

УДК 547.75:541.67

**СУЛЬФІДИ З ІНДОЛІЗИНИЛМЕТИЛЬНИМ ЗАЛИШКОМ**

Н.В.Коваленко, Г.П.Кутров, В.О.Ковтуненко

Київський національний університет ім. Т.Шевченка,  
01033, м. Київ, вул. Володимирська, 64. E-mail: vkovtunenکو@univ.kiev.ua*Ключові слова: дибромоацетон; реакція Чічібабіна (II); тіоли; четвертинні піридинієві солі; індолізину*

**Показано, що четвертинна сіль (2), отримана взаємодією 1,3-дибромоацетону з  $\alpha$ -піколіном (1), утворює з тіолами нові четвертинні солі 4a-d, які через інтермедіати типу 5 дають сульфідні 6a-d з 2-індолізинілметильним залишком. Будова одержаних сполук доведена за допомогою даних ПМР та ІЧ-спектрів.**

**SULFIDES WITH 2-INDOLIZYLMETHYL MOIETY**

N.V.Kovalenko, G.P.Kutrov, V.O.Kovtunenکو

*The quaternary salt (2) obtained by the interaction of 1,3-dibromoacetone and  $\alpha$ -picoline (1) has been shown to form new quaternary salts 4a-d with thioles. The latter salts undergo transformation into intermediates 5, which give sulfides 6a-d with 2-indolizylmethyl moiety. The structure of all the novel compounds has been proven by the data of  $^1\text{H-NMR}$ , IR-spectroscopy.*

**СУЛЬФИДЫ С ИНДОЛИЗИНИЛМЕТИЛЬНЫМ ОСТАТКОМ**

Н.В.Коваленко, Г.П.Кутров, В.О.Ковтуненко

*Показано, что четвертичная соль (2), полученная взаимодействием 1,3-дибромоацетона с  $\alpha$ -пиколином (1), образует с тиолами новые четвертичные соли 4a-d, которые через интермедиаы типа 5 дают сульфиды 6a-d с 2-индолізинілметильным остатком. Строение полученных соединений доказано при помощи данных ПМР и ИК-спектров.*

$\alpha$ -Галогенкетони зручні синтетичні еквіваленти 1,2-діелектрофільних синтонів у дизайні різноманітних гетероциклічних сполук [1].

Продовжуючи дослідження взаємодії 1,3-дибромоацетону з  $\alpha$ -аміноазогетероциклами [2, 3] та розробку методів одержання функціоналізованих індолізинів [4, 5], ми звернулися до проблеми одержання 2-бромометиліндолізину (3) на основі перетворень 1,3-дибромоацетону. Бромід 3 на сьогодні — невідома сполука. Ми розраховували його отримати за реакцією Чічібабіна (II) [6] з четвертинної солі 2, яка легко утворюється при змішуванні еквімолекулярних кількостей основи 1 з галогенкетонном. Реакція відбувається за кімнатної температури. Але наші спроби реалізувати перехід 2→3 виявилися невдалими. Навіть при обережних спробах дії на четвертинну сіль 2 основ (на кшталт алкоголятів чи триетиламіну) при охолодженні утворюються смолоподібні продукти. Однак четвертинна сіль 2 легко реагує з тіолами R-SH, виступаючи як алкілюючий агент, і дає невідомі раніше четвертинні солі, яким на основі даних ПМР та ІЧ-спектрів надано будову 4a-d. Очистка солей 4a-d від вихідної солі 2 базується на кращій розчинності 2 у воді. Порівняння ПМР-спектрів четвертинних солей 2 та 4a-d свідчить, що найбільш чутливими до структурних змін є протони метиленової групи в  $\alpha$ -положенні до атома сульфуру та атома бромі. Найсильніший вплив

на їх хімічний зсув має залишок бензімідазолу (сіль 4b). Дезекранування -S-CH<sub>2</sub>- групи гетероциклами ефективніше, ніж замішеними арилами. В ІЧ-спектрах солей 4a-d (табл.) ми спостерігаємо асиметричні та симетричні валентні коливання C-H зв'язків двох метиленових груп, валентні коливання  $\nu_{\text{C=O}}$  області 1722-1744 см<sup>-1</sup> та сукупність коливань циклічних систем піридинію та пара-фенілену (область 1630-1469 см<sup>-1</sup>) (схема).

