

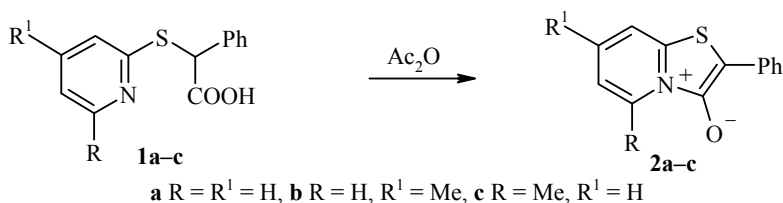
К. В. Федотов*, Т. П. Шумейко, Н. Н. Романов,
А. И. Толмачев, А. Я. Ильченко

ЦИКЛИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЁННЫХ
(2-ПИРИДИЛТИО)ФЕНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ЦВЕТНОСТЬ
МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНИЙ-3-ОЛАТОВ

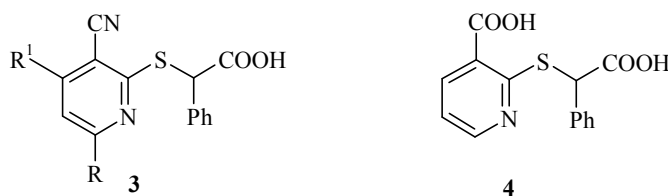
Изучена циклизация замещённых (2-пиридилтио)фенилуксусных кислот. Уста-новлено, что реакция проходит по двум реакционным центрам с образова-нием замещённых 3-имино-2-фенил-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновых кислот и замещённых мезоионных тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олатов. На направ-ление циклизации влияют кислотность среды и характер заместителей в ядре пиридина. Экспериментально и теоретически (методом Паризера–Парра–Попла) исследованы спектральные свойства синтезированных мезоионных соединений.

Ключевые слова: 3-имино-2-фенил-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбо-новая кислота, мезоионные соединения, (2-пиридилтио)фенилуксусные кислоты, тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олаты, спектры поглощения.

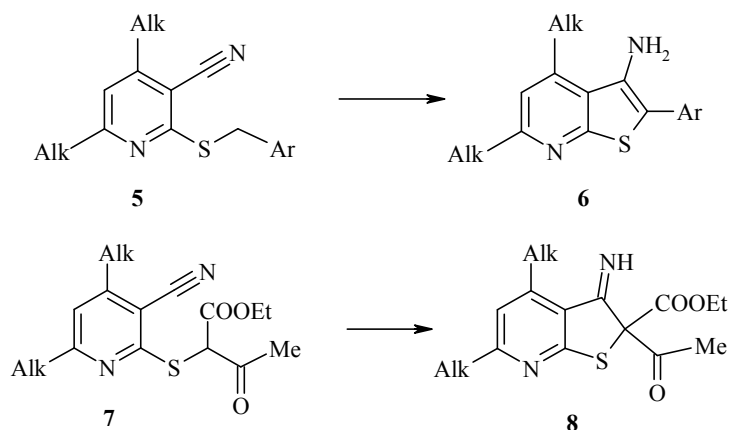
Ранее [1] изучена циклизация замещённых (2-пиридилтио)фенилукс-усных кислот **1a–c** в мезоионные 2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-ола-ты **2a–c** и исследованы их спектральные особенности [2]. Интерес к соединениям этого типа обусловлен не только тем, что в ряду конденса-рованных тиазолопиридинов обнаружены физиологически активные ве-щества [3], но и тем, что мезоионные соединения имеют весьма интен-сивное поглощение в видимой области спектра [2].



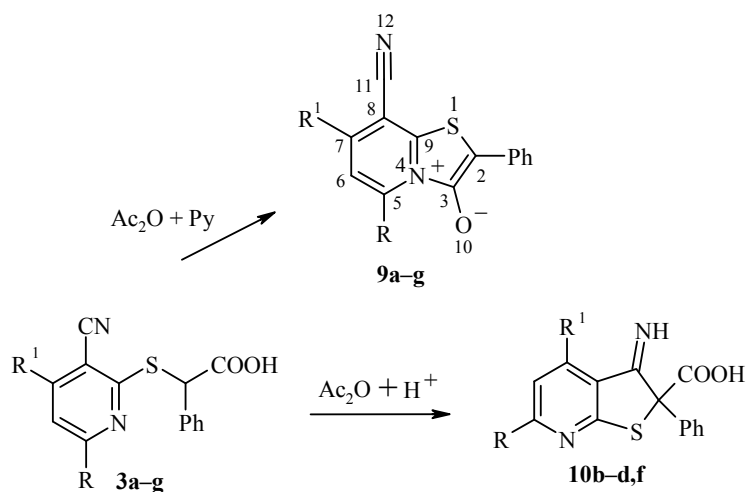
Мы продолжили изучение закономерностей образования мезоионных тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олатов и их свойств на примере 3-циано- и 3-карбоксамещённых (2-пиридилтио)фенилуксусных кислот **3** и **4**.



