

3-Амино(азидо)-4,6-арил(гетарил)тиено[2,3-*b*]пиридины и бензо(фуоро,тиено)[*c*]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридины на их основе: синтез, спектральные свойства и прогноз биологического действия

Владимир К. Василин¹, Евгения А. Канищева¹, Татьяна А. Строганова¹,
Виталий А. Волынкин², Анжелика В. Гижинская², Павел М. Васильев³,
Геннадий Д. Крапивин^{1*}

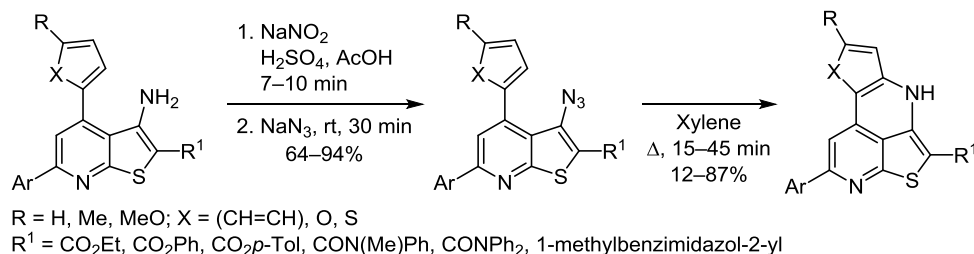
¹ Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия; e-mail: evelika25@mail.ru

² Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Россия; e-mail: vva@chem.kubsu.ru

³ Волгоградский государственный медицинский университет,
пл. Павших Борцов, 1, Волгоград 400131, Россия; e-mail: rvassiliev@mail.ru

Поступило 28.12.2019

Принято после доработки 12.03.2020



3-Азидо-4,6-диарилтиенопиридины, получаемые из соответствующих 3-аминопроизводных, являются удобными прекурсорами в синтезе *peri*-аннелированной гетероциклической системы – бензо(фуоро,тиено)[*c*]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридинов. Исследованы спектральные характеристики полученных соединений (спектры ИК, УФ, ЯМР (¹H, ¹³C, ¹H-¹⁵N gHMBC), спектры люминесценции, масс-спектры). Проведено компьютерное прогнозирование потенциального биологического действия.

Ключевые слова: 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридины, 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины, конденсированные 2,7-нафтиридины, люминесценция, термоллиз.

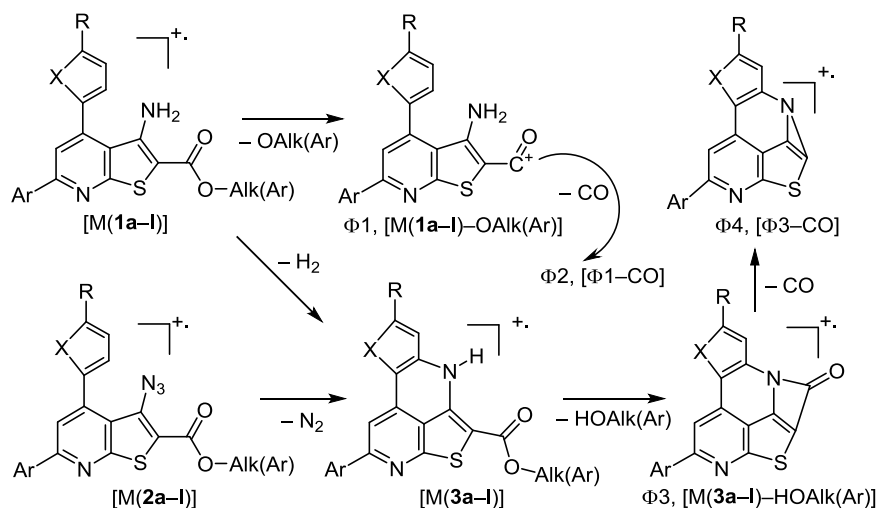
Ранее мы показали,¹⁻⁴ что 3-амино-4,6-диалкилтиено[2,3-*b*]пиридины легко могут быть преобразованы в соответствующие азиды через соли диазония. Термическое разложение 3-азидо-4,6-диалкилтиено[2,3-*b*]пиридинов позволяет получать различные конденсированные системы: изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридины,² 5*H*-пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*]индолы,³ 7,12-дигидро-6*H*-пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*][1,5]бензодиазепин-6-оны.⁴ Азидный фрагмент в составе тиенопиридинов используется как 1,3-диполь для получения пиридо[3',2':4,5]тиено[2,3-*e*][1,2,3]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-5(4*H*)-онон.⁵

В предварительных сообщениях^{6,7} мы показали, что 3-азидо-4,6-диарилтиено[2,3-*b*]пиридины являются удобными предшественниками в синтезе производных новой *peri*-аннелированной гетероциклической системы с 17π-электронным контуром – бензотиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-

нафтиридина. Работая с 3-амино- и 3-азидотиенопиридинами и продуктами превращения последних,^{6,7} мы заметили, что в кристаллическом состоянии и в растворах производные, содержащие в положениях 4 и 6 арильные заместители, обладают достаточно сильной люминесценцией на солнечном свете и особенно при облучении УФ светом.

Цель настоящей работы – получить серию новых 3-амино(азидо)-4,6-диарил(гетарил)тиено[2,3-*b*]пиридинов и на их основе серию производных нафтиридинов, исследовать изменение спектральных характеристик соединений при переходе амин → азид → нафтиридин, в том числе люминесцентные свойства, так как, насколько нам известно, флуоресцентные свойства обнаружены только у 6,7-дигидробензо[*f*]тиено[2,3-*c*]-изохинолинов⁸ – аналогов 3-амино-4-фенил-6-фурил(тиенил)тиенопиридина и 3-амино-6-арил-4-циано-

Схема 3



соединений **3fA** и **3fB**. В спектре ¹H–¹⁵N gHMBC монометоксипроизводного **3e** (DMCO-*d*₆, 100 °C), как и в спектре соединения **3fA**, отмечаются два кросс-пика 7.11/–204.5 и 7.89/–113.2 м. д., соответствующие спин-спиновому взаимодействию между атомами H-7/N-6 и H-1/N-3.

В спектре ЯМР ¹H производного фурана **3g** в результате внутримолекулярной циклизации отмечается единственный синглетный сигнал атома водорода H-7 фуранового цикла, а в спектре бистиофенового производного **3h** – пара дублетов с типичной для 2,3-дизамещенных тиофенов КССВ, равной 5.3 Гц.

Формирование нафтиридинового фрагмента приводит к внутримолекулярным контактам атомов водорода H-1 и H-10, что вызывает искажение сферичности их электронных оболочек и, как следствие, смещение их сигналов в аномально слабые поля в спектрах ЯМР ¹H (рис. 3). Возможно, что на положение сигнала протона H-10 оказывает влияние и электроноакцепторное действие пиридинового цикла А, так как в бензонафтиридиновой системе несомненно имеется сопряжение между арильной и пиридиновой ароматическими системами.

В спектрах фуро- и тиенафтиридинов **3g** и **3h**, в которых контакты H(1)··H(10), характерные для бензонафтиридинов, отсутствуют, сигналы атомов H-1 находятся в более сильных полях (7.15 и 7.36 м. д. соответственно).

Таким образом, согласно данным спектров ИК и ЯМР, при переходе от аминов **1a–p** к азидам **2a–p** происходит разрушение сопряжения в системе связей N=C=C–C=O и, напротив, при переходе азид → нафтиридин в молекулах **3a–p** "восстанавливается" электронная система, подобная системе исходных аминов **1a–p**, что, как показано ниже, проявляется и в электронных спектрах поглощения и люминесценции.

В масс-спектрах с ионизацией электронным ударом соединений **1a–n** (схема 3) всегда присутствуют пики молекулярных ионов, дальнейшая фрагментация которых связана с характерными процессами деструкции сложноэфирных и амидных групп. Параллельно

имеется серия пиков начиная с [M–H₂], характерная для фрагментации соответствующих нафтиридинов, то есть в газовой фазе, вероятно, протекает циклизация катион-радикала амина → катион-радикал нафтиридина с выбросом молекулы водорода. Напротив, в масс-спектрах азидов **2a–p** пик молекулярного иона либо отсутствует, либо имеет крайне низкую интенсивность. Максимальная интенсивность у пиков [M–N₂], фрагментация которых идентична фрагментации соответствующих нафтиридинов **3**. То есть, в этом случае возникающий в газовой фазе катион-радикал нитрена, возможно, циклизуется в катион-радикал соответствующего нафтиридина. Бензимидазолилпроизводные **1o,p** и **3o,p** отличаются стойкостью к электронному удару: в их масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов максимальной интенсивности и несколько малоинтенсивных пиков промежуточных продуктов фрагментации.

Наличие в молекулах соединений **1–3 a–p** нескольких ароматических фрагментов, по-разному сопряженных друг с другом, приводит к возникновению достаточно сложных электронных спектров поглощения, имеющих 3 или 4 максимума в УФ области и "плеча" в видимой области спектра, что в конечном итоге определяет окраску молекул. На рис. 4 приведены типичные УФ спектры поглощения и излучения триады амин **1a**, азид **2a** и нафтиридин **3a**. Для аминов **1** наиболее значимы четыре линии поглощения в диапазонах 250, 300, 350 и 400 нм. В спектрах нафтиридинов **3** общая картина сохраняется, однако большинство полос поглощения претерпевает батохромный сдвиг, что очевидно связано с расширением сопряжения в плоской ароматической системе.

Относительная интенсивность полос поглощения также изменяется, хотя наиболее интенсивной остается полоса поглощения в области 320–350 нм, соответствующая поглощению гетероциклической сопряженной системы.¹¹ В спектрах азидов наиболее видны две широкие линии высокой интенсивности, остальные либо имеют малую интенсивность, либо перекрываются с более интенсивными. Здесь также заметен