Четвертинні солі 4a-d — стійкі при зберіганні сполуки з високими температурами плавлення. Вони частково розчинні у воді, спирті та ацетонітрилі. При обробці суспензій солей 4 у ацетонітрилі мінімальною кількістю насиченого розчину поташу на холоді випадає компактний осад безбарвної сполуки, яка з часом темніє. Негайне відокремлення осаду дає можливість одержати інтермедіати реакції Чічібабіна (II) — четвертинні солі з будовою 5a-d. Такі продукти утворюються у всіх випадках маніпулювання з солями 4a-d, але в індивідуальному стані нами був виділений лише бензтіазольний інтермедіат 5a. У решті випадків ПМР-спектр відбиває присутність інтермедіату та кінцевого продукту в різних співвідношеннях. Характерною особливістю сполук типу 5 є:

1) нееквівалентність протонів метиленових груп при атомах карбону C-1 та C-3, які спостерігаються як дві АВ системи з  $^2J_{\text{H,H}} = 18$  Гц та  $^2J_{\text{H,H}} = 13,5$  Гц відповідно;

Дані ІЧ-спектрів синтезованих сполук

Сполука	Валентні коливання С-Н зв'язків метиленових груп						ν <sub>C=O</sub>	Коливання кільцевої системи					Інші коливання							
	3058	3025	2986	2931	2890			1723	1625	1575	1505	1477	1466	1441	1412	1390	1350	1334	1297	1240
2	3058	3025	2986	2931	2890		1723	1625	1575	1505	1477	1466	1441	1412	1390	1350	1334	1297	1240	1197
4a	3078	3042	2980	2949	2849		1744	1630	1575	1513	1471	1454	1422	1382	1370	1341	1318	1298	1232	1194
4b	3071	3015	2969	2899	2800		1739	1629	1572	1509	1469	1455	1436	1419	1377	1342	1321	1280	1224	1196
4c	3057	3024	2984	2958	2889		1722	1624	1577	1504	1477	1465	1441	1411	1389	1348	1334	1297	1234	1197
4d	3056	3010	2969	2928	2888		1722	1624	1569	1503	1476	1464	1439	1408	1384	1347	1334	1297	1234	1196
6a	3125	3083		3041	2937			1653		1625	1589	1561	1512	1494	1480	1456	1426	1386	1359	1311
6b	3194	3083	3061		2958	2809		1653	1633	1624		1566		1498		1453	1436	1399	1350	1346
6c	3125		3062	3041	2937	2817			1633	1622	1591		1512	1492	1475	1455	1432	1389	1359	
6d	3125	3083	3062			2816		1653		1622	1577	1561	1500		1475	1455	1433	1389	1359	

2) присутність гідроксильної групи при С-2 (6,30 м.ч.), протон якої зникає у спектрі при додаванні важкої води.

Цікаві зміни при переході 4a → 5a спостерігаються в ІЧ-спектрі: зникає карбонільне поглинання, а натомість з'являється інтенсивний пік з центром при 3176 см<sup>-1</sup>, за який відповідає валентне коливання асоційованої гідроксильної групи.

Ми спробували добути за нашою методикою ряд інтермедіатів типу 5 на основі вже давно відомих N-ацетонільних та N-фенацільних четвертинних солей α-піколіну. В усіх випадках продукти реакції містили до 90% похідних 2R-2-гідрокси-1H,2H,3H-індолізиній бромідів з R=Me, Ar.

