

РЕАКЦИИ 1-АЛКИЛ-2-ХЛОР-1*H*-ИНДОЛ-3-КАРБАЛЬДЕГИДОВ С 4-АМИНО-5-АЛКИЛ(АРИЛ)-4*H*-ТРИАЗОЛ-3-ТИОЛАМИ

© 2019 г. Н. И. Викрищук^{a, *}, К. Ф. Суздаев^a, А. Ю. Драникова^b,
В. В. Ткачев^{c, d}, Г. В. Шилов^c

^a Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: natvi2004@mail.ru

^b Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

^c Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

^d Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

Поступило в Редакцию 28 мая 2019 г.

После доработки 28 мая 2019 г.

Принято к печати 3 июня 2019 г.

При взаимодействии 1-алкил-2-хлор-1*H*-индол-3-карбальдегидов с 4-амино-5-алкил(арил)-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиолами получены представители новой гетероциклической системы – триазоло(тиадиазепино)-индола, структура которых установлена методом РСА. Данная система образуется при циклизации ин-термедиатов – 5-алкил-4-[индол-3-ил(метилиденамино)]-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиолов.

Ключевые слова: хлориндолкарбальдегид, аминотриазолтиол, циклизация, триазолтиадиазепининдол

DOI: 10.1134/S0044460X19120072

Индольная система уникальна среди природных соединений по распространению и важности биологической роли. К производным индола относятся гормоны, нейромедиаторы, фитоалексины, белки, алкалоиды, растительные пигменты. На основе индола созданы средства защиты растений, электронные материалы, красители [1,2], а также лекарственные препараты антибактериального [3], противовирусного [4], противогрибкового [5], противовоспалительного [6], противотуберкулезного действия [7]. Серосодержащие полициклические производные индола нашли широкое применение в фармацевтике и материаловедении [8–10].

С целью синтеза новых серосодержащих полигетероциклов индольного ряда мы изучили реакции 1-алкил-2-хлор-1*H*-индол-3-карбальдегидов **1** с 5-алкил-4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиолами **2** (схема 1).

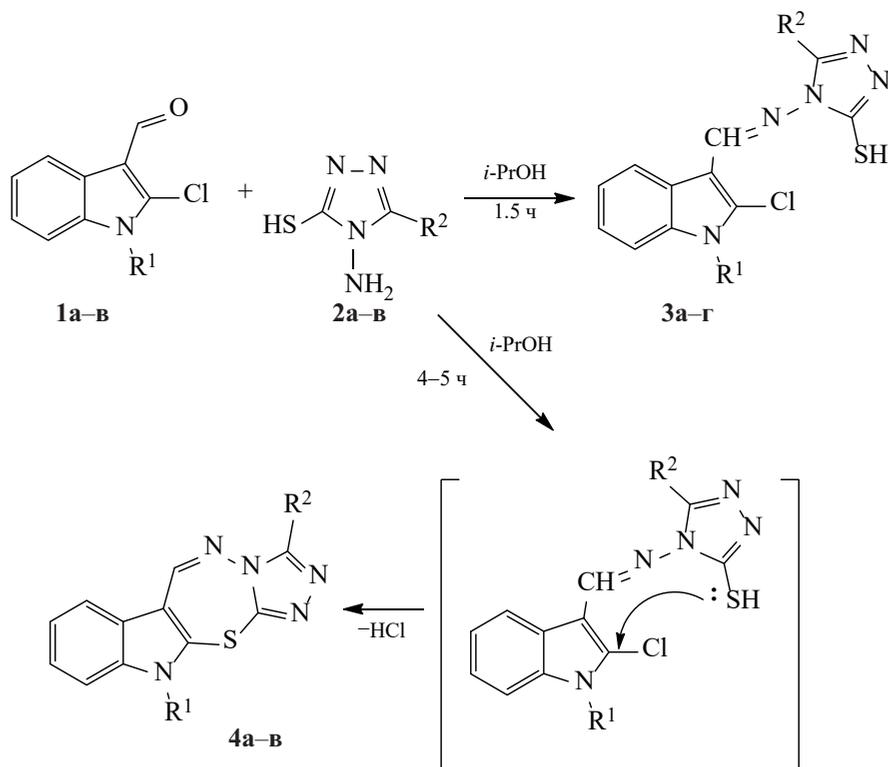
4-[Индол-3-ил(метилиденамино)]-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиолы **3a–g** образуются с выходом

