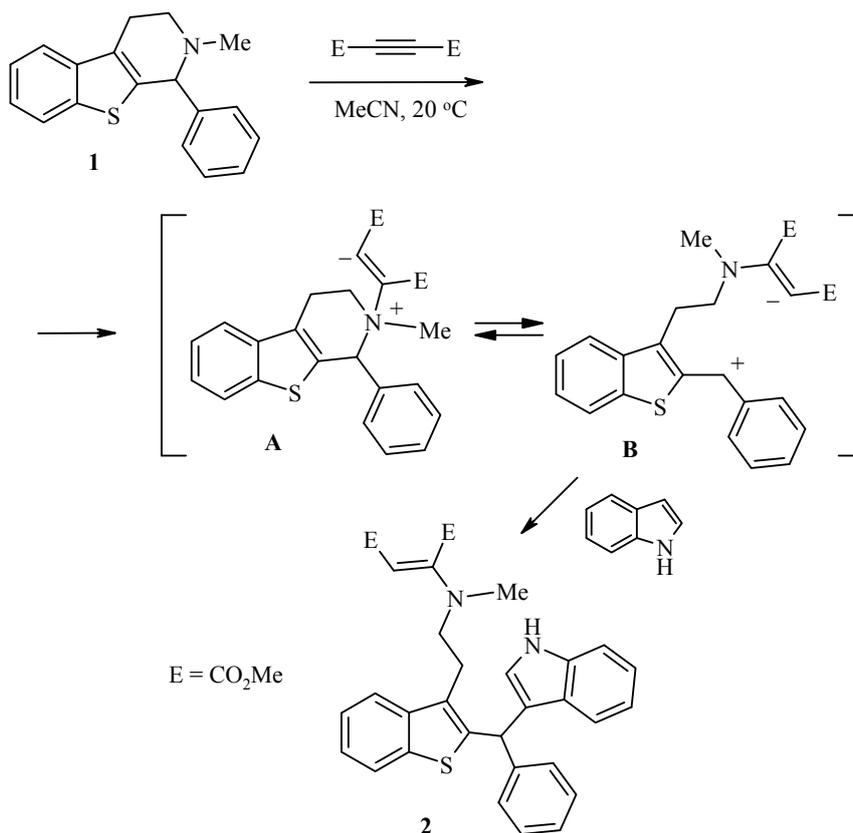


О ХИМИЗМЕ ТАНДЕМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-АРИЛТЕТРАГИДРОБЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИДИНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКИНАМИ

Ключевые слова: бензотиенопиридины, тандемные превращения.

Реакции 1,2,3-триметилзамещенных бензотиено[2,3-*c*]пиридинов с активированными алкинами в метаноле протекают сложно с образованием многокомпонентных смесей, из которых идентифицированы продукты расщепления тетрагидропиридинового кольца [1]. Мы полагаем, что эта особенность трансформации обусловлена образованием карбокатионов, стабилизированных метильными группами, за счет разрыва связи C(1)–N в промежуточном аммонийном цвиттер-ионе [1]. Для подтверждения этого предположения было осуществлено взаимодействие 1-фенилтетрагидротиено[2,3-*c*]пиридина **1** с ацетилендикарбоновым эфиром (АДКЭ) в присутствии индола как акцептора возможного карбокатиона.



В качестве основного продукта реакции был получен бензотиофен **2** с выходом 76%. Его образование подтверждает наше предположение. Цвиттер-ион **A** превращается в стабильный карбокатион диарильного типа **B**, который и улавливается индолом.

ИК спектр записан на фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker WP-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт TMC. Хромато-масс-спектр получен на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100 Series и масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (метод ионизации – электроспрей, APCI), ELSD Sedex 75.

Диметилловый эфир (*E*)-2-[(2-{2-[1H-индол-3-ил(фенил)метил]-1-бензотиен-3-ил}этил)(метил)амино]бут-2-ендикарбоновой кислоты (2**)**. К раствору 0.3 г (1.1 ммоль) бензотиенопиридина **1** в 25 мл ацетонитрила прибавляют 0.15 г (2 ммоль) индола и 0.47 г (3.3 ммоль) АДКЭ. Реакцию ведут при комнатной температуре 30 дн. Ход реакции контролируют с помощью ТСХ. Растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на оксиде алюминия (Al_2O_3 , neutral, Brockmann 1) в системе этилацетат–гексан, 1:5. Выход 76%. Бесцветное масло, R_f 0.32 (Sorbfil, этилацетат–гексан, 1:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1736 (CO), 1684 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.54 (3H, с, N-CH₃); 3.02–3.06 (1H, м, CH₂); 3.14–3.19 (2H, м, CH₂); 3.65 (3H, с, CO₂CH₃); 3.80 (3H, с, CO₂CH₃); 4.54 (1H, с, =CH-CO₂CH₃); 6.05 (1H, с, CHAr₃), 6.76 (1H, д, $J = 1.6$, CH-NH); 7.01–7.04 (1H, м, H Ar); 7.19 (1H, т. д, $J = 1.1$, $J = 7.7$, H Ar); 7.27–7.40 (9H, м, H Ar); 7.70 (2H, т, $J = 7.7$, H Ar); 8.09 (1H, уш. с, CH-NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.7, 37.4, 42.3, 50.8, 52.5, 52.9, 84.6, 111.3, 118.8, 119.3, 119.7, 121.1, 122.4, 122.5, 123.9, 124.0, 124.1, 126.7, 127.0, 127.3, 128.6 (4C), 136.5, 139.0, 140.0, 143.0, 145.8, 154.4, 166.1,

168.0. В спектре ЖХ–МС: $[M + H]^+$ 539. Найдено, %: С 71.29; Н 5.67; N 5.29. $C_{32}H_{30}N_2O_4S$. Вычислено, %: С 71.35; Н 5.61; N 5.20. М 538.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-90451 Укр-а) и НАН Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, А. В. Листратова, Е. А. Сорокина, С. В. Толкунов, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1003 (2007).

**Л. Г. Воскресенский,* Т. Н. Борисова, С. А. Ковалева, Л. Н. Куликова,
А. В. Листратова, С. В. Толкунов^a, А. В. Варламов**

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru*

Поступило 27.01.2010

^a*Институт физико-органической химии и углейхимии
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,
Донецк 83114, Украина
e-mail: stolkunov@yahoo.com*