Известно, что 2-алкилтио-3-циано- и 3-карбоксамещённые пиридин-2-илтио-3-амино-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридины **5** легко циклизуются с образова-нием производных 3-амино-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридинов **6** [3], а этиловый эфир 3-оксо-2-[(3-циано-2-илтио)бутановой кислоты **7** – с образо-ванием имино-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридинов **8** [4].



Поэтому в нашем случае можно было ожидать образования как мезо-ионных тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олатов, так и производных тиено[2,3-*b*]пиридина. Действительно оказалось, что при циклизации в уксусном ангидриде замещённых (3-циано-2-пиридилтио)фенилуксусных кислот **3** наблюдается образование и мезоионных соединений **9**, и 3-имино-2-фенил-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновых кислот **10**. Показано, что направление реакции зависит как от кислотности среды, так и от природы заместителей в гетероцикле.

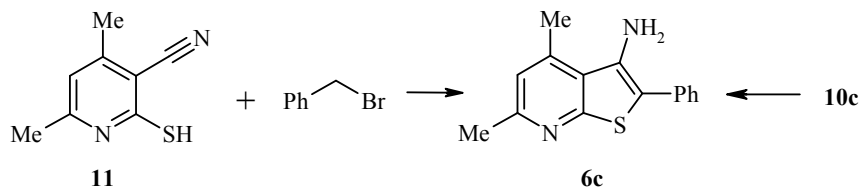


3, 9, 10 a R = R¹ = H, **b** R = Me, R¹ = H, **c** R = R¹ = Me, **d** R = Ph, R¹ = H, **f** R = R¹ = Ph;
3, 9 e R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = H, **g** R = 2-фурил, R¹ = CF₃

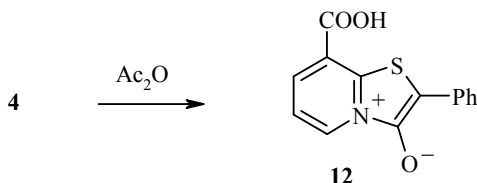
Так, в присутствии пиридина реакция приводит к образованию окрашенных мезоионных соединений **9**, в кислой же среде образуются бесцветные замещённые 3-имино-2-фенил-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновые кислоты **10**. Имины **10** легко превращаются в замещённые 3-аминотиенопиридины **6**.

Отметим, что наши попытки получения 3-имино-2-фенил-2,3-дигидро-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновой кислоты **10e** приводили только к мезо-ионному соединению **9e**. Также не увенчались успехом попытки выделения соединений **10g** и **9d,f,g** в индивидуальном виде.

Производные **10b,c** не удалось выделить в чистом виде, поскольку они в условиях реакции декарбоксилируются. Это было доказано встречным синтезом полученного таким путём соединения **6c** исходя из 2-меркапто-4,6-диметил-3-цианопиридина (**11**) и бромистого бензила.



Так же как (3-циано-2-пиридилтио)фенилуксусная кислота **3a** 3-карбок-сипроизводное **4** легко превращается в окрашенное соединение **12**.



В спектрах ЯМР ^1H мезоионных соединений **9a** и **12** наблюдается характерный слабополюный сигнал атома Н-5, находящегося под дезэкранирующим влиянием близлежащего четвертичного атома азота и магнитно-анизотропной связи С–О, в то время как для 3-имино-2-фенил-2,3-дигидро-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновой кислоты **10f** сигнал данного атома находится в значительно более сильном поле.

Направление реакции циклизации кислоты **4** также подтверждено данными спектров ЯМР ^1H . Так, сигнал алифатической метиновой группы (5.48) исходной кислоты **4** в продукте реакции отсутствует, и появляется характерный слабополюный дублет (9.13 м. д., Н-5) (соединение **12**).