44–73% (схема 1). Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

В ИК спектрах соединений **3a–g** присутствуют полосы валентных колебаний связей C=N в области 1574–1601 см⁻¹ и связей C=C при 1463–1523 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H тиолов **3a–g** в ДМСО-*d*₆ присутствуют сигналы группы SH в виде синглетов в области 13.43–14.07 м. д., синглеты группы CH=N зарегистрированы в области 9.72–10.31 м. д. В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы ароматических протонов в области 7.23–8.32 м. д. Помимо этих сигналов, зарегистрированы также сигналы алифатических протонов заместителей в области сильного поля. В спектрах ЯМР ¹³C тиолов **3a–g** присутствуют сигналы всех структурных фрагментов.

При проведении реакции в течение более продолжительного времени (4–5 ч) нам удалось получить триазоло(тиадиазепино)индолы **4a–в**, кото-

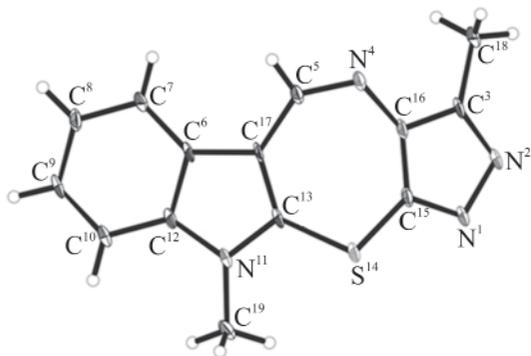
Схема 1.



R¹ = Me (**1a**, **3a**, **4a**, **4b**), Et (**1b**, **3b**, **4b**), CH₂CH(OEt)₂ (**1c**, **3c**, **3d**);
 R² = Me (**2a**, **3a-b**, **4a**), Et (**2b**, **4b**, **4b**), 4-MeC₆H₄ (**2c**, **3d**).

рые, вероятно, образуются в результате циклизации интермедиатов **3a-g** с отщеплением молекулы хлороводорода. Система триазоло(тиодиазепино)-индола ранее описана не была. Строение полигетероциклов **4a-b** доказано с использованием данных ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, масс-спектрометрии, а также РСА на примере соединения **4a**. В ИК спектрах соединений **4a-b** наблюдаются

полосы колебаний связи C=N при 1586–1623 см⁻¹ и полосы, обусловленные колебаниями связей C=C, при 1456–1504 см⁻¹. В масс-спектре соединения **4a** присутствует наиболее интенсивный пик молекулярного иона (*m/z* 269). В спектрах ЯМР ¹H соединений **4a-b**, по сравнению со спектрами тиолов **3a-g**, отсутствуют сигналы группы SH в области слабого поля (12–14 м. д.), сигналы протонов группы CH=N смещаются в сильнополюсную область (по сравнению с сигналами группы CH=N в спектрах тиолов **3a-g**) и регистрируются в виде синглетов в области 8.77–9.16 м. д. В спектрах ЯМР ¹H присутствуют сигналы ароматических протонов в области 6.73–7.83 м. д. и алифатических протонов в области 1.40–3.87 м. д.



Общий вид молекулы соединения **4a** в кристалле (CCDC 1909252).

