

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

**Чыонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань^а, 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

*^а 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

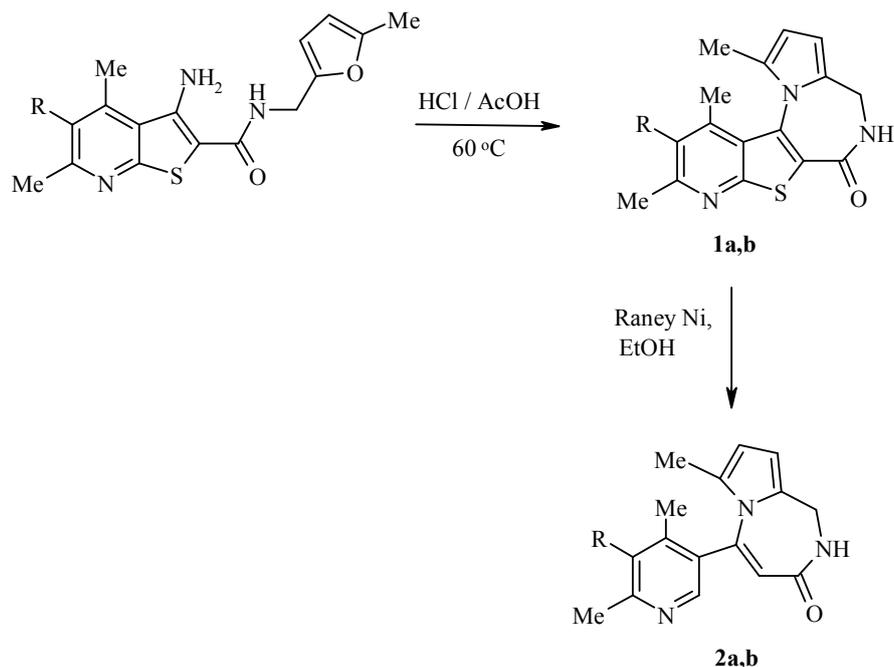
Ключевые слова: 5-(пиридин-3-ил)пирроло[1,2-*a*][1,4]дiazепины, тиено[2,3-*b*]-пиридин, десульфуризация, сопряжённая система.

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 пиридотиенопирролодiazепина **1a,b** и изучены их превращения под действием никеля Ренея.

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



1, 2 a R = H; b R = Br

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС; масс-спектры – на масс-спектрометре Kratos MS-30 с прямым вводом образца в источник ионов (ЭУ, 70 эВ).

Соединения **1a,b** получены по методике, приведённой в работе [4]. Т. пл. и спектральные данные соответствуют литературным.

Синтез соединений 2a,b (общая методика). К раствору диазепина **1a,b** (3.2 ммоль) в 50 мл этанола добавляют 5 г активированного никеля Ренея и полученную смесь кипятят 5 ч. Затем в реакционную смесь вновь вносят новую порцию никеля Ренея (5 г) и кипятят до полного расходования исходного диазепина (ТСХ). После окончания реакции неорганическую фазу отделяют фильтрацией, фильтрат упаривают при пониженном давлении до 1/3 исходного объема и оставляют для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделяют фильтрацией и перекристаллизовывают из этилацетата.

5-(4,6-Диметилпиридин-3-ил)-7-метил-1,2-дигидро-3H-пирроло[1,2-a][1,4]-диазепин-3-он (2a). Бесцветные иглы. Выход 70%. Т. пл. 239–240 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.42 (3H, с, CH_3); 1.63 (3H, уш. с, CH_3); 2.46 (3H, с, CH_3); 4.03–4.32 (2H, м, CH_2NH); 5.83 (1H, с, H-4); 5.89 (1H, д, $J = 3.0$) и 5.99 (1H, д, $J = 3.0$, H-8,9); 7.13 (1H, с, H-5'); 8.37 (1H, с, H-2'); 8.44 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.1; 23.7; 37.0; 63.1; 72.5; 105.4; 110.1; 116.4; 124.4; 128.6; 130.6; 133.5; 145.2; 148.4; 158.9; 167.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267 [M] $^+$ (100), 266 (12), 253 (12), 252 (47), 239 (32), 238 (67), 225 (20), 224 (37), 223 (20), 222 (16), 210 (26), 209 (26), 159 (12), 158 (12), 135 (27), 133 (19), 132 (38), 131 (25), 130 (23), 117 (27), 107 (40), 103 (12), 94 (78), 93 (11), 92 (15), 89 (21), 79 (14), 78 (16), 77 (38), 65 (43), 53 (44), 52 (16). Найдено, %: C 71.95; H 6.28; N 15.57. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 71.89; H 6.41; N 15.72.

5-(5-Бром-4,6-диметилпиридин-3-ил)-7-метил-1,2-дигидро-3H-пирроло[1,2-a][1,4]диазепин-3-он (2b). Бесцветные иглы. Выход 76%. Т. пл. 244 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (3H, с, CH_3); 1.73 (3H, уш. с, CH_3); 2.45 (3H, с,

CH₃); 4.05–4.33 (2H, м, CH₂NH); 5.82 (1H, с, Н-4); 5.90 (1H, д, *J* = 3.0) и 5.98 (1H, д, *J* = 3.0, Н-8,9); 8.58 (1H, с, Н-2'); 8.67 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1; 23.6; 35.3; 62.4; 73.7; 105.2; 110.2, 116.6; 121.6; 124.4; 133.1; 133.4; 143.2; 146.3; 154.4, 167.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 346 [M]⁺ (10), 268 (30), 267 (100), 253 (10), 252 (74), 239 (18), 238 (82), 224 (62), 223 (11), 210 (18), 209 (18), 133 (16), 132 (12), 131 (11), 130 (18), 117 (10), 107 (12), 103 (11), 94 (48), 77 (19), 65 (16), 53 (17), 52 (18). Найдено, %: С 55.66; Н 4.58; N 12.06. С₁₆H₁₆BrN₃O. Вычислено, %: С 55.51; Н 4.66; N 12.14.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (Госконтракт № 14.740.11.1187 от 14.06.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. O. Tymoshenko, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Academic Press, Oxford, 2008, vol. 96, p. 1.
2. M. Björk, S. Grivas, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 101 (2006).
3. E. S. Kostenko, E. A. Kaigorodova, L. D. Konyushkin, *Rus. Chem. Bull.*, **57**, 682 (2008).
4. E. S. Костенко, М. М. Липунов, Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, *ХГС*, 1720 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1466 (2007)].
5. T. Stroganova, A. Butin, V. Vasilin, T. Nevolina, G. Krapivin, *Synlett*, 1106, (2007).

**В. М. Редькин, Т. А. Строганова*, В. К. Василин,
Г. Д. Крапивин**

*Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия
e-mail: tatka_s@mail.ru*

Поступило 22.07.2011

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1588

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ – ПРОИЗВОДНЫХ 3,9-ДИГИДРО-2H-[1,3]СЕЛЕНАЗОЛО- [3,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛ-4-ИЯ

Ключевые слова: алкены, 1-метил-1H-бензимидазол-2-селанилхлорид, гетероциклизация.

В синтезе гетероциклов различных классов широко применяется так называемая "селеноциклизация" на основе циклизации в реакциях алкенов, диенов и ацетиленов с селеноцентрированными электрофилами,