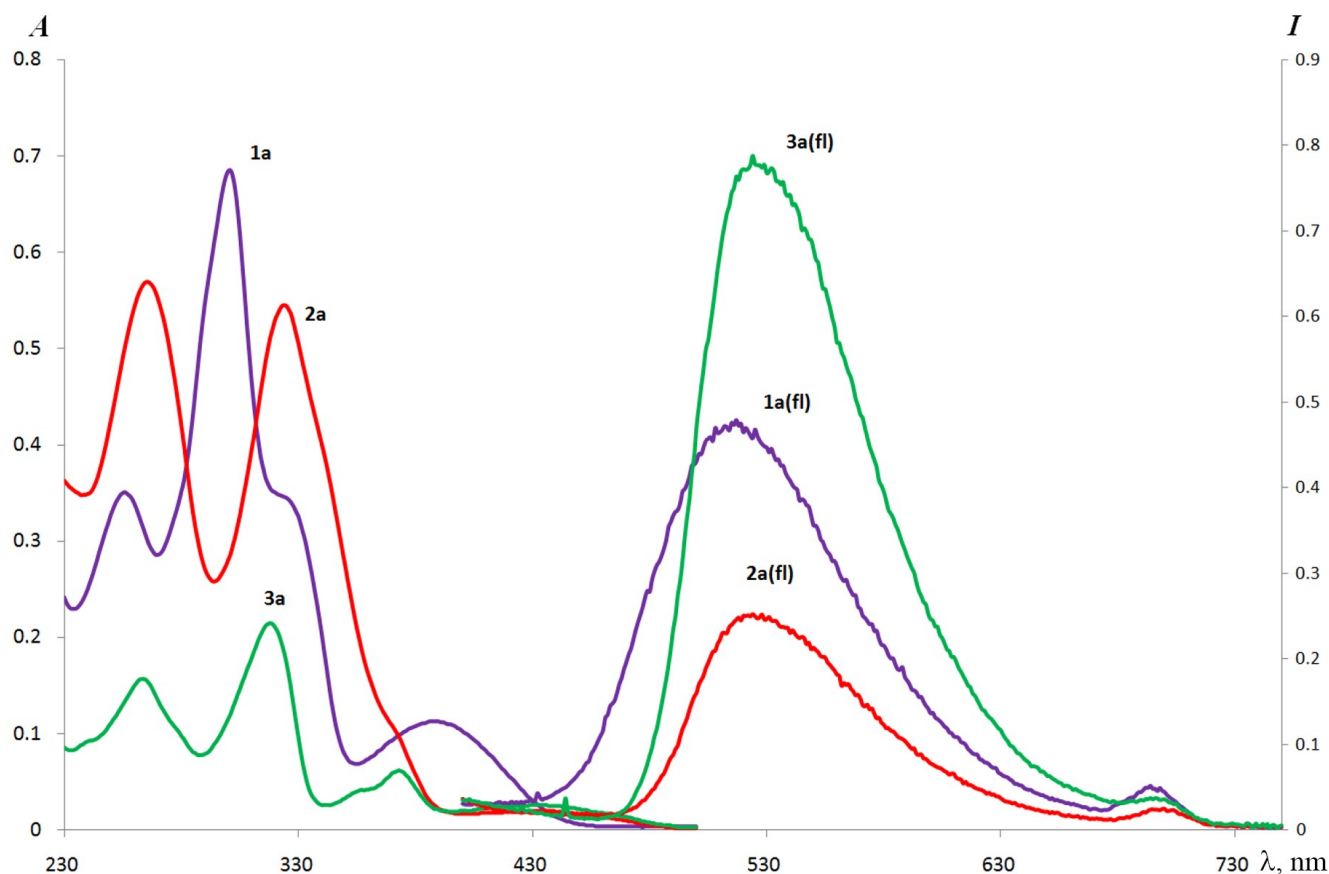


Рисунок 4. Спектры поглощения (слева) и люминесценции (справа) соединений **1a**, **2a** и **3a** в EtOH (концентрация 10^{-5} моль/л).

сдвиг полос поглощения в длинноволновую область, обусловленный заменой аминогруппы на азидную группу с высокой электроотрицательностью. Данный эффект сопоставим с эффектом от расширения сопряженной ароматической системы, наблюдаемым в нафтиридинах, и, возможно, обусловлен снижением энергетического уровня ВЗМО. Анализ спектров поглощения показывает, что наиболее оптимальной

для возбуждения люминесценции является интенсивная полоса в диапазоне 300–350 нм, что учитывалось при записи спектров люминесценции (табл. 1).

Спектры люминесценции всех исследованных соединений представляют собой широкие полосы (100–150 нм). Максимум излучения наблюдается в области 449.5–558.5 нм, причем сохраняется та же тенденция, что и в случае спектров поглощения: батохромный

Таблица 1. Спектральные характеристики соединений **1**, **2**, **3 a,b,i,m** (EtOH, $c 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}$ моль/л)

Соединение	Электронные спектры поглощения						Спектры люминесценции				
	λ_1 , нм	$\lg \epsilon_1$	λ_2 , нм	$\lg \epsilon_2$	λ_3 , нм	$\lg \epsilon_3$	λ_4 , нм	$\lg \epsilon_4$	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	ϕ^* , %
1a	256	4.55	301	4.84	389	4.05	326	4.53	517	216	27.920
2a	266	4.76	323	4.74	371	4.02	433	3.30	525	202	1.549
3a	263	4.19	318	4.33	373	3.79	434	3.41	525	207	25.917
1b	257	4.91	303	4.99	387	4.51	329	4.73	506.5	203.5	13.660
2b	275	4.77	323	4.70	369	4.26			508	185	7.005
3b	278	4.81	333	4.93	373	4.45	429	4.07	517	184	13.710
1i	263	4.24	302	4.55	387	3.83	329	4.26	507.5	205.5	61.271
2i	276	4.74	323	4.69					558.5	235.5	3.229
3i	272	4.78	321	4.88	372	4.37	432	4.00	520	199	8.968
1m	253	4.53	306	4.72	396	4.08	337	4.36	449.5	143.5	6.036
2m	265	4.73	324	4.51	373	4.00			525	201	63.698
3m	265	4.62	325	4.731	379	4.27	437	3.81	541	216	5.153

* Квантовый выход ϕ рассчитан по описанному методу.¹⁰

сдвиг при переходе от амина к азиду и далее к нафтиридину. В триаде **1–3 m** соблюдается тот же порядок, но для амина **1m** значение максимума люминесценции существенно ниже (449.5 нм), а для нафтиридина **3m** существенно выше (541 нм). Для триады **1–3 i** характер люминесценции амина **1i** и нафтиридина **3i** схож с люминесценцией серии соединений **1, 3 a,b**, однако у азиды **2i** аномальный спектр люминесценции с очень низкой интенсивностью и максимумом при 558.5 нм. Исходя из полученных спектров люминесценции, произведен расчет квантового выхода люминесценции ϕ исследуемых соединений (табл. 1). Наибольшие значения квантового выхода у амина **1i** (61.271%) и азиды **2m** (63.698%). Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$ определен как разница значений максимумов интенсивных полос в спектрах люминесценции и поглощения. Как видно по табл. 1, большие значения $\Delta\lambda$ (143.5–235.5 нм) характерны для всех исследованных нами трех рядов соединений и совпадают с данными, приведенными в работе,⁹ в которой для производных 3-амино-6-арилтиенопиридинов стоксов сдвиг составляет 131–157 нм.

В настоящее время для направленного синтеза новых гетероциклических систем с заданным биологическим действием широко используется предварительная оценка профилей их биологической активности на ранних стадиях исследований, которая дает возможность сформулировать критерии для отбора наиболее перспективных базовых структур. Для прогноза биологической активности химических соединений в настоящее время широко используются методы, основанные на структуре макромолекулы-мишени и/или на структурах лигандов.¹²

В данной работе для новых соединений **3a–p** выполнен расчет прогнозного спектра таргетной биологической активности с помощью оригинальной системы Microcosm BioS методом максимального сходства с эталонами.^{13,14} Среди бензотиенопиридинов **3a–p** выявлены соединения, имеющие максимальный индекс ожидаемого уровня активности, равный 5. Так, являются перспективными для следующих белковых мишеней: нафтиридин **3h** для белка, связывающего кортикотропин-высвобождающий фактор (CRF-BP), соединение **3j** – для каннабиноидных рецепторов типа 1 (CB1), соединение **3p** – для эукариотического фактора инициации трансляции 2-альфа-киназы 3, соединение **3d** – для клеток миелоидной лейкемии Mcl-1; соединения **3a,c,d,e,h,j,l** – для бета-лактамазы, соединение **3n** – для индуцированного белка дифференцировки клеток миелоидной лейкемии Mcl-1, соединение **3o** – для рецептора VEGFR-2, соединения **3b,c** – для АТФ-связывающего кассетного транспортёра (ABCG2), соединения **3h,j,m** – для гена вируса Эпштейна–Барр (BZLF2), соединения **3i,j,l,m,n** – для митоген-активированной протеинкиназы киназы киназы 8. Обнаруженный для соединения **3h** высокий уровень ожидаемой активности в отношении белка, связывающего кортикотропин-высвобождающий фактор (CRF-BP) делает это соединение весьма интересным для даль-

нейшего изучения. Кортикотропин-высвобождающий фактор (CRF) и пептиды семейства CRF являются основными регуляторами стрессовой реакции благодаря их двойной роли в качестве гормонов и нейромодуляторов, действующих в ответ на стресс.¹⁵ Поэтому полученные с помощью системы Microcosm BioS данные позволяют предположить, что соединение **3h** представляет интерес как очень перспективный регулятор стрессовой реакции, который может найти применение для снижения последствий посттравматического синдрома и различных нейродегенеративных заболеваний. Похожее применение прогнозируется и для соединения **3j**, которое демонстрирует высокую потенциальную активность в отношении белка-мишени каннабиноидных рецепторов типа 1 (CB1).

Кроме того, для соединений **3a,c,d,e,h,j,l** вероятна высокая ингибирующая активность по отношению к бета-лактамазе – ферменту, отвечающему за формирование устойчивости к антибиотикам бета-лактаминового ряда (пенициллины, цефалоспорины). Привлекает внимание прогнозируемая с высоким индексом для соединений **3i,j,l,m,n** активность в отношении белка-мишени митоген-активированной протеинкиназы киназы киназы 8, являющейся компонентом сигнальных путей, которые отвечают за иммунные воспалительные процессы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что бензонафтиридины весьма перспективны для молекулярного докинга и дополнительной оценки биологическими тестами *in vitro* и *in vivo*.

В заключение следует отметить, что, согласно спектральным данным, полученная нами *перу*-циклическая система бензо(фуру,тиено)нафтиридина, содержащая 18 π -электронов и 17 π -электронный контур, является электронным аналогом 2-амино-4-арил-(гетарил)тиено[2,3-*b*]пиридина. Методом ¹H–¹⁵N gHMBC показано, что атом азота N-6 молекул бензо(фуру,тиено)нафтиридина является обычным атомом азота вторичной диариламиногруппы и по электронному действию оказывает такое же влияние на тиенопиридиновую систему, как и аминогруппа в положении 3 аминотиенопиридинов. Экспериментально установлено, что 2-амино(азидо)-4,6-диарилтиенопиридины и бензонафтиридины являются люминофорами, имеющими высокие значения стоксового сдвига (143.5–235.5 нм). Методом компьютерного прогнозирования показано, что в ряду бензонафтиридинов перспективен поиск субстанций с высокой биологической активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе PerkinElmer Spectrum Two с использованием приставки НПВО. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N и корреляционные спектры записаны на спектрометре Agilent 400-MR (400, 101 и 41 МГц соответственно) в DMSO-*d*₆ или CDCl₃ при комнатной температуре (если не указано иначе). Полное отнесение сигналов в спектрах сделано с помощью корреляционных методик COSY, ¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMBC и ¹H–¹⁵N gHMBC. Химические сдвиги сигналов атомов водорода и углерода приведены

относительно ТМС, азота – относительно нитрометана. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Kratos MS-30, ионизация – ЭУ (70 эВ). Элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе Flash EA 1112. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP 30 и не исправлены. Спектры в УФ и видимой областях записаны на спектрофотометре U-3900 (Hitachi), спектры люминесценции и спектры возбуждения – на флюориметре Флюорат-02-Панорама ("Люмэкс") в EtOH в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при концентрации образца 10^{-5} моль/л. Определение квантового выхода люминесценции проведено по описанной процедуре¹⁰ с использованием в качестве стандарта раствора бисульфата хирина в 0.5 М H₂SO₄. Для ТСХ использованы пластины Сорбфил (ООО "Сорбполимер"), проявление в парах иода или брома. Для препаративного разделения смеси структурных изомеров **3fA** и **3fB** использована флеш-хроматографическая система Isolera Spektra One (элюент гексан–EtOAc, градиент EtOAc от 40 до 55%, Biotage Snap Cartridge KP-Sil 50g).