Строение соединения **4a** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (см. рисунок). Ближайшие межмолекулярные контакты двух соседних молекул в кристалле равны 2.55 (N¹...H^{5'}) и 2.57 Å (N¹...H^{7'}). Левая часть молекулы, включающая атомы C⁵, C¹⁷, C¹³, N¹¹ и C¹⁹,

Основные длины связей и валентные углы в молекуле 3,11-диметил-11*H*-1,2,4-триазоло[3',4':2,3][1,3,4]тиадиазепино[7,6-*b*]индола **4a**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	φ, град	Угол	φ, град
N ¹ –C ¹⁵	1.301(4)	C ⁷ –C ⁸	1.386(4)	C ¹⁵ N ¹ N ²	107.3(2)	C ¹² N ¹¹ C ¹⁹	125.1(2)
N ¹ –N ²	1.397(3)	C ⁸ –C ⁹	1.399(4)	C ³ N ² N ¹	107.3(2)	N ¹¹ C ¹² C ¹⁰	129.6(3)
N ² –C ³	1.306(4)	C ⁹ –C ¹⁰	1.373(4)	N ² C ³ N ¹⁶	110.1(3)	N ¹¹ C ¹² C ⁶	108.6(2)
C ³ –N ¹⁶	1.376(3)	C ¹⁰ –C ¹²	1.394(4)	N ² C ³ C ¹⁸	127.1(3)	C ¹⁰ C ¹² C ⁶	121.8(3)
C ³ –C ¹⁸	1.476(4)	N ¹¹ –C ¹³	1.369(3)	N ¹⁶ C ³ C ¹⁸	122.8(3)	N ¹¹ C ¹³ C ¹⁷	110.6(3)
N ⁴ –C ⁵	1.293(4)	N ¹¹ –C ¹²	1.381(4)	C ⁵ N ⁴ N ¹⁶	119.1(3)	N ¹¹ C ¹³ S ¹⁴	120.5(2)
N ⁴ –N ¹⁶	1.407(4)	N ¹¹ –C ¹⁹	1.452(4)	N ⁴ C ⁵ C ¹⁷	132.1(3)	C ¹⁷ C ¹³ S ¹⁴	128.3(2)
C ⁵ –C ¹⁷	1.436(4)	C ¹³ –C ¹⁷	1.375(4)	C ⁷ C ⁶ C ¹²	119.9(3)	C ¹⁵ S ¹⁴ C ¹³	98.55(14)
C ⁶ –C ⁷	1.394(4)	C ¹³ –S ¹⁴	1.750(3)	C ⁷ C ⁶ C ¹⁷	133.5(3)	N ¹ C ¹⁵ N ¹⁶	110.6(3)
C ⁶ –C ¹²	1.403(4)	S ¹⁴ –C ¹⁵	1.743(3)	C ¹² C ⁶ C ¹⁷	106.7(3)	N ¹ C ¹⁵ S ¹⁴	122.1(2)
C ⁶ –C ¹⁷	1.441(4)	C ¹⁵ –N ¹⁶	1.369(4)	C ⁸ C ⁷ C ⁶	118.0(3)	N ¹⁶ C ¹⁵ S ¹⁴	127.1(2)
				C ⁷ C ⁸ C ⁹	121.6(3)	C ¹⁵ N ¹⁶ C ³	104.7(2)
				C ¹⁰ C ⁹ C ⁸	121.0(3)	C ¹⁵ N ¹⁶ N ⁴	136.1(2)
				C ⁹ C ¹⁰ C ¹²	117.8(3)	C ³ N ¹⁶ N ⁴	118.6(2)
				C ¹³ N ¹¹ C ¹²	108.0(2)	C ¹³ C ¹⁷ C ⁵	129.2(3)
				C ¹³ N ¹¹ C ¹⁹	126.9(3)	C ¹³ C ¹⁷ C ⁶	106.1(2)

расположена в одной среднеквадратичной плоскости (с точностью 0.013, максимальный выход 0.024 Å); атом серы S¹⁴ выходит из плоскости на 0.29 Å. Семичленный цикл можно охарактеризовать тремя плоскостями: S¹⁴C¹³C¹⁷C⁵; C⁵N⁴S¹⁴ и S¹⁴C¹⁵N¹⁶N⁴. В последней расположены атомы C³, C¹⁸, N¹, N² с точностью 0.03 Å. Две крайние плоскости отклоняются от центральной в одну сторону под углами 19.5 и 25.7°. Основные длины связей и валентные углы в молекуле **4a** приведены в таблице.