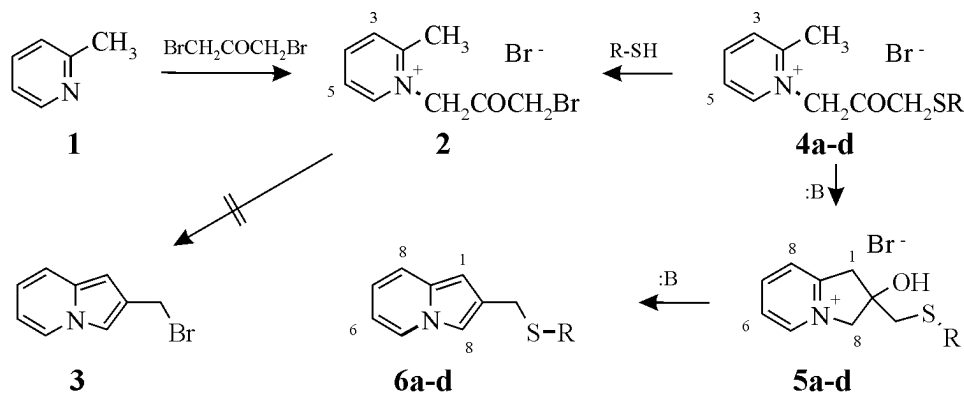
При обробці четвертинних солей 4a-d в ацетонітрилі надлишком насичених розчинів поташу чи їдкого натру та витримуванні реакційної суміші до 5 діб розчин темніє і випадає осад індолізинів 6a-d. Якщо у це перетворення замість солі 4a ввести сіль 5a, то і в цьому випадку ми дістанемо індолізин 6a. Будова індолізинів доведена на основі ПМР- та ІЧ-спектрів. У спектрі ПМР індолізинів відсутні сигнали метильної групи від α-піколіну, зникає сигнал N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> і в області резонансу ароматичних протонів з'являються синглети α- та β-пірольних протонів при 7,4-7,5 м.ч. та 6,3-6,4 м.ч. відповідно. Взагалі протони індолізинової части-

ни сульфідів 6a-d практично не змінюють свого положення під впливом тіонільного залишку. Найпомітніший вплив останнього виявляється в резонансі -S-CH<sub>2</sub>- групи. Причому, як і у випадку солей 4a-d, більш ефективно дезекранування положення резонансу цієї групи спостерігається під впливом гетероциклів.

ІЧ-спектри індолізинів візуально простіші за спектри солей 4a-d та 5. Це стосується числа піків в області коливань СН-зв'язків метиленових груп та поглинання вище 1650 см<sup>-1</sup>.

#### Експериментальна частина

Температури плавлення синтезованих сполук виміряні в пірексових капілярах на приладі Тіле і не коригувались. ІЧ-спектри (таблетки KBr) реєструвались на приладі Nexus-470 фірми "Nicolet". Спектри ЯМР <sup>1</sup>H отримані на приладі Varian Mercury 400 в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутрішній стандарт TMS, шкала δ, хімічний зсув вказано в м. ч., КССВ (J) — в Гц. Віднесення ароматичних протонів проводилося за даними спектрів COSY. При описуванні спектрів використовувалися наступні скорочення: с — синглет, д — дублет, дд — дублет дублетів, т — триплет, м — мультиплет, ш — широкий сигнал. Контроль за перебігом реакцій та чистотою отриманих сполук 6a-d був здійс-



a R = бензтіазоліл-2, b R = бензімідазоліл -2, c R = n-хлорофеніл, d R = n-метилфеніл

Схема

нений за допомогою ТСХ на пластинках Silufol UV-254. 1,3-Дибромоацетон синтезовано за методикою [7].

**1-(3-Бromo-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію бромід (2).** До розчину 0,93 г (0,01 Моль)  $\alpha$ -піколіну в 10 мл етилацетату при перемішуванні додають 2,16 г (0,01 Моль) дибромоацетону в 10-20 мл етилацетату і суміш залишають на 2-5 діб. Осад, що випав, фільтрують, промивають ацетоном, етером, висушують на повітрі. Вихід — 2,5 г (80%). Т. пл. — 181°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 8,95 (1H, дд,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H5}}=5$ ,  $^4\text{J}_{\text{H6},\text{H4}}=1,5$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 8,04 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5},\text{H4}}=6,8$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 8,54 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H4},\text{H3}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ); 8,14 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H3},\text{H4}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 2,71 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6,07 (2H, с,  $\text{N}^+-\text{CH}_2$ ); 4,66 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ). Знайдено, %: Br — 51,88; N — 4,45.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}$ . Вирахувано, %: Br — 51,72; N — 4,53.

