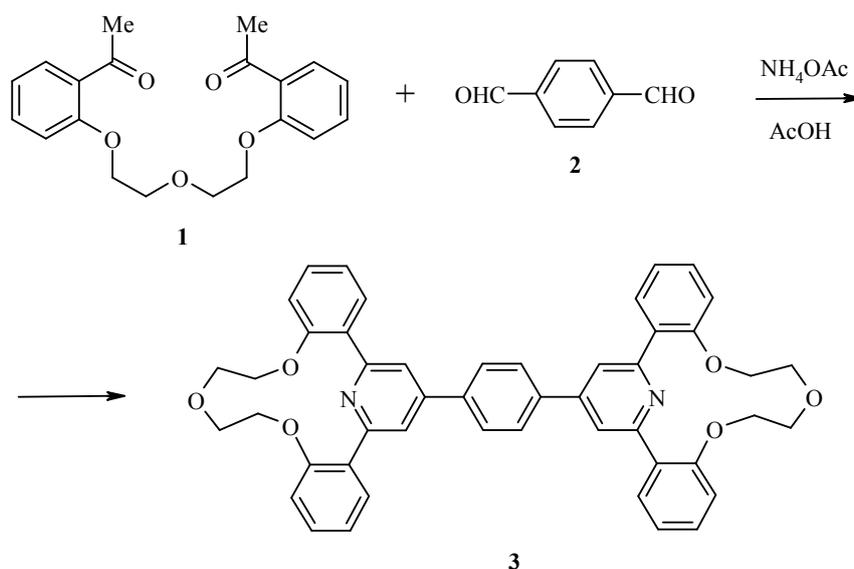


## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ 1,4-БИС(8,11,14-ТРИОКСА-25-АЗАТЕТРАЦИКЛОПЕНТАКОЗ-23-ИЛ)- БЕНЗОЛА

**Ключевые слова:** 1,4-бис(8,11,14-триокса-25-азатетрациклопентакоз-23-ил)-бензол, конденсация терефталальдегида с 1,5-бис(2-ацетилфенокси)-3-оксапентаном и аммиаком.

В публикациях [1–6] описаны методы получения азакраун-эфиров, содержащих встроенные в макроцикл гидрированные производные различных гетероциклов, например пиперидиновый [1, 2], азабициклоалкановый [3], тетрагидропирановый [4], биспиридиновый [5] и пергидротриазиновый [6]. Продолжая наши исследования по разработке новых методов синтеза азакраун-эфиров, мы изучили возможность построения гетероциклической системы, которая включала бы два (пиридо)азакраун-эфирных фрагмента, разделённых бензольным спейсером. С целью синтеза подобной дитопной макромолекулы нами осуществлена трёхкомпонентная конденсация 1,5-бис(2-ацетилфенокси)-3-оксапентана (**1**) с терефталальдегидом (**2**) и ацетатом аммония в растворе уксусной кислоты. После охлаждения и нейтрализации реакционной смеси содой последующей кристаллизацией было выделено соединение **3**.



В его спектре ЯМР <sup>1</sup>H имеются два синглетных сигнала, относящиеся к четырем β-протонам двух пиридиновых фрагментов. Анализ ВЭЖХ-МС даёт чистый пик [M+H]<sup>+</sup> (режим ионизации), соответствующий бруттоформуле соединения **3**.

Таким образом, разработан метод получения первого представителя ряда дитопных лигандов типа **3**, которые могут оказаться интересными как для синтеза координационных соединений, так и для изучения

вопросов функционализации пяти бензольных и двух пиридиновых ядер с целью повышения потенциала биологической активности получаемых при этом производных. Следует отметить, что по предсказаниям интернет-программы PASS [7] соединение **3** интересно для испытаний в эксперименте в качестве кардиопротектора (вероятность 81%), ингибитора нитратредуктазы (80%) и тауриндегидрогеназы (71%), усилителя нейротрофического фактора (74%), а также в качестве потенциального лекарства при лечении сердечной ишемии (74%).

ИК спектры снимали в матрице KBr на спектрометре Инфралюм ФТ-801. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрирован на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные протоны дейтерированного растворителя ( $\delta$  7.26 м. д.). Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенного соединения **3** использовали жидкостный хроматограф Agilent 110 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещённый с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электрораспылением. Температура плавления измерялась на приборе SMP10 Stuart.