Соединения **1a,g,j**,⁶ **1m,n**,⁷ **2a,g,j**,⁶ **2m,n**,⁷ **3a,g,j**⁶ и **3m,n**⁷ описаны нами ранее.

Получение 3-амино-4,6-диарил(гетарил)тиено[2,3-*b*]пиридинов 1a–p (общая методика^{1–4}). К смеси 2 ммоль 2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила и 11.2 мл (2 ммоль) 10% водного раствора КОН в 20 мл ДМФА добавляют 2 ммоль алкилирующего агента. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 30–40 мин до образования осадка, который отделяют фильтрованием, промывают 7 мл холодного EtOH и сушат на воздухе. Затем осадок растворяют в 10 мл ДМФА, добавляют еще одну порцию раствора КОН (1 ммоль) и перемешивают реакционную смесь на магнитной мешалке в течение 30–50 мин до формирования осадка. Кристаллы отделяют фильтрованием, промывают 7 мл холодного EtOH.

Этил 3-амино-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1a). Выход 441 мг (59%), желтые кристаллы, т. пл. 154–155 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1674 (C=O), 3355–3493 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 4.24 (2H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 5.78 (2H, уш. с, NH₂); 7.45–7.53 (3H, м, Н-3,4,5 6-Ph); 7.58 (5H, с, Н 4-Ph); 7.75 (1H, с, Н-5); 8.15 (2H, д, *J* = 8.3, Н-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 14.8 (CH₃CH₂O); 60.6 (CH₃CH₂O); 95.4 (C-2), 118.6 (C-3a); 120.7 (C-5); 127.7 (C-3,5 6-Ph); 129.1 (C-2,6 6-Ph); 139.3 (C-2,3,5,6 4-Ph); 129.8 (C-4 6-Ph); 130.4 (C-1 4-Ph); 136.8 (C-4 4-Ph); 137.7 (C-1 6-Ph); 147.9 (C-3); 148.5 (C-4); 156.8 (C-6); 161.4 (C-7a); 164.9 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 375 [M+H]⁺ (26), 374 [M]⁺ (100), 345 (14), 327 (22), 326 (44), 301 (17), 300 (10), 299 (16), 298 (53), 59 (10), 58 (11), 43 (41), 42 (26). Найдено, %: С 70.64; Н 4.76; N 7.50. C₂₂H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 70.57; Н 4.85; N, 7.48.

Этил 3-амино-6-(4-метилфенил)-4-(4-метоксифенил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1b). Выход 535 мг (64%), желтый порошок, т. пл. 162–163 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1667 (C=O), 3358–3481 (NH₂).

Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.31 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 2.40 (3H, с, CH₃); 3.87 (3H, с, OCH₃); 4.28 (2H, к, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 5.86 (2H, с, NH₂); 7.10 (2H, д, *J* = 8.1, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.31 (2H, д, *J* = 8.1, Н-2,6 C₆H₄OCH₃); 7.50 (2H, д, *J* = 8.8, Н-3,5 C₆H₄CH₃); 7.71 (1H, с, Н-5); 8.10 (2H, д, *J* = 8.8, Н-2,6 C₆H₄CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 14.5; 20.8; 55.2; 59.8; 90.5; 101.2; 104.3; 109.9; 110.1; 122.0; 126.0; 127.0 (2C); 129.0 (2C); 135.7; 138.7; 139.0; 139.2; 141.3; 158.1; 160.3; 162.2; 163.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 419 [M+H]⁺ (26), 418 [M]⁺ (100), 416 (11), 373 (15), 372 (17), 371 (72), 345 (10), 344 (11), 343 (12), 301 (12), 44 (13). Найдено, %: С 68.84; Н 5.27; N 6.61. C₂₄H₂₂N₂O₃S. Вычислено, %: С 68.88; Н 5.30; N 6.69.

Этил 3-амино-4-(4-метилфенил)-6-(4-метоксифенил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1c). Выход 376 мг (45%), желтый порошок, т. пл. 164–166 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1667 (C=O), 3342–3480 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.28 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 2.48 (3H, с, CH₃); 3.80 (3H, с, OCH₃); 4.28 (2H, к, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 5.22 (2H, с, NH₂); 7.03 (2H, д, *J* = 8.0, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.35 (2H, д, *J* = 8.3, Н-3,5 C₆H₄CH₃); 7.55 (2H, д, *J* = 8.3, Н-2,6 C₆H₄CH₃); 7.62 (1H, с, Н-5); 8.12 (2H, д, *J* = 8.0, Н-2,6 C₆H₄OCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 13.9; 20.4; 52.7; 59.1; 93.9; 112.6; 112.9 (2C); 122.3; 125.3 (2C); 127.4 (2C); 127.8 (2C); 136.3; 138.7; 139.8; 139.9; 143.1 159.2 (2C); 161.3; 162.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 419 [M+H]⁺ (16), 418 [M]⁺ (100), 373 (11), 372 (15), 371 (28), 343 (15), 44 (17), 41 (10). Найдено, %: С 69.00; Н 5.38; N 6.81. C₂₄H₂₂N₂O₃S. Вычислено, %: С 68.88; Н 5.30; N 6.69.

Этил 3-амино-6-(4-бромфенил)-4-(4-метоксифенил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1d). Выход 386 мг (40%), желтый порошок, т. пл. 176–177 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1670 (C=O), 3350–3488 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 3.84 (3H, с, CH₃O); 4.28 (2H, к, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 5.80 (2H, с, NH₂); 7.10 (2H, д, *J* = 8.8, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.50 (2H, д, *J* = 8.8, Н-2,6 C₆H₄OCH₃); 7.70 (2H, д, *J* = 8.1, Н-3,5 C₆H₄Br); 8.00 (1H, с, Н-5); 8.10 (2H, д, *J* = 8.1, Н-2,6 C₆H₄Br). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 14.3 (CH₃CH₂O); 54.2 (OCH₃); 60.7 (OCH₂O); 96.7 (C-2); 117.9 (C-5); 114.0 (C-3,5 C₆H₄OCH₃); 122.2 (C-3a); 127.8 (C-2,6 C₆H₄OCH₃); 128.8 (C-2,6 C₆H₄Br); 129.4 (C-1 C₆H₄OCH₃); 131.2 (C-3,5 C₆H₄Br); 132.2 (C-4 C₆H₄Br); 138.2 (C-1 C₆H₄Br); 147.3 (C-4); 148.0 (C-3); 154.1 (C-6); 160.1 (C-4 C₆H₄OCH₃); 162.3 (C-7a); 163.6 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 485 [M]⁺ (19), 484 [M]⁺ (99), 483 [M]⁺ (22), 482 [M]⁺ (100), 439 (27), 437 (27), 237 (22), 161 (26), 133 (10), 91 (12), 90 (11), 45 (21), 44 (43), 43 (23). Найдено, %: С 58.15; Н 3.96; N 5.80. C₂₃H₁₉BrN₂O₃S. Вычислено, %: С 58.22; Н 3.88; N 5.87.

Этил 3-амино-4-(4-метоксифенил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1e). Выход 364 мг (45%), желтый порошок, т. пл. 164–166 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1675 (C=O), 3338–3450 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.38 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 3.81 (3H, с, OCH₃); 4.32 (2H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 5.75 (2H, с, NH₂); 7.05 (2H, д, *J* = 8.4,

H-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.41 (2H, д, $J = 8.4$, H-2,6 C₆H₄OCH₃); 7.43 (1H, т, $J = 7.5$, H-4 Ph); 7.45 (2H, д, $J = 7.5$, H-3,5 Ph); 7.45 (1H, с, H-5); 8.08 (2H, д, $J = 7.5$, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.5 (CH₃CH₂O); 55.4 (OCH₃); 60.4 (CH₃CH₂O); 97.1 (C-2); 114.4 (C-3,5 C₆H₄OCH₃); 118.4 (C-5); 120.8 (C-3a); 127.4 (C-2,6 Ph); 128.8 (C-2,6 C₆H₄OCH₃); 129.1 (C-1 C₆H₄OCH₃); 129.6 (C-4 Ph); 129.9 (C-3,5 Ph); 138.4 (C-1 Ph); 147.5 (C-4); 147.7 (C-3); 157.1 (C-6); 160.3 (C-4 C₆H₄OCH₃); 162.2 (C-7a); 165.6 (C=O). Найдено, %: C 68.38; H 4.87; N 6.85. C₂₃H₂₀N₂O₃S. Вычислено, %: C 68.30; H 4.98; N 6.93.

Этил 3-амино-6-(4-метилфенил)-4-(3,4-диметокси-фенил)тиено[2,3-*b*]-пиридин-2-карбоксилат (1f). Выход 331 мг (38%), желтый порошок, т. пл. 164–166 °C (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1667 (C=O), 3342–3480 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 1.30 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃CH₂O); 2.37 (3H, с, CH₃C₆H₄); 3.84 (3H, с, 4-OCH₃); 3.87 (3H, с, 3-OCH₃); 4.29 (2H, к, $J = 7.2$, CH₃CH₂O); 5.85 (2H, с, NH₂); 7.07 (1H, д, $J = 7.9$, H-5 C₆H₃(OCH₃)₂); 7.15 (1H, д, $J = 2.5$, H-2 C₆H₃(OCH₃)₂); 7.16 (1H, д, д, $J = 7.9$, $J = 2.5$, H-6 C₆H₃(OCH₃)₂); 7.31 (2H, д, $J = 7.3$, H-3,5 4-CH₃C₆H₄); 7.66 (1H, с, H-5); 8.06 (2H, д, $J = 7.3$, H-2,6 4-CH₃C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, 100 °C), δ, м. д.: 15.0 (CH₃CH₂); 21.1 (4-CH₃C₆H₄); 56.6 (4-OCH₃); 56.7 (3-OCH₃); 60.5 (CH₃CH₂); 113.5 (C-5 C₆H₃(OCH₃)₂); 113.6 (C-2 C₆H₃(OCH₃)₂); 113.9 (C-6 C₆H₃(OCH₃)₂); 118.5 (C-5); 120.9 (C-3a); 121.8 (C-1 C₆H₃(OCH₃)₂); 127.6 (C-2,6 4-CH₃C₆H₄); 129.9 (C-3,5 4-CH₃C₆H₄); 135.5 (C-1 4-CH₃C₆H₄); 140.0 (C-4 4-CH₃C₆H₄); 149.9 (C-4); 150.6 (C-4 C₆H₃(OCH₃)₂); 150.9 (C-3 C₆H₃(OCH₃)₂); 157.2 (C-6); 161.7 (C-7a); 169.9 (C=O). Найдено, %: C 69.69; H 5.72; N 6.11. C₂₅H₂₄N₂O₄S. Вычислено, %: C 66.94; H 5.39; N 6.25.