Таким образом, реакция 2-хлориндол-3-карбальдегидов при кипячении в пропан-2-оле с 4-аминотриазол-3-тиолами приводит к образованию индол-1,2,4-триазол-3-тиолов, в дальнейшем циклизующихся в триазол(тиадиазепино)индолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные индол-3-карбальдегиды **1a–в** получены по методике, опубликованной в работе [11].

Аминотриазолтиолы **2a–в** синтезированы взаимодействием тиокарбогидразида с соответствующими кислотами [12].

Элементный анализ выполняли на приборе PerkinElmer 240C. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-250, Bruker DRX-600 при 25°C. ИК спектры снимали на приборе Varian 3100 FT-IR. Масс-спектр получали методом прямого ввода на масс-спектрометре Finnigan MAT INCOS 50.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарной ячейки кристалла соединения **4a** и трехмерный набор интенсивностей получены при 100 K на автоматическом дифрактометре Xcalibur Eos (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы молекулы соединения **4a** бесцветные, ромбические, C₁₃H₁₁N₅S, *M* 269.33, параметры элементарной ячейки: *a* = 13.7343(12) Å, *b* = 7.2958(6) Å, *c* = 23.8287(15) Å, *V* = 2387.7(3) Å³, *Z* = 8, *d*_{выч} = 1.498 г/см³, μ(MoK_α) = 0.263 мм⁻¹,

пространственная группа *Pbca*. Интенсивности 7557 рефлексов измерены в интервале углов $2\theta \leq 58.4^\circ$ методом ω -сканирования с монокристалла размерами $0.20 \times 0.11 \times 0.05$ мм. Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. После исключения систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составил 2319 независимых рефлексов, из которых 1774 с $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 по программе SHELXTL в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристалле соединения **4a** большинство атомов Н локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности, координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычисляли в процедуре МНК по модели *наездника* [13], в последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 183 варьируемых параметров структуры меньше 0.001σ , конечное значение фактора $R_1 = 0.0603$.

5-Метил-4-[(1-метил-2-хлор-1*H*-индол-3-ил)-метиленамино]-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиол (3a). Смесь 0.19 г (0.001 моль) 1-метил-2-хлор-1*H*-индол-3-карбальдегида **1a** и 0.15 г (0.001 моль) 4-амино-5-метил-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиола **2a** в 10 мл пропан-2-ола кипятили 1.5 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали пропан-2-олом и петролевым эфиром, затем сушили. Выход 0.18 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 243–245°C (бутан-1-ол). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.30 с (3H, CH₃), 3.73 с (3H, CH₃), 7.20–7.31 м (2H, H_{Ar}), 7.52 д (1H, H_{Ar}, *J* = 7.5), 9.98 с (1H, CH=N). 13.60 с (1H, SH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 11.25 (CH₃), 30.93 (NCH₃), 106.10 (C²_{индол}), 111.22 (C_{индол}), 121.64 (C_{индол}), 123.13 (C_{индол}), 123.60 (C³_{индол}), 124.20 (C_{индол}), 123.12 (C_{индол}), 134.02 (C^{узл}_{индол}), 136.82 (C^{узл}_{индол}), 148.88 (C³_{триазол}), 157.42 (CH=N), 161.31 (C⁵_{триазол}). Найдено, %: С 49.22; Н 4.12; N 28.79; Cl 11.94; S 11.01. C₁₃H₁₂ClN₅S. Вычислено, %: С 49.07; Н 4.09; N 28.85; Cl 12.09; S 10.91.