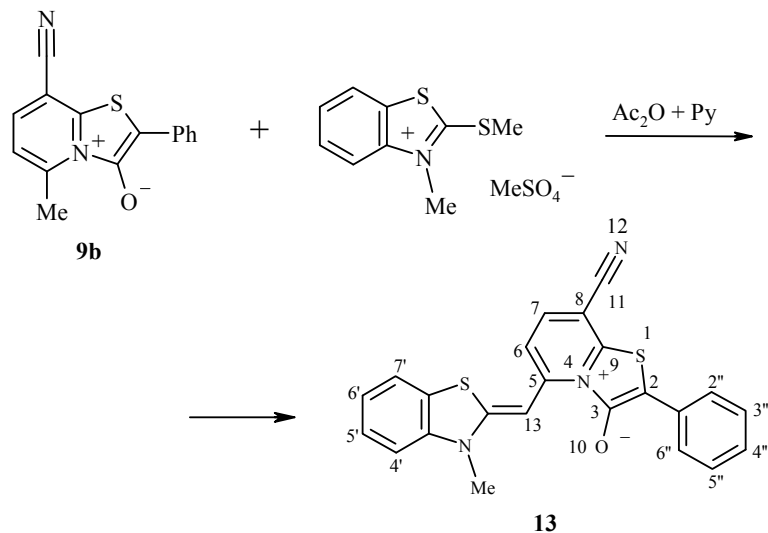
Мезоионные соединения **9a–g** и **12** поглощают свет в видимой части спектра и их электронные спектры в ацетонитриле характеризуются наличием широких полос с максимумами поглощения вплоть до 657 нм (см. табл. 1). Так, введение в положение 8 исходного тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олата **2** электроноакцепторных нитрильной (соединение **9a**) или карбоксильной (соединение **12**) групп приводит к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения (табл. 1). Для соединения **9a** этот сдвиг составляет 46 нм, в то время как для его аналога **12**, содержащего карбоксильную группу вместо нитрильной, только 7 нм. Более слабый

эффект от введения карбоксильной группы в положение 8 может быть связан с меньшей её электроноакцепторностью (ср. константы Гаммета σ_m : 0.56 для группы CN и 0.37 для группы COOH [5]).

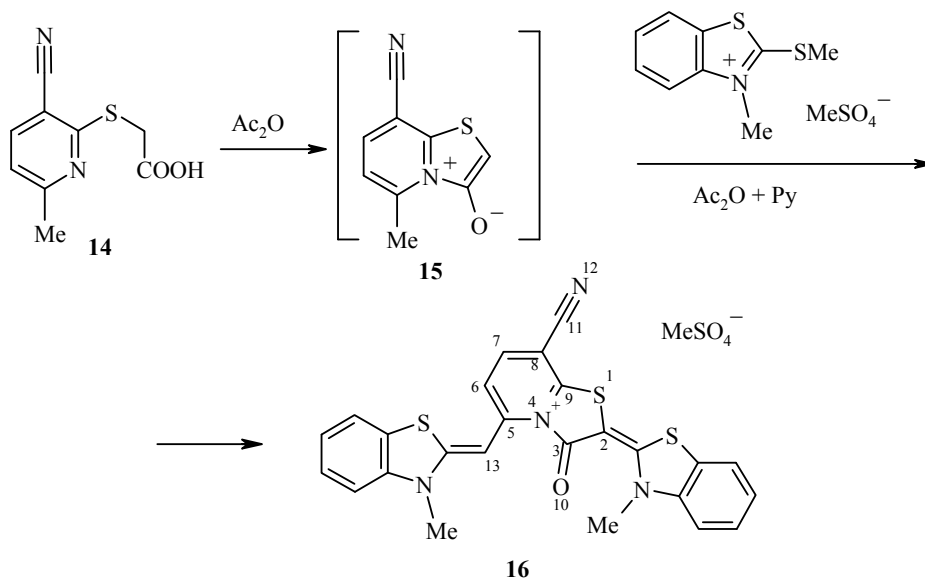
Заместители в положениях 5 и 7 также существенно влияют на положение полос поглощения мезоионных соединений **9**. Так, наличие метильной группы в положении 5 (соединение **9b**) приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения на 14 нм; в то же время введение второй метильной группы в положение 7 (соединение **9c**) приводит уже к гипсохромному сдвигу на 11 нм по сравнению с реперным соединением **9a**. Фенильные заместители в положениях 5 и 7 соединения **9f** оказывают большее влияние на его спектральные свойства, чем алкильные заместители (соединение **9d**). Длинноволновая полоса поглощения соединения **9d**, содержащего фенильный заместитель в положении 5, сдвинута относительно соответствующей полосы соединения **9a** на 43 нм в красную область спектра, а введение ещё одной фенильной группы в положение 7 (соединение **9f**) увеличивает этот сдвиг до 69 нм. Очевидно, что в данном случае значительное влияние фенильных заместителей связано с их положительным мезомерным эффектом, который усиливается в возбужденном состоянии благодаря уменьшению торсионного угла между основным мезоионным хромофором и π -системами фенильных групп.