**1-[(3-(1,3-Бензотіазол-2-іл-сульфаніл)-2-оксопропіл)-2-метилпіридиній бромід (4a).** До розчину 3,09 г (0,01 Моль) 1-(3-бром-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду і 1,64 г (0,01 Моль) 2-меркаптобензотіазолу в 10 мл ацетонітрилу додають 5 крапель концентрованого розчину поташу. Через 6 днів випадає осад, який фільтрують, промивають мінімальною кількістю води, висушують на повітрі. Вихід — 2,8 г (70%). Т. пл. — 92°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 9,00 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H5}}=5,0$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 8,04 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5},\text{H4}}=6,8$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 8,56 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H4},\text{H3}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ); 8,12 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H3},\text{H4}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 2,75 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6,28 (2H, с,  $\text{N}^+-\text{CH}_2$ ); 4,68 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7,91 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H4}',\text{H5}'}=5,2$ ,  $\text{C}_{(4')}\text{H}$ ); 7,44 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5}',\text{H6}'}=8,0$ ,  $\text{C}_{(5')}\text{H}$ ); 7,33 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H6}',\text{H7}'}=8,0$ ,  $\text{C}_{(6')}\text{H}$ ); 7,86 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H7}',\text{H6}'}=6,4$ ,  $\text{C}_{(7')}\text{H}$ ). Знайдено, %: Br — 20,24; N — 7,11; S — 16,24.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{OS}_2$ . Вирахувано, %: Br — 20,21; N — 7,09; S — 16,22.

**1-[(3-(1,3-Бензімідазол-2-іл-сульфаніл)-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію бромід (4b).** До розчину 3,09 г (0,01 Моль) 1-(3-бром-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду і 1,50 г (0,01 Моль) 2-меркаптобензімідазолу в 10 мл ацетонітрилу додають 5 крапель концентрованого розчину поташу. Через 5 хв випадає осад, який фільтрують, промивають спиртом, етером, висушують на повітрі. Вихід — 2,8 г (70%). Т. пл. — 159°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 9,00 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H5}}=5,0$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 8,04 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5},\text{H4}}=6,8$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 8,56 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H4},\text{H3}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ); 8,11 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H3},\text{H4}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 2,77 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6,22 (2H, с,  $\text{N}^+-\text{CH}_2$ ); 4,8 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7,50 7,58 (2H, м,  $\text{C}_{(4'7')}\text{H}$ ); 7,28-7,26 (2H, м,  $\text{C}_{(5'6')}\text{H}$ ); Знайдено, %: Br — 21,15; N — 11,19; S — 8,52.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{OS}$ . Вирахувано, %: Br — 21,12; N — 11,11; S — 8,48.

**1-{3-[(4-Хлорофеніл)сульфаніл]-2-оксопропіл}-2-метилпіридинію бромід (4c).** До розчину 3,09 г (0,01 Моль) 1-(3-бром-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду і 1,44 г (0,01 Моль) п-хлоротіофенолу в 10 мл ацетонітрилу додають 5 крапель концентрованого розчину поташу. Через 6 днів випадає осад, який фільтрують, промивають водою, спиртом і етером, висушують на повітрі. Вихід — 3,0 г (80%). Т. пл. — 164°C. Спектр ЯМР

$^1\text{H}$ : 8,97 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H5}}=5,0$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 8,03 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5},\text{H4}}=6,8$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 8,55 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H4},\text{H3}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ); 8,11 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H3},\text{H4}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 2,61 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6,15 (2H, с,  $\text{N}^+-\text{CH}_2$ ); 4,40 (2H, с,  $\text{S-CH}_2$ ); 7,41 (2H, д,  $^3\text{J}_{\text{H2}',\text{H3}'}=7,6$ ,  $\text{C}_{(5',6')}\text{H}$ ); 7,30 (2H, д,  $^3\text{J}_{\text{H3}',\text{H5}'}=8,0$ ,  $\text{C}_{(3',5')}\text{H}$ ). Знайдено, %: Br — 21,49; N — 3,81; S — 8,49.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrClNOS}$ . Вирахувано, %: Br — 21,44; N — 3,76; S — 8,60.