Этил 3-амино-4-(5-метилфуран-2-ил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1g). Выход 461 мг (61%), желтый порошок, т. пл. 140–141 °C (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1666 (C=O), 3344–3454 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 1.30 (3H, т, $J = 7.1$, CH₃CH₂O); 2.44 (3H, с, CH₃); 4.25 (2H, к, $J = 7.1$, CH₃CH₂O); 6.43 (1H, д, $J = 3.6$, H-4 фуран); 6.84 (2H, с, NH₂); 7.24 (1H, д, $J = 3.6$, H-3 фуран); 7.45–7.55 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.97 (1H, с, H-5); 8.18 (2H, д, $J = 8.1$, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 14.0 (CH₃CH₂O); 14.9 (CH₃ фуран); 60.7 (CH₃CH₂O); 94.9 (C-2); 109.7 (C-4 фуран); 115.6 (C-3 фуран); 115.9 (C-5); 118.7 (C-3a); 127.6 (C-2,6 6-Ph); 129.3 (C-3,5 6-Ph); 130.5 (C-4 6-Ph); 137.6 (C-1 6-Ph); 148.2 (C-4); 148.7 (C-3); 155.6 (C-2 фуран); 156.9 (C-6); 159.9 (C-5 фуран); 162.5 (C-7a); 165.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 379 (31) [M+H]⁺, 378 (100) [M]⁺, 350 (15), 332 (19), 331 (48), 306 (11), 262 (15), 261 (13), 189 (4), 152 (4), 53 (17), 44 (13), 43 (37). Найдено, %: C 66.80; H 4.85; N 7.51. C₂₁H₁₈N₂O₃S. Вычислено, %: C 66.65; H 4.79; N 7.40.

Этил 3-амино-6-(4-метилфенил)-4-(тиофен-2-ил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1h). Выход 268 мг (34%), ярко-желтый порошок, т. пл. 154–155 °C (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1664 (C=O), 3349–3482 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 1.29 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃CH₂O); 2.56 (3H, с, CH₃); 4.27 (2H, к,

$J = 7.1$, CH₃CH₂O); 6.08 (2H, с, NH₂); 7.29 (2H, д, $J = 8.3$, H-3,5 C₆H₄CH₃); 7.30 (1H, д, д, $J = 5.6$, $J = 4.3$, H-4 тиофен); 7.43 (1H, д, $J = 4.3$, H-3 тиофен); 7.79 (1H, с, H-5); 7.89 (1H, д, $J = 5.6$, H-5 тиофен); 8.07 (2H, д, $J = 8.3$, H-2,6 C₆H₄CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 14.9 (CH₃CH₂O); 21.4 (CH₃Ph); 60.7 (CH₃CH₂O); 95.5 (C-2); 119.4 (C-5); 120.6 (C-3a); 127.6 (C-2,6 Ph); 128.5 (C-4 тиофен); 129.7 (C-3 тиофен); 129.9 (C-5 тиофен); 130.0 (C-3,5 Ph); 134.7 (C-4); 136.7 (C-1 Ph); 140.4 (C-4 Ph); 141.0 (C-2 тиофен); 147.9 (C-2); 156.7 (C-6); 161.7 (C-7a); 164.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 396 [M+2]⁺ (11), 395 [M+H]⁺ (34), 394 [M]⁺ (100), 349 (31), 321 (17), 29 (15). Найдено, %: C 63.98; H 4.67; N 7.14. C₂₁H₁₈N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 63.93; H 4.60; N 7.10.

Пентил 3-амино-4,6-бис(4-метилфенил)тиено[2,3-*b*]пиридин-2 карбоксилат (1i). Выход 561 мг (63%), желтые кристаллы, т. пл. 106–107 °C (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1666 (C=O), 3347–3483 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 0.83 (3H, т, $J = 6.6$, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 1.16–1.36 (2H, м, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 1.71–1.75 (2H, м, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 2.37 (3H, с, 4-C₆H₄CH₃); 2.42 (3H, с, 6-C₆H₄CH₃); 4.02–4.06 (2H, м, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 4.22 (2H, т, $J = 7.2$, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 5.80 (2H, уш. с, NH₂); 7.30–7.34 (4H, м, 4-C₆H₄CH₃); 7.70 (2H, д, $J = 8.4$, H-3,5 6-C₆H₄CH₃); 7.82 (1H, с, H-5); 8.0 (2H, д, $J = 8.4$, H-2,6 6-C₆H₄CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 16.2 (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 21.3 (6-CH₃); 21.7 (4-CH₃); 24.2 (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 27.1 (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 28.4 (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 67.5 (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 98.1 (C-2); 118.5 (C-5); 122.0 (C-3a); 127.1 (C-2,6 4-C₆H₄CH₃); 127.2 (C-3,5 6-C₆H₄CH₃); 129.5 (C-3,5 4-C₆H₄CH₃); 129.6 (C-1 4-C₆H₄CH₃); 130.2 (C-2,6 6-C₆H₄CH₃); 136.1 (C-4 6-C₆H₄CH₃); 137.7 (C-1 6-C₆H₄CH₃); 138.2 (C-4 4-C₆H₄CH₃); 145.3 (C-4); 147.7 (C-3); 154.2 (C-6); 161.3 (C-7a); 163.6 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 445 [M+H]⁺ (20), 444 [M]⁺ (100), 368 (16), 356 (10), 355 (13), 329 (69), 236 (62), 235 (17), 222 (13), 221 (29), 119 (16), 117 (25), 115 (13), 91 (36), 65 (32), 43 (22), 42 (15), 40 (13). Найдено, %: C 72.98; H 6.37; N 6.27. C₂₇H₂₈N₂O₂S. Вычислено, %: C 72.94; H 6.35; N 6.30.

Фенил 3-амино-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1j). Выход 491 мг (58%), желтые кристаллы, т. пл. 178–179 °C (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1686 (C=O), 3356–3493 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 5.95 (2H, уш. с, NH₂); 7.21 (2H, д, $J = 8.4$, H-2,6 COOPh); 7.27 (1H, т, $J = 8.3$, H-4 COOPh); 7.43 (2H, д, д, $J = 8.4$, $J = 8.3$, H-3,5 COOPh); 7.48 (2H, т, $J = 8.0$, H-3,5 6-Ph); 7.50 (1H, т, $J = 8.0$, H-4 6-Ph); 7.60 (5H, с, H 4-Ph); 7.79 (1H, с, H-5); 8.21 (2H, д, $J = 8.0$, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 93.7; 118.8; 120.4; 122.5 (2C); 126.3; 127.8 (2C); 129.0 (2C); 129.4 (2C); 129.5 (2C); 129.8; 129.9 (2C); 130.6; 136.6; 137.6; 148.8; 149.7; 150.6; 157.4; 161.8; 163.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 423 [M+H]⁺ (16), 422 [M]⁺ (90), 331 (12), 330 (24), 329 (100), 301 (18), 300 (35), 299 (11), 241 (5), 227 (4), 224 (4). Найдено, %: C 73.98; H 4.38; N 6.54. C₂₆H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: C 73.91; H 4.29; N 6.63.

Фенил 3-амино-4-(4-метилфенил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (1k). Выход 218 мг

(25%), желтые кристаллы, т. пл. 102–103 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1686 (C=O), 3352–3452 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.39 (3H, с, 4-C₆H₄CH₃); 6.00 (2H, уш. с, NH₂); 7.20 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 COOPh); 7.26 (1H, т, *J* = 8.0, H-4 COOPh); 7.38 (2H, т, H-3,5 COOPh); 7.50–7.65 (7H, м, H Ar); 7.71 (1H, с, H-5); 8.17 (2H, д, *J* = 8.5, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 21.4; 93.6; 118.8; 120.5; 122.5 (2C); 126.8; 127.7 (2C); 128.9 (2C); 129.3 (2C); 129.9 (2C); 130.0 (2C); 130.5; 133.7; 137.7; 139.4; 141.8; 149.8; 150.6; 157.3; 162.0; 163.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 437 [M+H]⁺ (13), 436 [M]⁺ (39), 344 (25), 343 (100), 300 (18). Найдено, %: C 74.22; H 4.67; N 6.47. C₂₇H₂₀N₂O₂S. Вычислено, %: C 74.29; H 4.62; N 6.42.

4-Метилфенил 3-амино-4-(4-метоксифенил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (II). Выход 634 мг (68%), желтые кристаллы, т. пл. 161–162 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1681 (C=O), 3354–3487 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.29 (3H, с, CH₃); 3.83 (3H, с, OCH₃); 6.03 (2H, уш. с, NH₂); 7.07 (2H, д, *J* = 7.8, H-2,6 C₆H₄CH₃); 7.13 (2H, д, *J* = 8.1, H-3,5 4-C₆H₄OCH₃); 7.20 (2H, д, *J* = 7.8, H-3,5 C₆H₄CH₃); 7.48 (2H, т, *J* = 8.0, H-3,5 6-Ph); 7.49 (1H, т, *J* = 8.0, H-5 6-Ph); 7.52 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 4-C₆H₄OCH₃); 7.73 (1H, с, 5-H); 8.20 (2H, д, *J* = 8.0, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 20.9; 55.8; 93.6; 114.9 (2C); 119.0; 120.6; 122.2 (2C); 127.7 (2C); 128.6; 129.3 (2C); 130.2 (2C); 130.5; 130.6 (2C); 135.4; 137.7; 148.4; 148.7; 149.8; 156.3; 160.5; 161.9; 163.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 467 [M+H]⁺ (10), 466 [M]⁺ (31), 360 (23), 359 (100), 287 (10). Найдено, %: C 72.12; H 4.77; N 5.94. C₂₈H₂₂N₂O₃S. Вычислено, %: C 72.08; H 4.75; N 6.00.

3-Амино-*N*-метил-*N*,4,6-трифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (1m).⁷ Выход 479 мг (55%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 217–218 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1578 (C=O), 3334–3465 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.25 (3H, с, NCH₃); 6.08 (2H, уш. с, NH₂); 7.37 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 NPh); 7.46–7.55 (1H, м, H Ph); 7.63 (1H, с, H-5); 8.06 (2H, д, *J* = 8.3, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 39.1; 98.1; 118.4; 120.0; 127.5 (2C); 128.7; 129.1 (2C); 129.2 (4C); 129.3 (2C); 129.6; 130.1 (2C); 130.2; 137.1; 137.8; 143.8; 147.7; 148.0; 156.0; 161.4; 166.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 436 [M+H]⁺ (10), 435 [M]⁺ (32), 330 (23), 329 (100), 301 (16), 300 (34), 218 (12), 107 (29), 106 (12), 77 (29), 32 (52). Найдено, %: C 74.42; H 4.79; N 9.67. C₂₇H₂₁N₃OS. Вычислено, %: C 74.46; H 4.86; N 9.65.

3-Амино-*N*,*N*,4,6-тетрафенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (1n).⁷ Выход 477 мг (48%), желтые кристаллы, т. пл. 257–258 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1584 (C=O), 3296–3470 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 6.13 (2H, с, NH₂); 7.25–7.34 (6H, м, H Ph); 7.35–7.48 (7H, м, H Ph); 7.50–7.60 (5H, м, H Ph); 7.65 (1H, с, H-5); 8.09 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 118.4; 120.1; 127.3 (2C); 127.6 (2C); 128.7 (4C); 129.0 (2C); 129.2 (2C); 129.3 (2C); 129.6; 129.7 (4C); 130.1; 137.3; 138.2; 143.7; 143.8 (2C); 148.0; 149.3; 156.7; 161.9; 166.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 497 [M]⁺ (8), 330 (25), 329 (100), 301 (12), 300

(27), 169 (21), 168 (10), 167 (19), 77 (19), 43 (31), 32 (100), 29 (14). Найдено, %: C 77.18; H 4.72; N 8.49. C₃₂H₂₃N₃OS. Вычислено, %: C 77.24; H 4.66; N 8.44.