Среди исследованных соединений максимальное углубление окраски по сравнению с 2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олатом (на 150 нм) наблюдается при введении 2-фурильного и трифторметильного заместителей в положения 5 и 7 соответственно (соединение **9g**). В положении 5 мезоионных соединений **9a-g** на окраску влияет преимущественно пространственный фактор, который в случае 2-фурильного заместителя подобно метильному [2] должен вызывать батохромный эффект. Но для положения 7 более важным является то, что при переходе молекулы в возбужденное состояние S_1 на атоме C(7) увеличивается плотность электронов (см. табл. 3). Электроноакцепторные заместители, например группа CF₃, в этом случае должны оказывать также батохромное влияние. С этим согласуется сильное углубление окраски соединения **9g**, хотя оно и не было выделено в аналитически чистом состоянии. Поэтому мы полагаем, что в данном случае такое "качественное" сопоставление данных электронных спектров в видимой области вполне правомерно. Следовательно в случае мезоионных соединений **9** батохромный сдвиг их длинноволновых полос поглощения может быть достигнут введением электронодонорных заместителей в положение 5 и электроноакцепторных в положение 7.

Ранее [6] было показано, что мезоионные тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олаты способны реагировать с полупродуктами, применяющимися для синтеза цианиновых красителей, по метильным группам в положениях 5, 7 и метиновой группе в положении 2. Нами было найдено, что и 5-метил-2-фенил-8-цианотиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олат (**9b**) в смеси уксусного ангидрида и пиридина реагирует с метилсульфатом 3-метил-2-(метилтио)-бензотиазолия с образованием монометинцианина **13**.

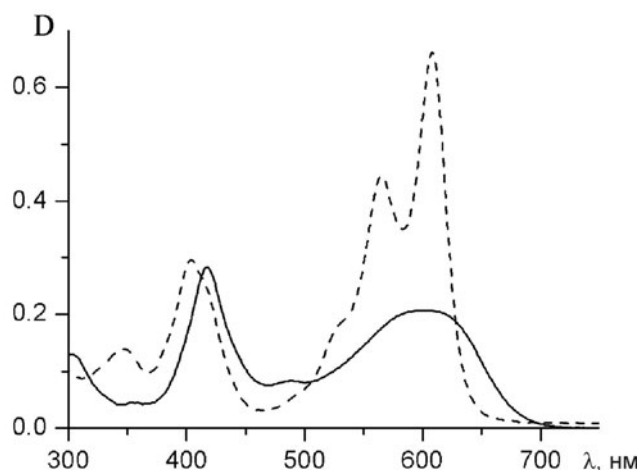


Если в этих же условиях в реакцию с метилсульфатом 3-метил-2-(метилтио)бензотиазолия ввести (6-метил-3-циано-2-пиридилтио)уксусную кислоту (**14**), образующийся *in situ* [6] 5-метил-8-цианотиазоло[3,2-*a*]-пиридиний-3-олат (**15**) реагирует с 2 экв. соли, давая бисзамещенный краситель **16** с монометинцианиновым и нульметинмероцианиновым хромофорами.



Как видно из приведенных на рисунке спектров поглощения растворов красителей **13** и **16** в ацетонитриле, их характерной особенностью является наличие в видимой области спектра нескольких полос поглощения.

Полуэмперическим квантово-химическим методом Паризера–Парра–Поппа [2, 7] изучена π -электронная структура и рассчитаны теоретические электронные спектры поглощения соединений **2a**, **9a**, **12** и красителей **13**, **16**,



Спектры поглощения растворов красителей **13** (—) и **16** (- - -) в ацетонитриле

содержащих в своей структуре фрагмент тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олата. Расчёты производили с исходными параметрами, применявшимися ранее для красителей, производных пиридина, тиазола и бензотиазола [8] с учётом взаимодействия четырёх однократно возбужденных конфигураций (КВ 2×2). Модели молекул, имели стандартные длины связей (1.40 Å для связей C–C, C–N, C–O и 1.80 Å для связей C–S) и валентные углы в циклах и цепях [8]. В результате расчётов получены максимумы поглощения $\lambda_{\text{теор}}$ и силы осцилляторов f (табл. 2).