**1-{3-[(4-Метилфеніл)сульфаніл]-2-оксопропіл}-2-метилпіридинію бромід (4d).** До розчину 3,09 г (0,01 Моль) 1-(3-бром-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду і 1,23 г (0,01 Моль) п-метилтіофенолу в 10 мл ацетонітрилу додають 5 крапель концентрованого поташу, при перемішуванні випадає осад, який фільтрують, промивають спиртом, етером, висушують на повітрі. Вихід — 0,1 г (20%). Т. пл. — 174°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 8,95 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H5}}=6,0$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 8,02 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5},\text{H4}}=6,1$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 8,55 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H4},\text{H3}}=6,4$ ,  $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ); 8,11 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H3},\text{H4}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 2,61 (3H, с,  $2-\text{CH}_3$ ); 6,13 (2H, с,  $\text{N}^+-\text{CH}_2$ ); 4,39 (2H, с,  $\text{S-CH}_2$ ); 7,41 (2H, д,  $^3\text{J}_{\text{H2}',\text{H6}'}=7,6$ ,  $\text{C}_{(2',6')}\text{H}$ ); 2,5 (3H, с,  $4'-\text{CH}_3$ ); 7,32 (2H, д,  $\text{C}_{(3',5')}\text{H}$ ). Знайдено, %: Br — 22,78; N — 3,86; S — 9,26.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrNOS}$ . Вирахувано, %: Br — 22,72; N — 3,98; S — 9,09.

**2-[(1,3-Бензотіазол-2-іл-сульфаніл)метил]-2-гідрокси-1H,2H,3H-індолізінію бромід (5a).** До розчину 3,95 г (0,01 Моль) 1-[3-(1,3-бензотіазол-2-ілсульфаніл)-2-оксопропіл]-2-метилпіридинію броміду в 10 мл ацетонітрилу вносять шматочок твердого NaOH, який через 1 хв виймають. При перемішуванні випадає осад, який фільтрують, промивають ацетонітрилом, висушують на повітрі. Вихід — 2,3 г (60%). Т. пл. — 195°C. ІЧ-спектр: 3022, 2990 ( $\nu\text{C-H}$ ); 1629, 1572, 1503 ( $\nu$ кільцевої системи); 1453, 1421, 1271, 1241 ( $\nu$ інші коливання). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : [3,81 (1H, д,  $\text{C}_{(1)}\text{H}$ ); 3,59 (1H, д,  $\text{C}_{(1)}\text{H}$ );  $^2\text{J}_{\text{H},\text{H}}=18,0$ ]; [5,04 (1H, д,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 5,86 (1H, д,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ );  $^2\text{J}_{\text{H},\text{H}}=13,6$ ]; 9,1 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H5},\text{H6}}=5,0$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 8,01 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H7}}=7,6$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 8,54 (1H, т,  $\text{J}_{\text{H7},\text{H8}}=8,0$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}$ ); 8,13 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H8},\text{H7}}=8,0$ ,  $\text{C}_{(8)}\text{H}$ ); 6,35 (1H, ш,  $\text{OH}$ ); 4,04 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7,93 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H4}',\text{H5}'}=8,0$ ,  $\text{C}_{(4')}\text{H}$ ); 7,45 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H5}',\text{H6}'}=7,6$ ,  $\text{C}_{(5')}\text{H}$ ); 7,33 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H6}',\text{H7}'}=8,0$ ,  $\text{C}_{(6')}\text{H}$ ); 7,80 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H7}',\text{H6}'}=8,0$ ,  $\text{C}_{(7')}\text{H}$ ). Знайдено, %: Br — 20,19; N — 7,16; S — 16,12.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{OS}_2$ . Вирахувано, %: Br — 20,21; N — 7,09; S — 16,22.