2-(1-Метил-1H-бензимидазол-2-ил)-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-3-амин (1o). Выход 553 мг (64%), желтые кристаллы, т. пл. 257–259 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3249–3476 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 4.08 (3H, с, NCH₃); 6.25 (2H, уш. с, NH₂); 7.12–7.31 (2H, м, H Ar); 7.42–7.53 (3H, м, H Ar); 7.53–7.58 (2H, м, H Ar); 7.60 (5H, с, H 4-Ph); 7.81 (1H, с, H-5); 8.23 (2H, д, *J* = 7.1, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 32.1; 95.6; 110.4; 118.2; 118.8; 121.1; 122.6; 122.7; 127.2 (2C); 127.5 (2C); 129.3 (2C); 129.4 (2C); 129.6; 130.1; 135.8; 137.3; 138.0; 142.4 (2C); 149.8; 154.8; 157.4; 160.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 433 [M+H]⁺ (30), 432 [M]⁺ (100), 431 (41), 416 (23), 216 (18), 208 (11), 43 (17), 32 (79). Найдено, %: C 74.92; H 4.71; N 12.91. C₂₇H₂₀N₄S. Вычислено, %: C 74.97; H 4.66; N 12.95.

6-(4-Бромфенил)-2-(1-метил-1H-бензимидазол-2-ил)-4-(4-метилфенил)тиено[2,3-*b*]пиридин-3-амин (1p). Выход 576 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 257–258 °С (ДМСО). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3303–3390 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, 80 °С), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.39 (3H, с, CH₃); 4.21 (3H, с, NCH₃); 6.16 (2H, уш. с, NH₂); 7.16–7.28 (2H, м, H-5,6 бензимидазол); 7.31 (2H, д, *J* = 8.1, H-3,5 C₆H₄CH₃); 7.48 (1H, д, *J* = 7.2, H-7); 7.51 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6 C₆H₄CH₃); 7.71 (1H, д, *J* = 7.2, H-4); 7.74 (2H, д, *J* = 8.3, H-2,6 C₆H₄Br); 8.17 (2H, д, *J* = 8.3, H-3,5 C₆H₄Br); 8.21 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, 80 °С), δ , м. д.: 21.4; 33.4; 97.6; 109.2; 117.7; 118.7; 122.1; 122.5; 122.7; 126.3 (2C); 127.3 (2C); 129.3 (2C); 129.6; 129.8 (2C); 131.6; 134.3; 137.6; 137.9; 139.2; 142.1; 151.9; 156.0; 158.1; 161.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 527 [M]⁺ (17), 526 [M]⁺ (97), 525 [M]⁺ (15), 395 (60), 393 (65), 81 (22), 79 (25). Найдено, %: C 64.06; H 3.97; N 10.54. C₂₈H₂₁BrN₄S. Вычислено, %: C 64.00; H 4.03; N 10.66.

Получение азидов 2a–p (общая методика). Азиды 2a–p получают по описанной ранее методике^{6,7} в результате последовательно проведенных реакций диазотирования аминов 1a–p NaNO₂ в смеси концентрированной AcOH и H₂SO₄ при 5–10 °С и взаимодействия образующейся соли диазония с водным раствором NaN₃. Полученные соединения 2a–p используют на следующих стадиях в основном без дополнительной очистки. В случае некоторых соединений образование азидов доказано только данными ИК спектроскопии.

Этил 3-азидо-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2a). Выход 600 мг (75%), ярко-желтый порошок, т. пл. 165–166 °С (с разл., EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1703 (C=O), 2125 (N₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.44 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃CH₂O); 4.45 (2H, к, *J* = 7.1, CH₃CH₂O); 7.35–7.45 (3H, м, H-3,4,5 6-Ph); 7.46 (5H, с, H 4-Ph); 7.87 (1H, с, H-5); 8.13 (2H, д, *J* = 7.0, H-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.3 (CH₃CH₂O); 62.0 (CH₂CH₂O); 119.0 (C-2); 123.8 (C-3a); 127.5 (C-2,6 6-Ph); 127.9 (C-3,5 4-Ph); 128.6 (C-3); 128.9 (C-3,5 6-Ph); 129.1 (C-2,6 4-Ph); 130.0 (C-4 6-Ph); 135.5 (C-4 4-Ph); 137.6 (C-1 6-Ph); 138.0 (C-1 4-Ph); 148.6 (C-4); 157.6 (C-6); 160.5 (C-7a); 161.7 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %):

400 [M]⁺ (2), 372 [M–N₂]⁺ (100), 326 [M–N₂–EtOH]⁺ (78), 298 [M–N₂–EtOH–CO]⁺ (67). Найдено, %: С 65.87; Н 3.95; N 14.12. C₂₂H₁₆N₄O₂S. Вычислено, %: С 65.98; Н 4.03; N 13.99.

Этил 3-азидо-6-(4-метилфенил)-4-(4-метоксифенил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2b). Выход 568 мг (64%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 117–120 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1707 (C=O), 2124 (N₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.34 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 2.37 (3H, с, C₆H₄CH₃); 3.85 (3H, с, OCH₃); 4.39 (2H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 7.08 (2H, д, *J* = 8.3, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.36 (2H, д, *J* = 8.3, Н-2,6 C₆H₄OCH₃); 7.64 (2H, д, *J* = 8.0, Н-3,5 C₆H₄CH₃); 7.82 (1H, с, Н-5); 8.15 (2H, д, *J* = 8.0, Н-2,6 C₆H₄CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 444 [M]⁺ (4), 416 (100), 370 (92), 91 (43), 43 (49). Найдено, %: С 64.77; Н 4.44; N 12.72. C₂₄H₂₀N₄O₃S. Вычислено, %: С 64.85; Н 4.54; N 12.60.

Этил 3-азидо-4-(4-метилфенил)-6-(4-метоксифенил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2c). Выход 737 мг (83%), светло-желтые кристаллы. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1704 (C=O), 2125 (N₃).

Этил 3-азидо-6-(4-бромфенил)-4-(4-метоксифенил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2d). Выход 896 мг (88%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 176–178 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1690 (C=O), 2136 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.11 (3H, т, *J* = 7.2, OCH₂CH₃); 3.84 (3H, с, OCH₃); 4.25 (2H, к, *J* = 7.2, OCH₂CH₃); 7.05 (2H, д, *J* = 8.5, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.50 (2H, д, *J* = 8.5, Н-2,6 C₆H₄OCH₃); 7.61 (1H, с, Н-5); 7.75 (2H, д, *J* = 8.1, Н-3,5 C₆H₄Br); 8.15 (2H, д, *J* = 8.1, Н-2,6 C₆H₄Br). Найдено, %: С 54.34; Н 3.27; N 11.11. C₂₃H₁₇BrN₄O₃S. Вычислено, %: С 54.23; Н 3.36; N 11.00.

Этил 3-азидо-4-(4-метоксифенил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2e). Выход 679 мг (79%), желтые кристаллы, т. пл. 117–120 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1712 (C=O), 2117 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 3.90 (3H, с, OCH₃); 4.13 (2H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 7.03 (2H, д, *J* = 8.2, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.41 (2H, д, *J* = 8.2, Н-2,6 C₆H₄OCH₃); 7.44–7.54 (3H, м, Н-3,4,5 Ph); 7.45 (1H, с, Н-5); 8.10 (2H, д, *J* = 7.6, Н-2,6 Ph). C₂₃H₁₈N₄O₃S. Найдено, %: С 64.20; Н 4.21; N 13.00. Вычислено, %: С 64.17; Н 4.21; N 13.01.

Этил 3-азидо-6-(4-метилфенил)-4-(3,4-диметоксифенил)тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2f). Выход 589 мг (64%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 117–120 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1707 (C=O), 2124 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (3H, т, *J* = 7.6, CH₃CH₂); 2.42 (3H, с, CH₃C₆H₄); 3.95 (3H, с, 4-OCH₃); 3.98 (3H, с, 3-OCH₃); 4.25 (2H, к, *J* = 7.3, CH₃CH₂); 6.98 (1H, д, *J* = 7.9, Н-5 C₆H₃(OCH₃)₂); 7.02 (1H, д, *J* = 7.9, Н-6 C₆H₃(OCH₃)₂); 7.04 (1H, с, Н-2 C₆H₃(OCH₃)₂); 7.29 (2H, д, *J* = 8.3, Н-3,5 CH₃C₆H₄); 7.63 (1H, с, Н-5); 8.00 (2H, д, *J* = 8.3, Н-2,6 CH₃C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.3 (CH₃CH₂); 24.4 (CH₃C₆H₄); 55.1 (4-OCH₃); 55.7 (3-OCH₃); 61.9 (CH₃CH₂); 110.5 (C-5 C₆H₃(OCH₃)₂); 112.7 (C-2 C₆H₃(OCH₃)₂); 118.5 (C-6 C₆H₃(OCH₃)₂); 119.5 (C-5); 121.7 (C-2); 123.5 (C-3a); 127.3 (C-2,6 CH₃C₆H₄); 129.7 (C-3,5 CH₃C₆H₄); 130.2 (C-1 C₆H₃(OCH₃)₂); 135.2

(C-1 CH₃C₆H₄); 135.5 (C-3); 140.2 (C-4 CH₃C₆H₄); 148.2 (C-4 C₆H₃(OCH₃)₂); 148.3 (C-4); 149.4 (C-3 C₆H₃(OCH₃)₂); 157.5 (C-6); 160.6 (C-7a); 161.7 (C=O). Найдено, %: С 63.36; Н 4.77; N 11.73. C₂₅H₂₂N₄O₄S. Вычислено, %: С 63.28; Н 4.67; N 11.81.

Этил 3-азидо-4-(5-метилфуран-2-ил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2g). Выход 638 мг (79%), темно-красный порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1696 (C=O), 2119 (N₃).

Этил 3-азидо-6-(4-метилфенил)-4-(тиофен-2-ил)-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2h). Выход 664 мг (79%), оранжевые кристаллы, т. пл. 166–167 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1707 (C=O), 2130 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.47 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 2.53 (3H, с, CH₃); 4.56 (2H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 7.35 (1H, д, *J* = 4.9, *J* = 3.5, Н-4 тиофен); 7.48 (2H, д, *J* = 8.1, Н-3,5 C₆H₄CH₃); 7.66 (1H, д, *J* = 3.5, Н-3 тиофен); 7.80 (2H, д, *J* = 8.1, Н-2,6 C₆H₄CH₃); 7.85 (1H, д, *J* = 4.9, Н-5 тиофен); 8.06 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 13.0 (CH₃CH₂O); 21.0 (CH₃); 64.1 (CH₃CH₂O); 113.0 (C-2); 118.7 (C-3a); 122.3 (C-5); 126.2 (C-3); 126.7 (C-1 C₆H₄CH₃); 127.7 (C-2,6 C₆H₄CH₃); 128.8 (C-4 тиофен); 131.1 (C-3,5 C₆H₄CH₃); 132.9 (C-5 тиофен); 134.2 (C-2 тиофен); 134.6 (C-3 тиофен); 146.0 (C-4 C₆H₄CH₃); 150.9 (C-4); 153.0 (C-6); 160.0 (C-7a); 161.1 (C=O). Найдено, %: С 59.94; Н 3.78; N 13.27. C₂₁H₁₆N₄O₂S₂. Вычислено, %: С 59.98; Н 3.84; N 13.32.