Как видно из сравнения данных табл. 2 с данными табл. 1, рассчитанные значения достаточно хорошо согласуются с экспериментальными λ_{max} . Существенное отличие рассчитанных значений $\lambda_{\text{теор}}$ красителя **16** от экспериментальных λ_{max} , по-видимому, обусловлено дополнительным bathochromным сдвигом его длинноволновой полосы поглощения вследствие пространственных затруднений, вызывающих поворот бензотиазольного остатка вокруг связи высокой кратности [8]. Введение нитрильной (соеди-

Т а б л и ц а 1

Характеристики электронных спектров соединений **2a**, **9a–g**, **12**, **13**, **16** в MeCN

Соединение	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, л/(моль · см))*
2a	461 (15.7); 288 (10.7); 235 (15.8)
9a	507 (9.25); 446 (8.10); 294 (11.9)
9b	521 (8.65); 288 (16.3); 261 (18.9)
9c	496 (10.1); 300 (14.4); 254 (12.2)
9d	550 (–); 462 (–); 331 (–); 270 (–)
9e	532 (5.30); 451 (3.40); 349 (7.70); 304 (12.8)
9f	576 (–); 465 (–); 272 (–)
9g	657 (–); 480 (–); 373 (–); 306 (–); 254 (–)
12	467.5 (11.2); 296 (14.5); 241.5 (15.7)
13	603 (27.9); 487 (8.3); 416 (38.4); 302 (15.2)
16	608 (66.1); 565 (44.5); 404 (29.6); 345 (13.9)

* Для соединений **9d, f, g** приведены качественные данные, так как количественные спектры поглощения получить не удалось.

Рассчитанные методом Паризера–Пара–Поппа параметры
электронных спектров соединений **2a**, **9a**, **12**, **13**, **16**

Соединение	$\lambda_{\text{теор, нм}} (f)$
2a	440.5 (0.104)
9a	508.1 (0.070), 368.4 (0.267)
12	471.9 (0.069), 372.6 (0.386), 308.6 (0.668)
13	606.1 (0.373), 472.0 (0.203), 439.7 (0.597)
16	573.2 (0.526), 470.5 (0.503), 424.0 (0.241)

нение **9a**) или карбоксильной (соединение **12**) групп в ядро пиридина соединения **2a**, вследствие возникающего электронного взаимодействия этих групп с π -системой мезоионного фрагмента, вызывает появление новой полосы поглощения и bathochromное смещение длинноволновых полос. Такой же эффект наблюдается и при замещении атома углерода на атом азота в том же положении 8 [9].

По изменениям π -зарядов при возбуждении можно сказать, что в соединении **9a** первое возбужденное состояние S_1 связано с переносом электронной плотности из тиазололатного ядра на пиридиновое ядро (преимущественно на атомы 2, 4, 5) с участием нитрильной группы (табл. 3). В красителе **13** первое возбужденное состояние S_1 связано с переносом электронной плотности на пиридиновое ядро и нитрильную группу не только с тиазололатного ядра, но и с атома углерода метиновой цепи, т. е. существенное углубление окраски является результатом сильного взаимодействия двух хромофоров, один из которых локализован на полиметиновой цепи, а второй – на мезоионном гетероциклическом остатке.

Распределение π -зарядов на атомах молекул соединений **9a** и **13** в основном (S_0), первом (S_1) и втором (S_2) синглетных возбужденных состояниях

№ атома	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2
	9a			13		
1	+0.422	+0.606	+0.356	+0.287	+0.330	+0.235
2	-0.120	-0.031	-0.062	-0.160	+0.005	-0.019
3	+0.011	+0.147	+0.154	+0.068	+0.151	+0.157
4	+0.866	+0.869	+0.796	+0.676	+0.624	+0.618
5	-0.075	-0.245	-0.044	+0.022	-0.130	+0.006
6	0.000	-0.013	-0.100	-0.119	-0.071	-0.191
7	-0.007	-0.091	-0.055	+0.031	-0.092	-0.016
8	-0.019	-0.151	-0.007	-0.099	-0.129	-0.084
9	-0.187	-0.191	-0.362	-0.044	-0.016	-0.271
10	-0.851	-0.643	-0.641	-0.809	-0.689	-0.660
11	+0.047	-0.046	+0.028	+0.087	+0.035	+0.043
12	-0.064	-0.259	-0.079	-0.158	-0.236	-0.198
13	-	-	-	-0.246	-0.172	-0.182

