)			
	1H (с)	Ароматические протоны + H-3'	2H, с, C(1')H <sub>2</sub>	Другие сигналы
1	2	3	4	5
<b>3*</b>	–	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 <sub>2</sub> ); 1.28 (9H, т, $^3J = 6.6$ , CH <sub>3</sub> )
<b>4*</b>		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	–
<b>5a</b>	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 <sub>3</sub> )
<b>5b</b>	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 <sub>2</sub> ); 1.37 (3H, т, $^3J = 7.5$ , CH <sub>3</sub> )
<b>5c</b>	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 <sub>2</sub> CN); 3.20 (2H, т, $^3J = 6.5$ , NCH <sub>2</sub> –)
<b>5d</b>	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 <sub>2</sub> )
<b>5e</b>	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 <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ); 5.37 (1H, д, д, $^3J = 8.5$ , $^2J = 1.5$ , =CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> )
<b>6a</b>	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 <sub>3</sub> )

1	2	3	4	5
6b	10.08 (H-2)	8.29 (1H, д, $^3J = 3.5$ , H-3 <sup>'''</sup> ); 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$ , H-5 <sup>'''</sup> ); 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 <sup>''</sup> ); 7.80 (1H, д, $^3J = 5.0$ , H-5 <sup>''</sup> ); 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 <sup>'''</sup> , H-2 <sup>'''</sup> –H-6 <sup>'''</sup> ); 7.18 (1H, м, H-4 <sup>''</sup> )	6.14	5.76 (2H, с, NCH <sub>2</sub> )
7	9.36 (H-5)	10.17 (1H, с, H-3); 8.27 (1H, д, $^3J = 3.5$ , H-3 <sup>'''</sup> ); 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$ , H-5 <sup>'''</sup> ); 7.93 (1H, д, $^3J = 3.5$ , H-3 <sup>''</sup> ); 7.87 (1H, д, $^3J = 5.0$ , H-5 <sup>''</sup> ); 7.66 (1H, с, H-3'); 7.32 (1H, м, H-4 <sup>''</sup> ); 7.24 (1H, м, H-4 <sup>''</sup> )	5.80	4.04 (3H, с, NCH <sub>3</sub> )

\* Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрирован в смеси ДМСО- $d_6$ -CCl<sub>4</sub>, 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 напряжённости 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  $^1\text{H}$  – 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  $^1\text{H}$  бромидов азола[*a*]пиридиния 8–12

Со- еди- нение	Химические сдвиги (ДМСО- $d_6$ ), $\delta$ , м. д. ( <i>J</i> , Гц)		
	Сигналы пиридинового цикла	Ароматические протоны	Другие сигналы
1	2	3	4
<b>8a*</b>	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 <sub>3</sub> )
<b>8b</b>	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 <sub>2</sub> ); 1.60 (3H, т, $^3J = 7.5$ , CH <sub>3</sub> )
<b>8c</b>	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 <sub>2</sub> CN); 2.91 (2H, т, $^3J = 6.5$ , NCH <sub>2</sub> -)
<b>8d</b>	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 <sub>2</sub> )
<b>8e</b>	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 <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ); 5.19 (1H, д, $^3J = 8.5$ , =CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> )
<b>9a</b>	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 <sub>3</sub> )
<b>9b</b>	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 <sub>2</sub> )
<b>10</b>	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 <sub>3</sub> )
<b>11</b>	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 <sub>3</sub> )

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  $^1\text{H}$  зарегистрирован в смеси ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 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 дитиенилбромкетонами **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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  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 анализа синтезированных соединений представлены в табл. 7.

**1,3-Ди(2-тиенил)-2-бутен-1-он (2).** К раствору 19 г (150 ммоль) метилтиенилкетона 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 хлороформе сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отгоняют растворитель. Остаток фракционируют в вакууме. Выход 21 г (60%). Т. кип. 215–220 °С (15 мм рт. ст.) (т. кип. 180 °С (3 мм рт. ст.) [14]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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,  $\text{CH}_3$ ).

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

\* Растворители для перекристаллизации: Me<sub>2</sub>CO (соединение **3**), MeCN (соединение **4**), MeNO<sub>2</sub> (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,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ): 264 (24.63), 280 (23.54), 348 (12.84). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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<sub>2</sub>).

**Кристаллографические данные.** Кристаллы **1** моноклинные, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>BrOS<sub>2</sub>, при 293 К:  $a = 18.283(2)$ ,  $b = 5.2739(4)$ ,  $c = 14.6632(11)$  Å,  $\beta = 116.883(9)^\circ$ ,  $V = 1261.08(19)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 313.22$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $Cc$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.650$  мг/м<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.565$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 624$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6251 отражения (3062 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.032$ ) измерены на дифрактометре Xcalibur 3 (MoK $\alpha$ -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -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  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , 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<sub>3</sub>).

**Кристаллографические данные.** Кристаллы **8c** моноклинные, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, при 293 К:  $a = 16.4323(3)$ ,  $b = 14.8654(3)$ ,  $c = 7.3236(2)$  Å,  $\beta = 92.853(2)^\circ$ ,  $V = 1786.74(7)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 416.35$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.548$  мг/м<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.538$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 840$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 25 680 отражений (5173 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.042$ ) измерены на дифрактометре Xcalibur 3 (MoK $\alpha$ -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -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  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , 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 ( $\text{CH}_3$ ).

**Соединение 10.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , 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 ( $\text{CH}_3$ ).

**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, *ХГС*, 1155 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 921 (1991)].
2. Э. М. Гизатулина, В. Г. Карцев, *ХГС*, 1587 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 1369 (1993)].
3. Е. Сулоева, М. Юре, Э. Гудринице, *ХГС*, 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, *ХГС*, 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, *ХГС*, 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

<sup>a</sup>Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков 61001, Украина  
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com