5-Метил-4-[(2-хлор-1-этил-1*H*-индол-3-ил)-метиленамино]-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиол (3б) получали аналогично из альдегида **1б** и триазол-3-тиола **2a**. Выход 0.18 г (44%), бесцветные

кристаллы, т. пл. 201–203°C (бутан-1-ол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1456, 1463, 1518 (C=C), 1574, 1599 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.33 т (3H, CH₂CH₃), 2.39 с (3H, CH₃), 4.37 к (2H, CH₂CH₃), 7.30–7.42 м (2H, H_{Ar}), 7.69 д (1H, H_{Ar}, *J* = 7.5), 8.18 д (1H, H_{Ar}, *J* = 7.5), 10.09 с (1H, CH=N), 13.66 с (1H, SH). Найдено, %: С 52.62; Н 4.43; N 22.03; Cl 11.01; S 10.29. C₁₄H₁₄ClN₅S. Вычислено, %: С 52.58; Н 4.38; N 21.91; Cl 11.10; S 10.03.

4-({2-Хлор-1-[2,2-(диэтоксиэтил)-1*H*-индол-3-ил]метилен}амино)-5-метил-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиол (3в) получали аналогично из альдегида **1в** и триазол-3-тиола **2a**. Выход 0.22 г (56%), желтые кристаллы, т. пл. 226–228°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1459, 1486, 1523 (C=C), 1574, 1601 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.13 т (6H, OCH₂CH₃), 2.38 с (3H, Me), 3.77 к (4H, OCH₂CH₃), 4.55 с (2H, CH₂), 4.94 с (1H, CH), 7.47 м (2H, H_{Ar}), 7.81 д (1H, H_{Ar}, *J* = 5.0), 8.31 д (1H, H_{Ar}, *J* = 5.0), 10.31 с (1H, CH=N), 13.81 с (1H, SH). Найдено, %: С 57.47; Н 5.93; N 18.11; Cl 9.31; S 8.61. C₁₈H₂₂ClN₅S. Вычислено, %: С 57.53; Н 5.85; N 18.16; Cl 9.45; S 8.53.

4-({2-Хлор-[2,2-(диэтоксиэтил)-1*H*-индол-3-ил]метилен}амино)-5-(*n*-толил)-4*H*-1,2,4-триазол-3-тиол (3г) получали аналогично из альдегида **1в** и триазол-3-тиола **2в**. Выход 0.35 г (73%), бесцветный порошок, т. пл. 228–230°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1463, 1486, 1510 (C=C), 1574, 1589 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.21 т (6H, OCH₂CH₃), 2.37 с (3H, CH₃), 3.64 к (4H, OCH₂CH₃), 4.45 д (2H, CH₂, *J* = 2.5), 4.82 т (1H, CH, *J* = 2.5), 7.23–7.39 м (4H, H_{Ar}), 7.69 д (1H, H_{Ar}, *J* = 7.5), 7.86 д (2H, H_{Ar}, *J* = 10.0), 8.02 д (1H, H_{Ar}, *J* = 7.5), 9.80 с (1H, CH=N), 14.07 с (1H, SH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 15.52 (2OCH₂CH₃), 21.40 (CH₃), 47.33 (CH), 63.68 (2OCH₂CH₃), 100.62 (C_{Ar}), 106.48 (C^{*i*}_{Ar}), 112.19 (C_{Ar}), 121.21 (C_{Ar}), 123.22 (C_{Ar}), 123.25 (C^{*i*}_{Ar}), 123.68 (C^{*i*}_{Ar}), 124.17 (C_{Ar}), 128.66 (2C_{Ar}), 129.59 (2C_{Ar}), 134.65 (C^{*i*}_{Ar}), 136.92 (C^{*i*}_{Ar}), 141.09 (C^{*i*}_{Ar}), 149.07 (C^{*i*}_{Ar}), 160.85 (CH=N), 162.53 (C^{*i*}_{Ar}). Найдено, %: С 63.87; Н 5.83; N 15.31; Cl 7.62; S 7.01. C₂₄H₂₆ClN₅S. Вычислено, %: С 63.79; Н 5.75; N 15.50; Cl 7.86; S 7.08.