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)*
2a	7.75 (3H, м, <i>p,m</i> -H Ph); 7.86 (2H, м, <i>o</i> -H Ph); 8.11 (1H, т, $J = 6.9$, H-6); 8.39 (1H, т, $J = 7.5$, H-7); 8.57 (1H, д, $J = 8.7$, H-8); 9.29 (1H, д, $J = 6.6$, H-5)
3a	5.66 (1H, с, CH); 7.38 (4H, м, <i>m,p</i> -H Ph, 5-H); 7.50 (2H, д, $J = 7.5$, <i>o</i> -H Ph); 8.25 (1H, д, $J = 7.8$, 4-H); 8.70 (1H, м, 6-H)
3b	2.53 (3H, с, 6-CH ₃); 5.63 (1H, с, CH); 7.21 (1H, д, $J = 8.0$, 5-H); 7.40 (3H, м, <i>m,p</i> -H Ph); 7.32 (2H, д, $J_1 = 8.4, J_2 = 1.5$, <i>o</i> -H Ph); 8.10 (1H, д, $J = 8.4$, 4-H)
3c	2.40 (3H, с, 4-CH ₃); 2.49 (3H, с, 6-CH ₃); 5.62 (1H, с, CH); 7.14 (1H, с, 5-H); 7.39 (3H, м, <i>m,p</i> -H Ph); 7.52 (2H, д, $J = 7.0$, <i>o</i> -H Ph)
3d	6.31 (1H, с, CH); 7.90 (3H, м, H Ph, 5-H); 8.14 (5H, м, H Ph); 8.44 (1H, д, $J = 7.8$, 4-H); 8.80 (3H, м, H Ph)
3e	3.85 (3H, с, OCH ₃); 5.74 (1H, с, CH); 7.07 (2H, д, $J = 9.0$, 5-H); 7.42 (3H, м, H Ph); 7.56 (2H, д, $J = 6.3$, <i>o</i> -H Ph); 7.85 (1H, д, $J = 8.1$, 4-H); 8.22 (3H, м, H Ph)
3f	5.77 (1H, с, CH); 7.40 (3H, м, H Ph); 7.54 (3H, м, H Ph); 7.58 (5H, м, H Ph); 7.75 (2H, м, H Ph); 7.94 (1H, с, 5-H); 8.31 (2H, м, H Ph)
3g	5.55 (1H, с, CH); 6.81 (1H, д, д, H Fur); 7.23 (3H, м, H Ph); 7.36 (1H, с, 5-H); 7.61 (2H, м, H Ph); 7.70 (1H, с, H Fur); 8.07 (1H, с, H Fur)
4	5.47 (1H, с, CH); 7.26 (1H, м, 5-H); 7.36 (3H, м, <i>m,p</i> -H Ph); 7.47 (2H, д, $J = 7.0$, <i>o</i> -H Ph); 8.23 (1H, д, $J = 7.5$, 4-H); 8.59 (1H, м, 6-H)
6c	2.51 (3H, с, 4-CH ₃); 2.78 (3H, с, 6-CH ₃); 4.87 (2H, с, <i>p</i> -H Ph, NH ₂); 7.01 (1H, с, H-5); 7.33 (1H, т, $J = 7.5$, <i>p</i> -H Ph); 7.50 (2H, т, $J = 7.5$, <i>m</i> -H Ph); 7.56 (2H, д, $J = 7.5$, <i>o</i> -H Ph)
9a	7.24 (1H, т, $J = 7.0$, <i>p</i> -H Ph); 7.43 (2H, т, $J = 7.5$, <i>m</i> -H Ph); 7.50 (1H, т, $J = 7.0$, H-6); 7.91 (1H, д, $J = 7.5$, H-7); 8.05 (2H, д, $J = 8.5$, <i>o</i> -H Ph); 9.11 (1H, д, $J = 7.5$, H-5)
9b	3.28 (3H, с, 5-CH ₃); 7.10 (1H, т, $J = 7.5$, <i>p</i> -H Ph); 7.34 (3H, м, H-6, <i>m</i> -H Ph); 7.92 (2H, д, $J = 7.8$, <i>o</i> -H Ph); 8.29 (1H, д, $J = 7.5$, H-7)
9c	3.47 (3H, с, 7-CH ₃); 4.28 (3H, с, 5-CH ₃); 7.68 (1H, с, H-6); 8.05 (1H, т, $J = 7.8$, <i>p</i> -H Ph); 8.26 (2H, т, $J = 7.8$, <i>m</i> -H Ph); 8.80 (2H, д, $J = 7.5$, <i>o</i> -H Ph)
9e	4.23 (3H, с, OCH ₃); 7.40 (2H, д, $J = 9.0$, <i>o</i> -H 5-Ph); 7.72 (3H, м, <i>p,m</i> -H 2-Ph); 7.77 (2H, д, $J = 8.5$, <i>m</i> -H 5-Ph); 7.90 (2H, м, <i>o</i> -H 2-Ph); 8.00 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 8.88 (1H, д, $J = 8.0$, H-7)
10f	7.38 (3H, т, $J = 7.5$, H Ph); 7.46 (2H, т, $J = 7.2$, H Ph); 7.64 (5H, м, H Ph, NH); 7.81 (3H, м, H Ph); 8.09 (3H, д, $J = 7.2$, H Ph); 8.10 (1H, с, H-5)
12	7.11 (1H, т, $J = 7.2$, <i>p</i> -H Ph); 7.36 (2H, т, $J = 7.8$, <i>m</i> -H Ph); 7.75 (1H, т, $J = 6.9$, H-6); 8.02 (2H, д, $J = 8.1$, <i>o</i> -H Ph); 8.47 (1H, д, $J = 7.2$, H-7); 9.13 (1H, д, $J = 6.6$, H-5); 14.56 (1H, уш. с, 8-CO ₂ H)
13	3.77 (3H, с, NCH ₃); 7.01 (1H, д, $J = 8.4$, H-7); 7.12 (1H, т, $J = 7.8$, H Ph); 7.18 (1H, д, $J = 8.4$, H Ph); 7.21 (1H, д, $J = 8.4$, H Ph); 7.36 (2H, т, $J = 7.8$, H Ph); 7.43 (1H, д, $J = 8.1$, H Ph); 7.49 (1H, д, $J = 8.4$, H-6); 7.59 (1H, д, $J = 7.5$, H Ph); 7.91 (2H, д, $J = 7.2$, H Ph); 9.46 (1H, с, H-13)
16	3.31 (3H, с, CH ₃ OSO ₃); 3.97 (3H, с, NCH ₃); 4.24 (3H, с, NCH ₃); 7.27 (1H, д, $J = 9.0$, H-6); 7.47 (2H, м, H Het); 7.62 (2H, м, H Het); 7.88 (2H, м, H Het); 8.00 (1H, д, $J = 9.5$, H-7); 8.10 (2H, м, H Het); 8.70 (1H, с, H-13)