Пентил 3-азидо-4,6-бис(4-метилфенил)тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2i). Выход 884 мг (94%), желтые кристаллы, т. пл. 108–110 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1711 (C=O), 2125 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.78 (3H, т, *J* = 7.0, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 1.00–1.20 (4H, м, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 1.50–1.70 (2H, м, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂O); 2.35 (3H, с, 4-C₆H₄CH₃); 2.51 (3H, с, 6-C₆H₄CH₃); 4.11 (2H, т, *J* = 7.2, OCH₂); 7.22 (2H, д, *J* = 8.0, Н-3,5 4-C₆H₄CH₃); 7.34 (2H, д, *J* = 8.0, Н-2,6 4-C₆H₄CH₃); 7.68 (2H, д, *J* = 7.8, Н-3,5 6-C₆H₄CH₃); 7.72 (1H, с, Н-5); 7.98 (2H, *J* = 7.8, Н-2,6 6-C₆H₄CH₃). Найдено, %: С 69.04; Н 5.48; N 11.79. C₂₇H₂₆N₄O₂S. Вычислено, %: С 68.91; Н 5.57; N 11.91.

Фенил 3-азидо-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2j). Выход 753 мг (84%), оранжевые кристаллы, т. пл. 184–185 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1709 (C=O), 2122 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.22 (2H, д, *J* = 8.3, Н-2,6 OPh); 7.41–7.67 (11H, м, Н Ar); 7.72 (1H, с, Н-5); 8.16 (2H, *J* = 8.1, Н-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 119.9; 121.1; 121.7 (2C); 123.8; 126.4; 127.6 (2C); 128.0 (2C); 128.4; 129.0 (2C); 129.1; 129.2 (2C); 129.6 (2C); 130.2; 137.6; 137.9; 148.9; 150.2; 158.0; 160.1; 161.0. Найдено, %: С 69.53; Н 3.59; N 12.60. C₂₆H₁₆N₄O₂S. Вычислено, %: С 69.62; Н 3.60; N 12.49.

Фенил 3-азидо-4-(4-метилфенил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2k). Выход 785 мг (85%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 124–125 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1715 (C=O), 2123 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.26 (3H, с, CH₃); 7.09 (2H, д, *J* = 8.1, Н-2,6 OPh); 7.22–7.60 (10H, м, Н Ar); 7.70 (1H, с, Н-5); 8.13 (2H, д, *J* = 7.9, Н-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C

(CDCl₃), δ, м. д.: 21.6; 121.0; 121.6 (2C); 126.3; 127.5 (2C); 127.9; 128.7 (2C); 129.0 (2C); 129.1 (2C); 130.1; 131.1; 131.9; 134.5; 136.0; 138.8; 140.2; 149.1; 159.2; 160.1; 163.3. Найдено, %: С 70.23; Н 3.71; N 12.20. C₂₇H₁₈N₄O₂S. Вычислено, %: С 70.11; Н 3.82; N 12.11.

4-Метилфенил 3-азидо-4-(4-метоксифенил)-6-фенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2l). Выход 836 мг (85%), светло-желтые кристаллы. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1715 (C=O), 2125 (N₃).

3-Азидо-*N*-метил-*N*,4,6-трифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (2m).⁷ Выход 848 мг (92%), светло-желтые кристаллы. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1636 (C=O), 2110 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.53 (3H, с, NCH₃); 7.20–7.28 (3H, м, Н Ph); 7.29–7.38 (4H, м, Н Ph); 7.40–7.49 (6H, м, Н Ph); 7.59 (1H, с, Н-5); 8.04 (2H, д, *J* = 8.3, *J* = 1.6, Н-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 38.1; 119.4; 122.2; 123.3; 126.9 (2C); 127.3 (2C); 127.7; 127.9 (2C); 128.6; 128.8 (2C); 129.2 (2C); 129.5 (2C); 129.6; 130.1; 137.4; 138.1; 143.1; 147.3; 156.1; 160.5; 162.6. Найдено, %: С 70.37; Н 4.07; N 15.27. C₂₇H₁₉N₃OS. Вычислено, %: С 70.26; Н 4.15; N 15.17.

3-Азидо-*N*,*N*,4,6-тетрафенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (2n).⁷ Выход 931 мг (89%), светло-желтые кристаллы. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1635 (C=O), 2116 (N₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.20–7.64 (18H, м, Н Ph); 7.70 (1H, с, Н-5); 7.99 (2H, д, *J* = 7.1, Н-2,6 6-Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 117.4; 122.1; 124.3; 127.5 (2C); 128.6 (2C); 128.7 (4C); 128.9 (2C); 129.0 (2C); 129.1; 129.4 (2C); 129.6 (4C); 130.2; 132.2; 138.8; 139.5; 142.6 (2C); 149.5; 158.3; 160.7; 162.8. Найдено, %: С 70.23; Н 3.71; N 12.20. C₃₂H₂₁N₃OS. Вычислено, %: С 73.40; Н 4.04; N 13.38.

3-Азидо-2-(1-метил-1*H*-бензимидазол-2-ил)-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин (2o). Выход 797 мг (87%), желтый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2110 (N₃).

3-Азидо-6-(4-бромфенил)-2-(1-метил-1*H*-бензимидазол-2-ил)тиено[2,3-*b*]пиридин (2p). Выход 970 мг (88%), желтый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2115 (N₃).

Получение нафтиридинов 3а–р термолизом 3-азидо-тиено[2,3-*b*]пиридинов 2а–р (общая методика). Суспензию 3 ммоль азидо 2а–р в 15 мл ксилола кипятят до полной конверсии исходного соединения (15–45 мин, контроль ТСХ). Затем реакционную смесь упаривают до 1/3 объема и оставляют на кристаллизацию. Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием, промывают холодным EtOH.

Этил 2-фенил-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3a). Выход 637 мг (57%), желтые кристаллы, т. пл. 202–203 °С (EtOAc). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1645 (C=O), 3317 (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, 90 °С), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 4.32 (2H, к, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 7.15 (1H, т, *J* = 7.9, Н-9); 7.44 (1H, д, *J* = 7.9, Н-8); 7.48 (2H, т, *J* = 7.3, Н-3,5 Ph); 7.51 (1H, т, *J* = 7.3, Н-4 Ph); 7.58 (1H, т, *J* = 7.9, Н-7); 8.14 (1H, с, Н-1); 8.17 (2H, д, *J* = 7.3, Н-2,6 Ph); 8.26 (1H, д, *J* = 7.9, Н-10); 10.03 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, 90 °С), δ, м. д.: 14.9 (CH₃CH₂O); 60.5 (CH₃CH₂O); 92.0 (C-5); 106.2 (C-1); 117.2 (C-10a); 118.4

(C-7); 122.7 (C-9); 123.6 (C-10c); 125.3 (C-10); 127.8 (C-2,6 Ph); 129.0 (C-3,5 Ph); 129.9 (C-4 Ph); 132.5 (C-8); 139.0 (C-1 Ph); 139.5 (C-5a,10b); 140.2 (C-6a); 160.3 (C-2); 161.3 (C-3a); 163.6 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁵N (DMCO-*d*₆, 90 °С), δ, м. д.: –100.2 (N-3); –266.2 (N-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 373 [M+H]⁺ (8), 372 [M]⁺ (30), 371 (15), 327 (10), 326 (32), 300 (36), 299 (31), 298 (100), 297 (20), 254 (10), 252 (10), 239 (17), 226 (10), 148 (10), 43 (36). Найдено, %: С 71.08; Н 4.39; N 7.44. C₂₂H₁₆N₂O₂S. Вычислено, %: С 70.95; Н 4.33; N 7.52.

Этил 2-(4-метилфенил)-8-метокси-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3b). Выход 986 мг (79%), желтые кристаллы, т. пл. 141 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1661 (C=O), 3384 (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, 80 °С), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.32 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 2.36 (3H, с, CH₃); 3.77 (3H, с, OCH₃); 4.27 (2H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂O); 6.65 (1H, д, *J* = 8.0, Н-9); 7.20 (1H, с, Н-7); 7.22 (2H, д, *J* = 7.9, Н-3,5 C₆H₄CH₃); 7.91 (1H, с, Н-1); 8.04 (2H, д, *J* = 7.9, Н-2,6 C₆H₄CH₃); 8.06 (1H, д, *J* = 8.0, Н-10); 10.04 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, 80 °С), δ, м. д.: 14.5; 20.8; 55.2; 59.8; 90.5; 101.2; 104.3; 109.9; 110.1; 122.0; 126.0; 127.0 (2C); 129.0 (2C); 135.7; 138.7; 139.0; 139.2; 141.3; 158.1; 160.3; 162.2; 163.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 417 [M+H]⁺ (19), 416 [M]⁺ (100), 370 (97), 343 (21), 327 (24), 91 (42), 43 (49). Найдено, %: С 69.24; Н 4.24; N 6.81. C₂₄H₂₀N₂O₃S. Вычислено, %: С 69.21; Н 4.84; N 6.73.

Этил 8-метил-2-(4-метоксифенил)-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3c). Выход 1.1 г (87%), желтые кристаллы, т. пл. 168 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1676 (C=O), 3415 (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, 80 °С), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.03, CH₃CH₂O); 2.37 (3H, с, 8-CH₃); 3.85 (3H, с, OCH₃); 4.34 (2H, к, *J* = 7.0, CH₃CH₂O); 7.00 (1H, д, *J* = 8.4, Н-9); 7.05 (2H, д, *J* = 8.6, Н-3,5 C₆H₄OCH₃); 7.45 (1H, с, Н-7); 8.06 (1H, с, Н-1); 8.17 (2H, д, *J* = 8.6, Н-2,6 C₆H₄OCH₃); 8.18 (1H, д, *J* = 8.4, Н-10); 9.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, 80 °С), δ, м. д.: 15.0 (CH₃CH₂O); 21.7 (8-CH₃); 55.9 (OCH₃); 60.5 (CH₃CH₂O); 89.5 (C-5); 105.1 (C-1); 114.7 (C-3,5 C₆H₄OCH₃); 115.5 (C-10c); 118.4 (C-7); 122.9 (C-10a); 124.0 (C-9); 125.2 (C-10); 129.2 (C-2,6 C₆H₄OCH₃); 131.7 (C-1 C₆H₄OCH₃); 139.5 (C-5a); 139.7 (C-6a); 140.2 (C-10b); 142.9 (C-8); 160.1 (C-2); 161.3 (C-3a); 161.4 (C-4 C₆H₄OCH₃); 163.7 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 418 [M+2]⁺ (11), 417 [M+H]⁺ (27), 416 [M]⁺ (68), 371 (100), 370 (28), 344 (38), 343 (20), 342 (36), 132 (16), 91 (22), 64 (30), 60 (34), 57 (37), 45 (46), 43 (73). Найдено, %: С 69.57; Н 4.74; N 6.61. C₂₄H₂₀N₂O₃S. Вычислено, %: 69.21; Н 4.84; N 6.73.