**2-[(2-Індолізінілметил)сульфаніл]-1,3-бензотіазол (6a).** До розчину 3,95 г (0,01 Моль) 1-[3-(1,3-бензотіазол-2-ілсульфаніл)-2-оксопропіл]-2-метилпіридинію броміду в 10 мл води додають 5 крапель концентрованого поташу, через 10-12 діб випадає осад, який фільтрують, промивають ацетонітрилом, висушують на повітрі. Осад обробляють хлороформом і пропускають через скляний фільтр, заповнений силікагелем. Вихід — 0,95 г (32%). Т. пл. — 113°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ : 6,40 (1H, с,  $\text{C}_{(1)}\text{H}$ ); 7,55 (1H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 8,10 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H7}}=5,0$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 6,45 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H6},\text{H7}}=6,8$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 6,64 (1H, т,  $^3\text{J}_{\text{H7},\text{H8}}=6,4$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}$ ); 7,27 (1H, д,  $^3\text{J}_{\text{H8},\text{H7}}=6,4$ ,  $\text{C}_{(8)}\text{H}$ ); 4,70 (2H,

с,  $C_{H_2}$ ); 7,89 (1H, д,  $^3J_{H_4',H_5'}=7,6$ ,  $C_{(4')H}$ ); 7,44 (1H, т,  $^3J_{H_5',H_6'}=6,1$ ,  $C_{(5')H}$ ); 7,32 (1H, т,  $^3J_{H_6',H_7'}=7,6$ ,  $C_{(6')H}$ ); 7,86 (1H, д,  $^3J_{H_7',H_6'}=8,0$ ,  $C_{(7')H}$ ). Знайдено, %: N — 9,52; S — 21,56.  $C_{16}H_{12}N_2S_2$ . Вираховано, %: N — 9,45; S — 21,64.

**2-[2-(Індолизинілметил)сульфаніл]-1,3-бензімідазол (6b)**. До розчину 3,79 г (0,01 Моль) 1-[3-(1,3-бензімідазол-2-іл-сульфаніл)-2-оксопропіл]-2-метилпіридинію броміду в 10 мл ацетонітрилу додають 5 крапель концентрованого розчину поташу. Через 6 діб випадає осад, який фільтрують, висушують на повітрі. Осад обробляють хлороформом і пропускають через скляний фільтр, заповнений силікагелем. Вихід — 1,67 г (60%). Т. пл. — 180°C. Спектр ЯМР  $^1H$ : 6,35 (1H с,  $C_{(1)H}$ ); 7,40 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ); 8,07 (1H, д,  $^3J_{H_5,H_6}=5,0$ ,  $C_{(5)H}$ ); 6,43 (1H, т,  $^3J_{H_6,H_7}=7,6$ ,  $C_{(6)H}$ ); 6,61 (1H, т,  $^3J_{H_8,H_7}=8,0$ ,  $C_{(7)H}$ ); 7,48 (1H, д,  $^3J_{H_8,H_7}=8,0$ ,  $C_{(8)H}$ ); 4,60 (2H, с,  $C_{H_2}$ ); 7,49-7,47 (1H, м,  $C_{(4')H}$ ); 7,08-7,06 (2H, м,  $C_{(5')H} + C_{(6')H}$ ); 7,32-7,30 (1H, м,  $C_{(7')H}$ ). Знайдено, %: N — 15,11; S — 11,66.  $C_{16}H_{13}N_3S$ . Вираховано, %: N — 15,04; S — 11,48.

**4-Хлорфеніл-2-індолизинілметилсульфід (6c)**. До розчину 3,73 г (0,01 Моль) 1-(3-[4-хлорофенілсульфаніл]-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду в 10 мл води додають 5 крапель концентрованого розчину поташу. Через 10-12 діб випадає осад, який фільтрують, промивають водою, висушують на повітрі. Осад обробляють хлороформом і пропускають через скляний фільтр, заповнений силікагелем. Вихід — 1,7 г (60%). Т. пл. — 130°C. Спектр ЯМР  $^1H$ : 6,28 (1H, с,  $C_{(1)H}$ ); 7,41 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ); 8,07 (1H, д,  $^3J_{H_6,H_7}=5,0$ ,  $C_{(5)H}$ ); 6,43 (1H, т,  $^3J_{H_6,H_7}=7,2$ ,  $C_{(6)H}$ ); 6,61 (1H, т,  $^3J_{H_7,H_8}=8,0$ ,