* Растворители: CF₃CO₂D (соединения **2a**, **9e**), DMCO-d₆ (соединения **3a–g**, **4**, **6c**, **9b,c**, **10f**, **12**, **16**) и CDCl₃ (соединения **9a**, **13**).

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С	Выход, %
		N	S		
2a	C ₁₃ H ₉ NOS	<u>6.09</u>	<u>14.06</u>	170–171	27
		6.16	14.11		
3a	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	<u>10.33</u>	<u>11.89</u>	130–135	26
		10.36	11.86		
3b	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	<u>9.83</u>	<u>11.32</u>	142–144	88
		9.85	11.28		
3c	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	<u>9.37</u>	<u>10.78</u>	170–174	100
		9.39	10.75		
3d	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	<u>8.12</u>	<u>9.21</u>	246–247	66
		8.09	9.26		
3e	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	<u>7.39</u>	<u>8.55</u>	198–200	38
		7.44	8.52		
3f	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	<u>6.58</u>	<u>7.63</u>	214–215	14
		6.63	7.59		
3g	C ₁₉ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃ S	<u>6.86</u>	<u>7.99</u>	123–125	27
		6.93	7.93		
4	C ₁₄ H ₁₁ NO ₄ S	<u>4.80</u>	<u>11.01</u>	264–266	36
		4.84	11.08		
6c	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ S	<u>10.98</u>	<u>12.73</u>	52–54	59
		11.01	12.61		
9a	C ₁₄ H ₈ N ₂ OS	<u>10.97</u>	<u>12.76</u>	255–256	75
		11.10	12.71		
9b	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS	<u>10.49</u>	<u>11.96</u>	211–212	76
		10.52	12.04		
9c	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ OS	<u>10.03</u>	<u>11.42</u>	198–200	85
		9.99	11.44		
9e	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	<u>7.77</u>	<u>9.01</u>	216–218	15
		7.82	8.95		
10f	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	<u>6.69</u>	<u>7.44</u>	202–206	78
		6.63	7.59		
12	C ₁₄ H ₉ NO ₃ S	<u>5.22</u>	<u>11.76</u>	287–289	83
		5.16	11.82		
13	C ₂₃ H ₁₅ N ₃ OS ₂	<u>10.22</u>	<u>25.45</u>	254–255	62
		10.16	25.51		
16	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₅ S ₄	<u>9.33</u>	<u>21.50</u>	>300	21
		9.39	21.49		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Bruker Avance DRX 500 (500 МГц), внутренний стандарт ТМС, электронные спектры – на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Исходные кислоты **1**, **3**, **4** и **14** синтезированы по методике, приведённой в работе [10].