3,11-Диметил-11*H*-1,2,4-триазоло[3',4':2,3]-[1,3,4]гиадиазепино[7,6-*b*]индол (4a). Смесь 0.19 г (0.001 моль) 1-метил-2-хлор-1*H*-индол-3-карбаль-

дегида **1a** и 0.15 г (0.001 моль) триазол-3-тиола **2a** в 10 мл пропан-2-ола кипятили 4 ч, затем выдерживали 6 ч при комнатной температуре. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали пропан-2-олом и петролейным эфиром. Выход 0.25 г (45%), бесцветный порошок, т. пл. 230–232°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1377, 1463, 1505, 1537 (C=C), 1573, 1592, 1623 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.38 с (3H, CH_3), 3.86 с (3H, CH_3), 7.23–7.36 м (2H, H_{Ar}), 7.60 д (1H, H_{Ar} , $J = 7.5$), 7.81 д (1H, H_{Ar} , $J = 7.5$), 8.79 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 10.99 (CH_3), 31.54 (NCH_3), 109.94 ($\text{C}_{\text{индол}}^i$), 111.85 ($\text{C}_{\text{индол}}$), 118.32 ($\text{C}_{\text{индол}}$), 122.79 ($\text{C}_{\text{индол}}$), 124.23 ($\text{C}_{\text{индол}}$), 126.28 ($\text{C}_{\text{индол}}^i$), 133.13 ($\text{C}_{\text{индол}}^i$), 138.17 ($\text{C}_{\text{индол}}^i$), 141.69 ($\text{C}_{\text{триазол}}^i$), 151.59 ($\text{CH}=\text{N}$), 154.50 ($\text{C}_{\text{триазол}}^i$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 269 (100) [M] $^+$, 241 (18.1), 236 (75), 199 (24.13), 183 (12), 173 (15.51), 168 (13.79), 155 (19.82), 140 (18.1), 128 (17.24), 114 (21.55), 102 (12.9), 89 (13.79), 75 (15.51), 69 (13.79), 59 (11.2), 51 (13.79), 42 (24.13), 27 (16.37), 15 (28.44).

3-Этил-11-метил-11H-1,2,4-триазоло-[3',4':2,3][1,3,4]гиадиазепино[7,6-b]индол (4б) получали аналогично из альдегида **1a** и триазола **2б**. Выход 35%, бесцветный порошок, т. пл. 336–338°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1419, 1463, 1469, 1493, 1513 (C=C), 1571, 1586, 1671 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}-d_1$), δ , м. д. (J , Гц): 1.43 т (2H, CH_2CH_3 , $J = 7.5$), 3.12 к (2H, CH_2CH_3 , $J = 7.5$), 3.74 с (3H, NCH_3), 6.79 д (1H, H_{Ar} , $J = 7.5$), 6.98 д (1H, H_{Ar} , $J = 7.5$), 7.26–7.40 м (2H, H_{Ar}), 9.14 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: С 59.27; Н 4.61; N 24.51; S 11.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 59.36; Н 4.59; N 24.73; S 11.32.

3,11-Диэтил-11H-1,2,4-триазол[3',4':2,3]-[1,3,4]гиадиазепино[7,6-b]индол (4в) получали аналогично из альдегида **1б** и триазола **2б**. Выход 57%, бесцветные кристаллы, т. пл. 212–214°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1422, 1456, 1466, 1491, 1519 (C=C), 1573, 1588 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}-d_1$), δ , м. д. (J , Гц): 1.28 т (3H, CH_2CH_3 , $J = 7.5$), 1.40 т (3H, NCH_2CH_3 , $J = 7.5$), 3.07 к (2H, CH_2CH_3 , $J = 7.5$), 4.19 к (2H, NCH_2CH_3 , $J = 7.5$), 6.73–6.79 м (1H, H_{Ar}), 6.99 д (1H, H_{Ar} , $J = 10.0$), 7.26 м (1H, H_{Ar}), 7.41 д (1H, H_{Ar} , $J = 10.0$), 9.16 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: С 60.23; Н 4.97; N 23.78; S 10.58. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 60.60; Н 5.05; N 23.57; S 10.79.

