

Взаимодействие 2-хлор-3Н-индол-3-она (1) с тиомочевинной и гидроксидом калия без выделения образующихся промежуточно 2-(3-оксо-3Н-индол-2-ил)изотиомочевины (2) и 3-оксо-3Н-индол-2-тиолата калия (3) (однореакторный синтез) приводит к 2-(аллилтио)-индол-3-ону (4). При галогенировании соединения 4 избытком йода получается трийодид 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-3-(йодометил)-9-она (5), который реагирует с NaI (а) или соединением 4 (б), превращаясь в йодид 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-3-(йодометил)-9-она (6): При эквимольном соотношении реагентов образуется смесь соединений 5 и 6. С увеличением продолжительности реакции уменьшается выход трийодида 5, соответственно, выход йодида 6 увеличивается. Это позволяет предположить, что йодид 6 образуется при взаимодействии трийодида 5 с соединением 4, а йодоциклизация протекает через иодоилевый катион, противоионом которого является трийодиданион. В отличие от йода, бром реагирует с тиоаллилом 4 с образованием смеси бромидов - 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-3-(бромометил)-9-он (8) и 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-2-(бромометил)-9-он (9). Строение синтезированных соединений доказано на основании данных элементного анализа и спектров ЯМР 1Н. Рис. 1 - Спектр ЯМР 1Н йодида 2Н-тиазоло[3,2-а]индолил--2,3-дигидро-3-(йодометил)-9-она (6) Сигнал фенильной группы представляет собой сложный мультиплет при δ 6.8-7.6 м.д. Протоны в каждой из двух метиленовых групп JCH₂ и SCH₂ из-за соседства с хиральным центром неэквивалентны, поэтому сигнал каждого из них представляет собой дублет дублетов. С учётом близости значений химических сдвигов всех четырёх протонов сложный мультиплет при δ 3.6 м.д. отнесён группам JCH₂ и SCH₂. Протон С-Н также показывает сложный мультиплет (спиновая система AX^XY^Y) при δ 5.55 м.д. Правильность отнесения сигналов согласуется с соотношением интегральных интенсивностей Ph:CH:JCH₂ и SCH₂=4:1:4. Идентификация бромидов 8 и 9 осуществлена путём сравнения спектров ЯМР 1Н йодида 6 и соединения 9, синтезированного бромоциклизацией продукта 4. В соединении 8, так же, как и в йодиде 9, сигналы протона 3-Н находятся в более слабом поле (6.0 м.д.), чем сигналы протонов SCH₂ и CH₂Br (3.6-4.3 м.д.), а в бромиде 9 сигналы протонов NCH₂ - в более слабом поле (5.3 м.д.), чем протоны 2-Н (4.7 м.д.) и CH₂Br (4.0 м.д.), По-видимому, бромоциклизация аллила 4 протекает через бромоилевый ион (А), который изомеризуется в тирианиевый ион (В). При этом внутримолекулярная нуклеофильная атака атомом азота третичного углеродного атома приводит к бромиду 8, а атака вторичного атома углерода - к бромиду 9. Таблица 1 - Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений № Формула брутто Вых-од, % Тпл., °С Спектр ЯМР 1Н (CCl₄, d₆-ацетон, ГМДС (CD₃)CO, δ м.д. 4 C₁₁H₉NOS 68 - 3.85 (2Н,д, SCH₂); 5.2 (2Н,м, =CH₂); 5.9 (1Н,м, CH=); 7.05-7.2 (2Н,д.д., Н-5+Н-6); 7.5-7.7 (2Н,д.д., Н-4+Н-7) 5 C₁₁H₉NOSi₄ 86 102- 103 3.7-4.2 (4Н,м, CH₂I, SCH₂); 5.95 (1Н,м, 3-Н); 7.1-