4,6-Диметил-2-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-3-амин (6c). Растворяют 0.32 г (0.2 ммоль) 2-меркапто-4,5-диметилпиридина (**11**) в 10 мл ДМФА и добавляют 4 мл (1 ммоль) 10% водного раствора NaOH. Нагревают до 70 °С и прибавляют по каплям 0.34 г (0.2 ммоль) бензилбромида, смесь выдерживают при этой температуре 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавший продукт отфильтровывают, промывают дважды 10 мл метанола и сушат. Кристаллизуют из метанола. Выход 0.15 г (59%).

Замещённые мезоионные тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олаты 9a–g, 12. К раствору 0.1 ммоль соответствующей кислоты **3a–g, 4** в 2 мл пиридина приливают 4 мл уксусного ангидрида и нагревают 15 мин при 140 °С. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом и эфиром. Перекристаллизовывают из уксусного ангидрида.

Замещённые 3-имино-2-фенил-2,3-дигидротиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновые кислоты 10b–d,f. К раствору 0.1 ммоль соответствующей кислоты **3b–d,f** в 2 мл уксусной кислоты приливают 4 мл уксусного ангидрида, нагревают 15 мин при 140 °С и оставляют на 6 ч в холодильнике, осадок отфильтровывают, промывают метанолом и эфиром. Перекристаллизовывают из этанола.

5-[(3-Метилбензотиазол-2(3H)-илиден)метил]-2-фенил-8-цианотиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-олат (13). К раствору 0.25 г (0.1 ммоль) соединения **9b** в 5 мл уксусного ангидрида добавляют раствор 0.30 г (0.1 ммоль) метилсульфата 3-метил-2-метилтиобензотиазолия в 5 мл уксусного ангидрида и нагревают до 140 °С. Затем прибавляют 0.10 мл (0.1 ммоль) триэтиламина, снова нагревают 20 мин при 140 °С и оставляют на 6 ч в холодильнике. Выпавший краситель отфильтровывают, промывают этанолом и эфиром. Перекристаллизовывают из уксусного ангидрида.

Метилсульфат 2-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-5-[(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)метил]-3-оксо-8-циано-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-иния (16). К раствору 0.25 г (0.1 ммоль) кислоты **14** в 5 мл пиридина добавляют раствор 0.60 г (0.2 ммоль) метилсульфата 3-метил-2-метилтиобензотиазолия в 5 мл уксусного ангидрида и нагревают 20 мин при 140 °С, затем оставляют на 6 ч в холодильнике. Выпавший краситель отфильтровывают, промывают этанолом и эфиром. Перекристаллизовывают из уксусного ангидрида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Т. Горб, Н. Н. Романов, А. И. Толмачев, *XTC*, 1343 (1979). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **15**, 1081 (1979)].
2. Г. Г. Дядюша, Н. Н. Романов, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев, *XTC*, 1618 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 1221 (1980)].
3. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Химия тиенопиридинов и родственных систем*, Наука, Москва, 2006, 407 с.
4. F. A. Attaby, L. I. Ibrahim, S. M. Eldin, A. K. K. El-Louh, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **73**, 127 (1992).
5. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **91**, 165 (1991).
6. Л. Т. Горб, Е. Д. Сыч, А. И. Толмачев, И. С. Шпилева, *XTC*, 1066 (1979). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **15**, 872 (1979)].
7. А. Я. Ильченко, *Журн. орг. фарм. хим.*, **2**, вып. 1(5), 45 (2004).
8. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, *Успехи химии*, **35**, 823 (1966).
9. А. Д. Качковский, К. В. Федотов, Н. Н. Романов, А. И. Толмачев, *XTC*, 769 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 622 (1984)].
10. E. Fieldstad, K. Undheim, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1763 (1973).

Институт органической химии,
НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев 02094,
Украина
e-mail: fedotov1@km.ru

Поступило 05.04.2010