**1,4-Бис(8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]**пентакоза-**1(25),2,4,6,15(20),16,18,21,23-нонаен-23-ил)бензол (3)**. Раствор 2.05 г (6 ммоль) diketona **1**, полученного конденсацией дихлордиэтилового эфира с *o*-гидроксиацетофеноном [8], 0.40 г (3.0 ммоль) терефталальдегида (**2**) и 6.0 г (78 ммоль) ацетата аммония в 50 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 6 ч при перемешивании. Затем к охлаждённой до комнатной температуры смеси добавляют раствор соды до pH 7, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Получают 1.57 г (71%) соединения **3** в виде светло-жёлтых кристаллов, т. пл. 113–115 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1668, 1597, 1486 и 1449 (аром. и гетероаром. циклы), 1246, 1127 и 1057 (C–O–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.85 (8H, м) и 4.17 (8H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 6.92–7.04 (10H, м, H Ar); 7.31–7.41 (10H, м, H Ar); 7.58 (2H, с) и 7.87 (2H, с, H пиридин). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 741  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 77.87; H 5.65; N 3.58.  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 77.82; H 5.44; N 3.78.

*Авторы благодарят фирму Кэмбридж за хромато-масс-спектрометрический анализ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Левов, В. М. Строкина, А. И. Комарова, Ле Туан Ань, А. Т. Солдатенков, *XГС*, 139 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 125 (2006)].
2. А. Н. Левов, Ле Туан Ань, А. И. Комарова, В. М. Строкина, А. Т. Солдатенков, В. Н. Хрусталева, *ЖОрХ*, **44**, 457 (2008).
3. А. Н. Левов, А. И. Комарова, А. Т. Солдатенков, Г. В. Авраменко, С. А. Солдатова, В. Н. Хрусталева, *ЖОрХ*, **44**, 1688 (2008).
4. Ле Туан Ань, А. Н. Левов, А. Т. Солдатенков, Р. Д. Груздев, Чыонг Хонг Хиеу, *ЖОрХ*, **44**, 463 (2008).
5. А. И. Комарова, А. Н. Левов, А. Т. Солдатенков, С. А. Солдатова, *XГС*, 784 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 624 (2008)].
6. Чыонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань, А. Н. Левов, Е. В. Никитина, А. Т. Солдатенков, *XГС*, 1747 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 1406 (2009)].

7. <http://195.178.207.233/PASS/>.  
8. Л. Тигце, Т. Айхер, *Препаративная органическая химия*, Мир, Москва, 1999, с. 396.

**Чьонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань<sup>а</sup>, А. Т. Солдатенков,  
Н. И. Головцов, С. А. Солдатова\***

*Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6,  
Москва 117198, Россия  
e-mail: sa.soldatova@gmail.com*

*Поступило 1.06.2011*

*<sup>а</sup> Вьетнамский государственный университет,  
Ханойский университет наук,  
19 Ле Тхань Тонг, Ханой, Вьетнам  
e-mail: lta@vnu.edu.vn*

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1586

---

## ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ПИРИДО[3',2':4,5]ТИЕНО[2,3-*f*]ПИРРОЛО[1,2-*a*][1,4]ДИАЗЕПИНОВ

**Ключевые слова:** 5-(пиридин-3-ил)пирроло[1,2-*a*][1,4]дiazепины, тиено[2,3-*b*]-пиридин, десульфуризация, сопряжённая система.

Производные пирроло[1,2-*a*][1,4]дiazепина представляют собой интересные объекты с точки зрения поиска и создания новых веществ с различными видами биологической активности. Этот факт на протяжении многих лет способствует активному развитию методов синтеза и модификации соединений этого класса [1].

Известно [2–4], что тиофеновый цикл в тиенопиридиновом фрагменте легко подвергается десульфуризации, приводящей к раскрытию тиофенового кольца. В данной работе мы представляем результаты исследования трансформации конденсированных пирролодiazепинов, содержащих тиено[2,3-*b*]пиридиновый фрагмент.

В рамках проводимых нами исследований по известной методике [5] в результате рециклизации *N*-(5-метилфуран-2-ил)метилзамещённых амидов ряда 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина получены производные тетрациклической системы пиридопириролодiazепина **1a,b** и изучены их превращения под действием никеля Ренея.

Установлено, что кипячение diaзепинов **1a,b** в этаноле в присутствии активированного никеля Ренея приводит к образованию продуктов десульфуризации – пирролодiazепинов **2a,b**, содержащих сопряжённый с diaзепиновым фрагментом пиридиновый цикл, структура которых доказана методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.