Этил 2-(4-бромфенил)-8-метокси-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3d). Выход 1.07 г (74%), желтые кристаллы, т. пл. 173 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1665 (C=O), 3443 (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, 80 °С), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 3.81 (3H, с, OCH₃); 4.29 (2H, к, *J* = 7.3, CH₃CH₂O); 6.23 (1H, д, *J* = 8.1, Н-6); 7.37 (1H, с, Н-7); 7.64 (2H, д, *J* = 8.0, Н-3,5 C₆H₄Br); 8.15 (2H, д, *J* = 8.0, Н-2,6 C₆H₄Br); 8.17 (1H, с, Н-1); 8.25 (1H, д, *J* = 8.1, Н-10); 10.35 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C

(ДМСО- d_6 , 80 °C), δ , м. д.: 13.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$); 54.6 (OCH_3); 56.5 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 91.0 (C-5); 104.0 (C-7); 106.2 (C-9); 122.7 (C-1); 125.6 (C-10a); 127.7 (C-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 128.3 (C-10a); 130.3 (C-10b); 130.5 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 132.7 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 132.8 (C-10); 137.7 (C-5a); 139.4 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 141.7 (C-6a); 158.2 (C-2); 160.5 (C-8); 160.6 (C-3a); 163.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 483 $[\text{M}]^+$ (16), 482 $[\text{M}]^+$ (98), 481 $[\text{M}]^+$ (15), 480 (100) $[\text{M}]^+$, 437 (46), 434 (45), 410 (20), 408 (19), 43 (28). Найдено, %: C 57.22; H 3.41; N 5.97. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 57.39; H 3.56; N 5.82.

Этил 8-метокси-2-фенил-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3e). Выход 1.05 г (87%), желтые кристаллы, т. пл. 191–193 °C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1676 (C=O), 3415 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 100 °C), δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (3H, т, $J = 6.9$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3.83 (3H, с, OCH_3); 4.34 (2H, к, $J = 6.9$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 6.71 (1H, д, $J = 8.6$, $J = 2.2$, H-9); 7.18 (1H, д, $J = 2.2$, H-7); 7.46 (1H, д, $J = 7.4$, $J = 2.5$, H-4 Ph); 7.48 (2H, д, $J = 7.9$, $J = 7.4$, H-3,5 Ph); 7.96 (1H, с, H-1); 8.08 (1H, д, $J = 8.6$, H-10); 8.13 (2H, д, $J = 7.9$, H-2,6 Ph); 9.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 100 °C), δ , м. д.: 14.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$); 56.0 (OCH_3); 60.4 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 91.9 (C-5); 102.1 (C-7); 105.3 (C-1); 110.6 (C-10a); 110.9 (C-9); 122.9 (C-10с); 126.3 (C-10); 127.7 (H-2,6 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 129.8 (C-4 Ph); 139.3 (C-1 Ph); 139.5 (C-10b); 139.7 (C-5a); 142.0 (C-6a); 160.2 (C-2); 161.2 (C-3a); 163.2 (C-8); 163.6 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (ДМСО- d_6 , 100 °C), δ , м. д.: -113.2 (N-3); -204.5 (N-6). Найдено, m/z : 403.1116 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, m/z : 403.1111. Найдено, %: C 68.73; H 4.44; N 6.05. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 68.64; H 4.51; N 6.96.

Этил 8,9-диметокси-2-(4-метилфенил)-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3fA). Препаративное разделение изомеров 3fA и 3fB проведено описанным выше методом флеш-хроматографии. Выход 687 мг (53%), желтый порошок, т. пл. 191–193 °C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1676 (C=O), 3415 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.36 (3H, т, $J = 7.3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2.41 (3H, с, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 3.81 (3H, с, 8- CH_3O); 3.97 (3H, с, 9- CH_3O); 4.28 (2H, к, $J = 7.3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 6.31 (1H, с, H-7); 7.02 (1H, с, H-10); 7.25 (2H, д, $J = 8.1$, H-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.30 (1H, с, H-1); 7.89 (2H, д, $J = 8.1$, H-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 8.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$); 21.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 55.9 (8- CH_3O); 56.3 (9- CH_3O); 60.3 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 92.6 (C-5); 99.2 (C-7); 103.9 (C-1); 105.1 (C-10); 109.2 (C-10a); 122.2 (C-10с); 127.3 (C-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 129.4 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 134.3 (C-10b); 136.6 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 138.4 (C-6a); 139.4 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 140.3 (C-5a); 145.2 (C-9); 152.8 (C-8); 160.2 (C-2); 160.5 (C-3a); 165.2 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3), δ , м. д.: -100.6 (N-3); -268.6 (N-6). Найдено, %: C 67.34; H 5.11; N 6.19. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 67.25; H 4.97; N 6.27.

Этил 7,8-диметокси-2-(4-метилфенил)-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3fB). Выход 156 мг (12%), желтые иглы, т. пл. 191–193 °C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1676 (C=O), 3415 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.41 (3H, т, $J = 7.1$,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2.42 (3H, с, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 3.91 (3H, с, 8- CH_3O); 3.98 (3H, с, 7- CH_3O); 4.35 (2H, к, $J = 7.1$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 6.54 (1H, д, $J = 8.9$, H-9); 7.23 (2H, д, $J = 8.2$, H-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.37 (1H, д, $J = 8.9$, H-10); 7.42 (1H, с, H-1); 7.87 (2H, д, $J = 8.2$, H-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 9.37 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$); 21.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 55.9 (8- CH_3O); 60.4 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 60.6 (7- CH_3O); 92.7 (C-5); 104.6 (C-1); 106.3 (C-9); 111.5 (C-10a); 119.4 (C-10); 122.4 (C-10с); 127.3 (C-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 129.4 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 133.7 (C-10b); 135.1 (C-7); 136.5 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 136.6 (C-5a); 138.5 (C-6a); 139.4 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 154.1 (C-8); 160.4 (C-2); 161.8 (C-3a); 164.7 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3 , 25 °C), δ , м. д.: -93.5 (N-3). Найдено, %: C 67.18; H 5.07; N 6.34. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 67.25; H 4.97; N 6.27.

Этил 8-метил-2-фенил-6*H*-фууро[3,2-с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3g). Выход 711 мг (63%), желтые кристаллы, т. пл. 231–232 °C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1633 (C=O), 3308 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.27 (3H, т, $J = 7.2$, $\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 2.30 (3H, с, 8- CH_3); 4.21 (2H, к, $J = 7.2$, $\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 6.37 (1H, с, H-7); 7.15 (1H, с, H-1); 7.40–7.44 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.02 (2H, д, $J = 8.3$, H-2,6 Ph); 10.75 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 14.5 (8- CH_3); 15.0 ($\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 60.0 ($\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 89.3 (C-5); 99.2 (C-1); 101.3 (C-7); 123.1 (C-9с); 127.4 (C-2,6 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 129.2 (C-4 Ph); 131.7 (C-9a); 132.4 (C-6a); 136.7 (C-9b); 138.9 (C-1 Ph); 140.8 (C-5a); 158.5 (C-8); 159.8 (C-2); 160.7 (C-3a); 163.3 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (15), 376 $[\text{M}]^+$ (71), 332 (14), 331 (15), 330 (100), 304 (15), 303 (53), 302 (81), 301 (11), 261 (7), 259 (7), 258 (10), 242 (5), 216 (6), 165 (19), 164 (19), 152 (13), 151 (34), 140 (7), 106 (21), 105 (24), 102 (10), 92 (20), 91 (59), 77 (13), 76 (39), 51 (16), 44 (13), 43 (33). Найдено, %: C 67.05; H 4.36; N 7.39. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 67.00; H 4.28; N 7.44.

Этил 2-(4-метилфенил)-6*H*-дигтиено[2,3,4-*i,j*:3',2'-с]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3h). Выход 423 мг (36%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 232–234 °C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1644 (C=O), 3316 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 100 °C), δ , м. д. (J , Гц): 1.33 (3H, т, $J = 7.4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2.35 (3H, с, CH_3); 4.31 (2H, к, $J = 7.4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 7.24 (2H, д, $J = 7.8$, H-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.33 (1H, д, $J = 5.3$, H-7); 7.36 (1H, с, H-1); 7.80 (1H, д, $J = 5.3$, H-8); 7.95 (2H, д, $J = 7.8$, H-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 10.75 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 100 °C), δ , м. д.: 14.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$); 21.1 (CH_3); 60.3 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 91.0 (C-5); 103.5 (C-1); 113.6 (C-6a); 119.4 (C-7); 123.0 (C-9с); 127.5 (C-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 129.6 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 131.5 (C-8); 136.3 (C-9b); 137.8 (C-5a); 139.7 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 140.8 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 144.6 (C-9a); 160.5 (C-2); 161.1 (C-3a); 163.5 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 394 $[\text{M}+2]^+$ (13), 393 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (26), 392 $[\text{M}]^+$ (100), 347 (18), 346 (72), 320 (13), 319 (33), 318 (58), 303 (17), 274 (12), 29 (43), 27 (14). Найдено, %: C 64.23; H 4.17; N 7.08. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 64.26; H 4.11; N 7.14.

Пентил 8-метил-2-(4-метилфенил)-6*H*-бензо[с]тиено[2,3,4-*i,j*]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3i). Выход 782 мг (59%), желтый порошок, т. пл. 164–

165 С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1676 (C=O), 3415 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 80 °С), δ , м. д. (J , Гц): 0.91 (3H, т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.32–1.38 (4H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.71–1.77 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 2.28 (3H, с, 8- CH_3); 2.36 (3H, с, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 4.22 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.86 (1H, д, $J = 8.1$, H-9); 7.24 (1H, с, H-7); 7.25 (2H, д, $J = 7.9$, H-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.90 (1H, с, H-1); 7.96 (1H, д, $J = 8.1$, H-10); 8.01 (2H, д, $J = 7.9$, H-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 9.66 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 80 °С), δ , м. д.: 14.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 21.3 (8- CH_3); 21.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 22.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 28.1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 28.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 64.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 91.6 (C-5); 105.1 (C-1); 114.8 (C-8); 118.0 (C-7); 123.0 (C-10c); 123.8 (C-9); 124.8 (C-10); 127.5 (2C, C-2,4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 129.5 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 136.1 (C-10a); 139.1 (C-5a); 139.5 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 139.6 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 139.8 (C-6a); 142.3 (C-10b); 160.1 (C-2); 161.2 (C-3a); 163.6 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 444 [$\text{M}+2$] $^+$ (19), 443 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (34), 442 [M] $^+$ (100), 355 (15), 354 (44), 328 (14), 327 (24), 326 (25), 28 (10). Найдено, %: С 73.33; Н 5.88; N 6.38. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 73.27; Н 5.92; N 6.33.