ИК и ЯМР спектры регистрировали в Центре коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета и Учебно-научной лаборатории резонансной спектроскопии кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений Южного федерального университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corey E.J., Czako B., Kurti L. *Molecules and Medicine*. Hoboken: Wiley, 2007. doi 10.1002/bmb.20179
2. Pozharskii A.F., Soldatenkov A.T., Katritzky A.R. *Heterocycles in Life and Society: An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*. Chichester: Wiley, 2011. doi 10.1002/9781119998372
3. Chitra G., Franklin D.S., Guhanathan S. // *J. Macromol. Sci. (A)*. 2017. Vol. 54. P. 151. doi org/10.1080/10601325.2017.1265401
4. Abdel-Gawad H., Mohamed H.A., Dawood K.M. // *Chem. Pharm. Bull.* 2010. Vol. 58. P. 1529. doi 10.1248/cpb.58.1529
5. Dandia A., Singh R., Khaturia S., Mérienne C., Morgant G., Loupy A. // *Bioorg. Med. Chem.* 2006. Vol. 14. P. 2409. doi 10.1016/j.bmc.2005.11.025
6. Winter C.A., Risley E.A., Nuss G.W. // *J. Pharmacol. Exp. Ther* 1963. Vol. 141. P. 369.
7. Karthikeyan S.V., Perumal S., Shetty K.A., Yogeeswari P., Sriram D. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. Vol. 19. P. 3006. doi 10.1016/j.bmcl.2009.04.029
8. Jha M., Edmunds M., Lund K.-I., Ryan A. // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 5691. doi 10.1016/j.tetlet.2014.08.100
9. Zhao N., Qiu L., Wang X., An Z., Wan X. // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 1040. doi 10.1016/j.tetlet.2013.12.076
10. Jakobsen P., Kanstrup A., Faarup P., Olesen P.H. *Pat. US 5536721* (1996).

11. *Suzdalev K.F., Vikrishchuk N.I., Prikhodko K.A., Shasheva E.Yu., Kurbatov S.V., Bogus S.K., Galenko-Yaroslavsky P.A.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. Vol. 5. P. 303. doi 10.1007/s10593-016-1882-y
12. *Bazian A., Taheri M., Alavi H.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 3. P. 586. doi 10.1134/S107036321403030X
13. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2000).

Reactions of 1-Alkyl-2-chloro-1H-indole-3-carbaldehyde with 4-Amino-5-alkyl(aryl)-4H-triazole-3-thioles

N. I. Vikrishchuk^{a, *}, K. F. Suzdalev^a, A. Yu. Dranikova^b, V. V. Tkachev^{c, d}, and G. V. Shilov^c

^a Southern Federal University, ul. Zorge 7, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: natvi2004@mail.ru

^b Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^c Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^d Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Received May 28, 2019; revised May 28, 2019; accepted June 3, 2019

The reaction of 1-alkyl-2-chloro-1H-indole-3-carbaldehydes with 4-amino-5-alkyl(aryl)-4H-1,2,4-triazole-3-thioles afforded new heterocyclic compounds, namely triazolo(thiadiazepino)indoles. Structure of the latter was established by single crystal X-ray diffraction method. This heterocyclic system is formed upon cyclization of the intermediate 5-alkyl-4-[indol-3-yl(methylideneamino)]-4H-1,2,4-triazole-3-thioles.

Keywords: chloroindolecarbaldehyde, aminotriazolethiol, cyclization, triazolo(thiadiazepino)indole