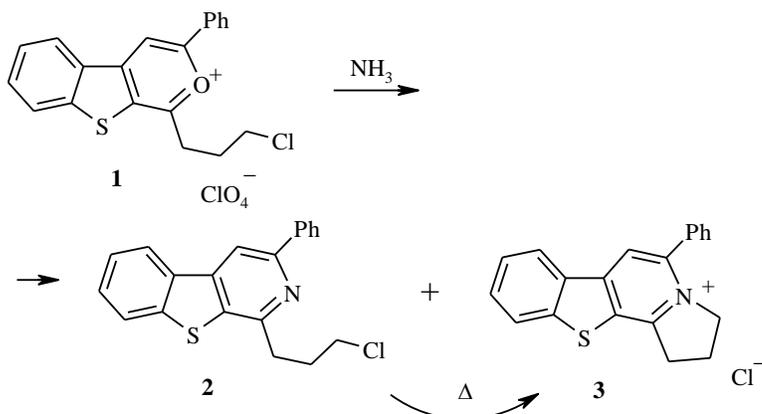


**1-(3-ХЛОРПРОПИЛ)-3-ФЕНИЛБЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИДИН –
ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ПРОДУКТ В СИНТЕЗЕ СОЛЕЙ
5-ФЕНИЛБЕНЗОТИЕНО[2,3-*e*]ИНДОЛИЗИНИЯ**

Ключевые слова: бензотиено[2,3-*e*]индолизиний, 1-(3-хлорпропил)-3-фенилбензо-тиено[2,3-*c*]пиридин, 1-(3-хлорпропил)-3-фенилбензотиено[2,3-*c*]пиридий, рециклизация.

При взаимодействии перхлората 1-(3-хлорпропил)бензо[*c*]пиридия с азотистыми нуклеофилами, такими как аммиак, гидразин, гидроксилламин, протекают несколько последовательных реакций, в результате которых образуются производные бензо[*f*]индолизиния, пиридазино[3,2-*a*]- либо оксаино[3,2-*a*]изохинолиния [1]. Последовательность протекающих процессов не установлена.

На основании ANRORC механизма взаимодействия конденсированных солей пиридия с нуклеофилами можно предполагать промежуточное образование 1-(3-хлорпропил)изохинолина. В этой же работе было высказано предположение о невозможности выделения последнего в связи с высокой скоростью его циклизации.



Изучая рециклизацию перхлората 1-(3-хлорпропил)-3-фенилбензо-тиено[2,3-*c*]пиридия (**1**) с аммиаком при комнатной температуре, мы выделили два продукта – 1-(3-хлорпропил)-3-фенилбензотиено[2,3-*c*]пиридин (**2**) и хлорид 5-фенил-2,3-дигидро-1H-бензотиено[2,3-*e*]индолизиния (**3**). При увеличении продолжительности реакции и температуры выход соли **3** растет, достигая 85% (кипячение реакционной смеси в течение 2 ч). Продукт **2** при нагревании легко превращается в индолизиниевое производное **3**.

Таким образом, нами показано, что 1-(3-хлорпропил)производные являются промежуточными продуктами в циклизациях этого типа [2].

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборах Varian Gemini-200 и Bruker Avance-400, внутренний стандарт ТМС.

Перхлорат 1-(3-хлорпропил)-3-фенилбензотиено[2,3-*c*]пиридия (1) получают из 2-бензо[*b*]тиофен-3-ил-1-фенилэтанола по методике, аналогичной описанной для 3,4-диметоксифенилацетона [1], с выходом 60% в виде оранжевых мелкодисперсных кристаллов, т. пл. 212–213 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 200 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.71 (2H, м, *J* = 6.0, CH₂CH₂CH₂Cl); 3.81 (4H, т, *J* = 6.0, –CH₂CH₂CH₂Cl); 7.63–7.81 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.86 (1H, т, *J* = 8.0, H-6); 8.06 (1H, т, *J* = 8.0, H-7); 8.14–8.30 (3H, м, H-5, H-2,6 Ph); 8.70 (1H, д, *J* = 8.0, H-8); 8.94 (1H, с, H-4). Найдено, %: С 54.77; Н 3.59; Cl 16.03; S 7.42. C₂₀H₁₆Cl₂O₅S. Вычислено, %: С 54.68; Н 3.67; Cl 16.14; S 7.30.

1-(3-Хлорпропил)-3-фенилбензотиено[2,3-*c*]пиридин (2). Прибавляют к суспензии 0.7 г (1.6 ммоль) соединения **1** в 5 мл метанола 5 мл 40 масс.% раствора аммиака в *i*-PrOH и перемешивают 0.5 ч при комнатной температуре. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают под вакуумом без нагревания. Остаток разбавляют водой и экстрагируют бензолом, который затем удаляют под вакуумом. Сухой остаток кристаллизуют из смеси бензол–петролейный эфир, 1:1. Выход 0.21 г (40%) в виде светло-зеленых кристаллов с нечеткой т. пл. ~253–254 °С (из-за частичной циклизации в соединение **3** во время нагревания). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.30 (2H, м, –CH₂CH₂CH₂Cl); 3.07 (2H, т, *J* = 7.2, –CH₂CH₂CH₂Cl); 3.34 (2H, т, *J* = 6.5, –CH₂CH₂CH₂Cl); 7.12–7.21 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.22–7.30 (1H, м, H-4 Ph); 7.35–7.41 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.45–7.50 (1H, м, H-6); 7.77–7.81 (1H, м, H-7); 8.03 (1H, с, H-4); 8.23–8.28 (2H, м, H-5,8). Найдено, %: С 71.22; Н 4.86; Cl 10.33; N 4.05; S 9.56. C₂₀H₁₆ClNS. Вычислено, %: С 71.10; Н 4.77; Cl 10.49; N 4.15; S 9.49.

Хлорид 5-фенил-2,3-дигидро-1H-бензотиено[2,3-*e*]индолизиния (3). А. К суспензии 0.7 г (1.6 ммоль) соединения **1** в 5 мл метанола прибавляют 5 мл 40 масс.% раствора аммиака в *i*-PrOH и смесь кипятят 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, эфиром. Выход 0.54 г (85%) в виде белых кристаллов с т. пл. 283–284 °С.

Б. Раствор 0.1 г соединения **2** в метаноле кипятят 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, эфиром. Выход 0.08 г (80%). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, 400 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.47–2.58 (2H, м, ArCH₂CH₂CH₂N); 3.81

(2H, т, $J = 7.6$, ArCH₂CH₂CH₂N); 4.75 (2H, т, $J = 7.6$, ArCH₂CH₂CH₂N); 7.69–7.74 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.75–7.83 (3H, м, H-2,6 Ph, H-8); 7.91 (1H, м, H-9); 8.42 (1H, д, $J = 8.4$, H-7); 8.31 (1H, д, $J = 8.4$, H-9); 8.98 (1H, с, H-6). Найдено, %: С 71.18; Н 4.69; Cl 10.39; N 4.23; S 9.53. C₂₀H₁₆ClNS. Вычислено, %: С 71.10; Н 4.77; Cl 10.49; N 4.15; S 9.49.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Кибальный, А. А. Афонин, В. И. Дуленко, ХГС, 1310 (2004).
2. J. Oliver, P. Sonnet, *J. Org. Chem.*, **39**, 2662 (1974).

М. А. Крючков, С. В. Толкунов

*Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Донецк 83114
e-mail: tolkunov@uvika.dn.ua
e-mail: maks_ne@yahoo.com*

Поступило в редакцию 22.03.2005

ХГС. – 2005. – № 6. – С. 919.