7.25(2H,д.д., Н-5+Н-6); 7.6-7.75 (2H,д.д., Н-4+Н-7) 6 а 6 6 C₁₁H₉NOSi₂ 83 77 185-186 (разл) 3.6-4.2 (4H,м, CH₂I, SCH₂); 5.75 (1H,м, 3-Н);); 7.0-7.2 (2H, д.д Н-5+Н-6); 7.5-7.75 (2H,д.д., Н-4+Н-7) 8 C₁₁H₉NOSBr₂ - - 3.6-4.3 (4H,м, CH₂Br, SCH₂); 6.0 (1H,м, 3-Н); 7.1-7.25 (2H, д.д Н-5+Н-6);); 7.5-7.7 (2H,д.д., Н-4+Н-7) (CD₃)₂SO 9 C₁₁H₉NOSBr₂ 40 155- 156 4.0 (2H,м,CH₂Br); 4.7 (1H,м,2-Н); 5.3 (2H,м,NCH₂); 7.05-7.15 (2H,д.д., Н-5+Н-6); 7.5-7.7 (2H,д.д.,Н-4+Н-7) № Найдено/вычислено, % С Н N S I Br 4 64.80/ 65.03 4.58/ 4.43 7.09/ 6.90 15,56/ 15.76 - - 5 18.95/ 18.57 1.08/ 1.27 1.74/ 1.97 4.28/ 4.50 71.24/ 71.45 - 6 а 6 6 28.36/ 28.90 1.54/ 1.97 3.42/ 3.06 6.75/ 7.00 55.84/ 55.58 - 8 36.59/ 36.36 2.19/ 2.48 3.64/ 3.86 8.98/ 8.82 - 43.86/ 44.10 9 36.61/ 36.36 2.22/ 2.48 3.51/ 3.86 9.03/ 8.82 - 43.79/ 44.10 Экспериментальная часть 2-(Аллилтио)-индол-3-он (4) Смесь 2.28 г (0.03 моль) тиомочевины, 70 мл этанола и 4.97 г (0.03 моль) 2-хлор-3Н-индол-3-она (1) кипятят 4 часа. Прибавляют раствор 5.04 г (0.09 моль) КОН в 20 мл воды, через 20 минут 3.63 г (0.03 моль) аллилбромиды и продолжают кипятить в течение 4 часов. Удаляют растворитель при пониженном давлении, из остатка хлороформом экстрагируют целевое соединение, раствор сушат над хлоридом кальция, отгоняют растворитель и получают 4.14 г (68 %) продукта 4 в виде масла (табл. 1). Трийодид 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-3-(йодометил)-9-она (5) К раствору 2.03 г (0.01 моль) 2-(аллилтио)-индол-3-она (4) в 15 мл этанола добавляют при перемешивании раствор 5.08 г (0.02 моль) йода в 80 мл этанола. Через 2 суток выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в ацетоне и переосаждают в эфир. Получают 6.11 г (86 %) трийодида (5) (табл. 1). Йодид 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-3-(йодометил)-9-она (6) а) К раствору 0.71 г (0.001 моль) трийодида (5) в 10 мл ацетона приливают раствор 0.38 г (0.002 моль) NaI.2H₂O в 10 мл ацетона. Сразу выпадает осадок йодида ба. Выход 0.38 г (83 %) (табл. 1). б) К раствору 0.71 г (0.001 моль) трийодида (5) в 10 мл ацетона приливают раствор 0.37 г (0.003 моль) аллилсульфида 4 и оставляют на 2 суток. Получают 0.35 г (77 %) йодида бб (Табл.). 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-2-(бромометил)-9-он (9) К раствору 2.03 г (0.01 моль) 2-(аллилтио)-индол-3-она (4) в 20 мл CCl₄ приливают при перемешивании 1.6 г (0.01 моль) брома в 5 мл CCl₄. Выпавший осадок промывают CCl₄. Выход 1.45 г (40 %) (табл. 1). 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-3-(бромометил)-9-он (8) и 2Н-тиазоло[3,2-а]индолин-2,3-дигидро-2-(бромометил)-9-он (9) К раствору 4.06 г (0.02 моль) аллилсульфида 4 в 20 мл CHCl₃ приливают при 00С раствор 1.1 мл (0.02 моль) брома в 10 мл CHCl₃. После удаления растворителя образуется масло, к которому добавляют 30 мл смеси эфира и ацетона (2:1). Из полученного раствора экстрагируют в виде масла бромид 8, а из фильтрата в виде кристаллов бромид 9 (табл. 1). Таким образом установлено, что 2-(аллилтио)-индол-3-он реагирует с йодом, образуя трийодид 2Н-тиазоло[3,2-а]индолил-2,3-дигидро-3-(йодометил)-9-она, а с бромом – смеси бромидов - 2Н-тиазоло[3,2-а]индолил-2,3-дигидро-3-(бромометил)-9-она и 2Н-тиазоло[3,2-а]индолил-2,3-

дигидро-2-(бромометил)-9-она.