$C_{(7)H}$ ); 7,24 (1H, м,  $^3J_{H_8,H_7}=8,0$ ,  $C_{(8)H}$ ); 4,24 (2H, с,  $C_{H_2}$ ); 7,30 (2H, м,  $^3J_{H_3',H_2'}=8,0$ ,  $C_{(3')H} + C_{(5')H}$ ); 7,28 (2H, м,  $^3J_{H_2',H_3'}=8,0$ ,  $C_{(2')H} + C_{(6')H}$ ). Знайдено, %: N — 5,15; S — 11,63.  $C_{15}H_{12}ClNS$ . Вираховано, %: N — 5,12; S — 11,71.

**4-Метилфеніл-2-індолизинілметилсульфід (6d)**. У розчин 3,52 г (0,01 Моль) 1-(3-[4-метилфенілсульфаніл]-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду в 10 мл води додають 5 крапель концентрованого розчину поташу. Через 1 добу випадає осад, який фільтрують, промивають водою, висушують на повітрі. Осад обробляють хлороформом і пропускають через скляний фільтр, заповнений силікагелем. Вихід — 2,2 г (63%). Т. пл. — 118°C. Спектр ЯМР  $^1H$ : 6,26 (1H, с,  $C_{(1)H}$ ); 7,37 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ); 8,04 (1H, д,  $^3J_{H_6,H_7}=5,0$ ,  $C_{(5)H}$ ); 6,43 (1H, т,  $^3J_{H_6,H_7}=7,6$ ,  $C_{(6)H}$ ); 6,60 (1H, т,  $^3J_{H_7,H_8}=8,0$ ,  $C_{(7)H}$ ); 8,23 (1H, д,  $^3J_{H_8,H_7}=8,0$ ,  $C_{(8)H}$ ); 4,17 (2H, с,  $C_{H_2}$ ); 7,20 (2H, д,  $^3J_{H_3',H_2'}=8,0$ ,  $C_{(3')H} + C_{(5')H}$ ); 7,10 (2H, д,  $^3J_{H_2',H_3'}=8,0$ ,  $C_{(2')H} + C_{(6')H}$ ); 2,29 (3H, с,  $C_{H_3}$ ). Знайдено, %: N — 5,59; S — 12,69.  $C_{16}H_{15}NS$ . Вираховано, %: N — 5,53; S — 12,66.

#### Висновки

1. Алкілювання 1-(3-бромо-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію броміду за допомогою тиолів відбувається по ковалентно зв'язаному атому броміду з утворенням невідомих раніше солей 1-(3-R-сульфаніл-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію.

2. В умовах реакції Чічібабіна (II) солі 1-(3-R-сульфаніл-2-оксопропіл)-2-метилпіридинію циклізуються через проміжні 2-R-сульфанілметил-2-гідрокси-1H,2H,3H-індолизинію броміди в 2-R-сульфанілметиліндолизинію.

#### Література

1. Моисеев И.К., Земнухова М.Н., Макарова Н.В. // ХГС. — 1994. — №7. — С. 867-885.
2. Коваленко Н.В., Кутров Г.П., Филипчук Ю.Д., Корнилов М.Ю. // ХГС. — 2002. — №5. — С. 675-682.
3. Кутров Г.П., Воловенко Ю.М., Кург В.А. и др. // Докл. АН УССР. — 1989. — Сер.Б, №5. — С. 36-38.
4. Кутров Г.П., Цыба В.В., Коваленко Н.В. // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51, №7. — С. 753-756.
5. Кутров Г.П., Коваленко Н.В. // Укр. хим. журн. — 1981. — Т. 47, №1. — С. 92-93.
6. Tschitschibabin A.E. // Chem. Ber. — 1927. — Bd. 60. — S. 1607.
7. Пат. №54682 України / Н.В.Коваленко, Г.П.Кутров, А.Г.Кутров. — Оpubл.: Бюл. 2003. — №3.

Надійшла до редакції 04.07.2005 р.