Фенил 2-фенил-6H-бензо[с]тиено[2,3,4- i,j]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3j). Выход 758 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 214–216 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1665 (C=O), 3375 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.17 (1H, т, $J = 7.1$, H-9); 7.23–7.38 (3H, м, H Ar); 7.40–7.58 (6H, м, H Ar); 7.73 (1H, д, $J = 8.3$, H-7); 8.24 (2H, д, $J = 6.7$, H-2,6 2-Ph); 8.29 (1H, с, H-1); 8.57 (1H, д, $J = 7.9$, H-10); 10.63 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 106.4 (C-1); 112.0 (C-5); 117.2 (C-10a); 118.7 (C-7); 122.7 (C-2,6 OPh); 123.0 (C-9); 123.4 (C-10c); 125.5 (C-10); 126.2 (C-4 OPh); 127.9 (C-2,6 Ph); 129.2 (C-3,5 Ph); 129.8 (C-3,5 OPh); 130.3 (C-4 Ph); 132.7 (C-8); 138.7 (C-1 Ph); 139.7 (C-5a); 140.1 (C-6a); 140.9 (C-10b); 150.9 (C-1 OPh); 160.4 (C-2); 161.5 (C-3a); 161.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 421 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (13), 420 [M] $^+$ (48), 217 (100), 328 (25), 327 (100), 301 (11), 299 (53), 298 (16), 265 (10), 255 (10), 229 (10), 228 (13), 218 (10), 140 (13), 107 (14), 94 (57), 80 (15), 58 (19), 52 (10), 43 (33), 42 (14), 40 (17). Найдено, %: С 72.34; Н 3.79; N 6.59. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 72.27; Н 3.84; N 6.66.

Фенил 8-метил-2-фенил-6H-бензо[с]тиено[2,3,4- i,j]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3к). Выход 885 мг (68%), желтые кристаллы, т. пл. 308–310 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1661 (C=O), 3371 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.24 (3H, с, CH_3); 6.92 (1H, д, $J = 8.3$, H-9); 7.26 (2H, д, $J = 8.9$, H-2,6 OPh); 7.29 (1H, т, $J = 8.0$, H-4 OPh); 7.37 (2H, д, $J = 8.9$, $J = 8.0$, H-3,5 OPh); 7.40 (1H, с, H-7); 7.48 (2H, д, $J = 8.5$, $J = 8.0$, H-3,5 2-Ph); 7.53 (1H, т, $J = 8.0$, H-4 2-Ph); 8.08 (1H, с, H-1); 8.10 (1H, д, $J = 8.3$, H-10); 8.18 (2H, д, $J = 8.5$, H-2,6 2-Ph); 10.33 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 21.8 (CH_3); 90.2 (C-5); 105.9 (C-1); 114.8 (C-10a); 118.5 (C-7); 120.5 (C-2,6 OPh); 123.1 (C-10c); 124.2 (C-9); 125.1 (C-10); 126.1 (C-4 OPh); 127.8 (C-2,6 2-Ph); 129.1 (C-3,5 2-Ph); 129.8 (C-3,5 OPh); 130.2 (C-4 2-Ph); 138.8 (C-1 2-Ph); 139.5 (C-5a); 139.9

(C-6a); 140.9 (C-10b); 142.8 (C-8); 150.9 (C-1 OPh); 160.1 (C-2); 161.4 (C-3a); 161.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 435 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (18), 434 [M] $^+$ (57), 341 (100), 340 (45), 319 (28), 56 (34). Найдено, %: С 74.68; Н 4.24; N 6.49. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 74.63; Н 4.18; N 6.45.

4-Метилфенил 8-метокси-2-фенил-6H-бензо[с]тиено[2,3,4- i,j]-2,7-нафтиридин-5-карбоксилат (3l). Выход 933 мг (67%), желтые кристаллы, т. пл. 310–312 °С (EtOAc). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1661 (C=O), 3371 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.31 (3H, с, CH_3); 3.76 (3H, с, OCH $_3$); 6.77 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 7.16 (2H, д, $J = 8.3$, H-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.23 (2H, д, $J = 8.3$, H-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.35 (1H, с, H-7); 7.48 (2H, т, $J = 8.1$, H-3,5 2-Ph); 7.51 (1H, т, $J = 8.1$, H-4 2-Ph); 8.12 (1H, с, H-1); 8.20 (1H, д, $J = 8.0$, H-10); 8.22 (2H, д, $J = 8.1$, H-2,6 2-Ph); 10.43 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 20.9 (CH_3); 55.8 (OCH $_3$); 92.0 (C-5); 102.0 (C-7); 105.5 (C-1); 110.6 (C-10a); 111.3 (C-9); 122.3 (C-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 122.7 (C-10c); 126.8 (C-10); 127.8 (C-2,6 2-Ph); 129.1 (C-3,5 2-Ph); 130.1 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 135.2 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 138.7 (C-1 2-Ph); 139.3 (C-4 2-Ph); 139.7 (C-10b); 140.9 (C-5a); 141.9 (C-6a); 148.7 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 160.2 (C-2); 161.4 (C-3a); 161.8 (C=O); 162.8 (C-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 465 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (21), 464 [M] $^+$ (97), 358 (12), 357 (100), 329 (44), 43 (66). Найдено, %: С 72.54; Н 4.17; N 5.91. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 72.39; Н 4.34; N 6.02.

N-Метил-N,2-дифенил-6H-бензо[с]тиено[2,3,4- i,j]-2,7-нафтиридин-5-карбоксамид (3m). Выход 922 мг (71%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 283–285 °С (ДМСО). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1624 (C=O), 3296 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.44 (3H, с, NCH $_3$); 7.05 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.06 (1H, т, $J = 8.0$, H-9); 7.35–7.53 (9H, м, H Ph, H-8); 7.66 (1H, с, H-1); 7.90 (1H, д, $J = 8.0$, H-10); 7.96 (2H, д, $J = 8.3$, H-2,6 2-Ph); 10.48 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 38.5 (NCH $_3$); 94.0 (C-5); 105.3 (C-1); 117.1 (C-7); 117.4 (C-10a); 121.1 (C-9); 122.4 (C-10); 124.2 (C-10c); 127.4 (C-2,6 2-Ph); 128.7; (C-2,6 NPh); 129.0 (C-4 NPh); 129.3 (C-4 2-Ph); 129.4 (C-3,5 2-Ph); 130.0 (C-3,5 NPh); 132.0 (C-8); 138.8 (C-10b); 139.7 (C-1 2-Ph); 139.8 (C-6a); 141.1 (C-5a); 142.8 (C-1 NPh); 160.4 (C-2); 162.4 (C-3a); 166.1 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3), δ , м. д.: –266.2 (N-6); –263.5 (CON); –102.7 (N-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 434 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (11), 433 [M] $^+$ (72), 327 (100), 326 (40), 300 (16), 299 (44), 298 (14), 227 (107), 108 (21), 107 (47), 106 (76), 43 (13). Найдено, %: С 74.75; Н 4.47; N 9.63. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено, %: С 74.80; Н 4.42; N 9.69.

N,N,2-Трифенил-6H-бензо[с]тиено[2,3,4- i,j]-2,7-нафтиридин-5-карбоксамид (3n). Выход 743 мг (50%), оранжевые кристаллы, т. пл. 235–237 °С (ДМСО). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1623 (C=O), 3308 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.91 (1H, д, $J = 7.6$, H-7); 7.03 (1H, т, $J = 7.6$, H-9); 7.32 (1H, т, $J = 7.6$, H-8); 7.36–7.51 (13H, м, H Ph); 7.62 (1H, с, H-1); 7.82 (1H, д, $J = 7.6$, H-10); 7.98 (2H, д, $J = 7.4$, H-2,6 2-Ph); 10.46 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 94.5 (C-5); 105.3 (C-1); 117.1 (C-7); 117.4 (C-10a); 121.9 (C-9); 122.1 (C-10c); 124.1 (C-10); 127.4 (C-2,6 2-Ph); 127.5 (C-4

NPh); 128.6 (C-3,5 2-Ph); 128.7 (2C-2,6 NPh); 129.4 (C-4 6-Ph); 129.5 (2C-3,5 NPh); 132.0 (C-8); 138.7 (C-10b); 139.4 (C-1 6-Ph); 139.5 (C-6a); 142.4 (C-5a); 142.5 (2C-1 NPh); 160.5 (C-2); 162.8 (C-3a); 166.4 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3), δ , м. д.: -263.7 (N-6); -240.5 (CON); -102.9 (N-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 495 $[\text{M}]^+$ (15), 327 (19), 170 (29), 169 (100), 168 (60), 167 (32), 66 (29), 65 (19), 51 (13), 44 (14). Найдено, %: C 77.48; H 4.22; N 8.55. $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено, %: C 77.55; H 4.27; N 8.48.

5-(1-Метил-1H-бензимидазол-2-ил)-2-фенил-6H-бензо[с]тиено[2,3,4-*ij*]-2,7-нафтиридин (3o). Выход 645 мг (50%), оранжевые кристаллы, т. пл. 310–312 °С (ДМСО). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=O), 3657 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 120 °С), δ , м. д. (J , Гц): 4.04 (3H, с, NCH_3); 7.12 (1H, д, $J = 8.0, J = 7.8$, H-9); 7.26 (1H, д, $J = 8.1, J = 7.6$, H-5 бензимидазол); 7.34 (1H, д, $J = 7.7$, H-7); 7.42 (2H, т, $J = 7.3$, H-3,5 2-Ph), 7.50 (1H, д, $J = 7.8, J = 7.7$, H-8); 7.52 (1H, д, $J = 8.3$, H-7 бензимидазол); 7.54 (1H, д, $J = 8.3, J = 7.6$, H-6 бензимидазол); 7.57 (1H, т, $J = 7.3$, H-4 2-Ph); 7.70 (1H, д, $J = 8.1$, H-4 бензимидазол); 8.14 (1H, с, H-1); 8.22 (2H, д, $J = 7.3$, H-2,6 2-Ph); 8.25 (1H, д, $J = 8.0$, H-10); 10.76 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 120 °С), δ , м. д.: 31.3 (NCH_3); 106.6 (C-1); 106.7 (C-5); 110.1 (C-7 бензимидазол); 117.5 (C-10c); 118.4 (C-4 бензимидазол); 121.7 (C-9); 122.1 (C-6 бензимидазол); 122.3 (C-7); 122.5 (C-5 бензимидазол); 125.6 (C-10); 127.5 (C-2,6 2-Ph); 129.1 (C-3,5 2-Ph); 132.8 (C-10a); 136.2 (C-7a бензимидазол); 139.3 (C-10b); 140.2 (C-8); 140.7 (C-3a бензимидазол); 141.3 (C-1 2-Ph); 141.4 (C-5a); 141.6 (C-6a); 143.6 (C-4 2-Ph); 149.9 (C-2 бензимидазол); 159.3 (C-3a); 159.7 (C-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 432 $[\text{M}+2]^+$ (14), 431 $[\text{M}+1]^+$ (45), 430 $[\text{M}]^+$ (100), 415 (32), 215 (12). Найдено, %: C 75.37; H 4.26; N 12.94. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 75.32; H 4.21; N 13.01.

2-(4-Бромфенил)-8-метил-5-(1-метил-1H-бензимидазол-2-ил)-6H-бензо[с]тиено[2,3,4-*ij*]-2,7-нафтиридин (3p). Выход 989 мг (63%), ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 338–340 °С (ДМСО). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1613 (C=O), 3665 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{-CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), δ , м. д. (J , Гц): 2.53 (3H, с, 8- CH_3); 4.18 (3H, с, NCH_3); 7.13 (1H, с, H-7); 7.32 (1H, д, $J = 8.4$, H-9); 7.73 (2H, д, $J = 7.8$, H-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 7.78–7.81 (4H, м, H бензимидазол); 7.92 (2H, д, $J = 7.8$, H-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 8.04 (1H, с, H-1); 8.15 (1H, д, $J = 8.4$, H-10); 10.06 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{-CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), δ , м. д.: 21.2 (8- CH_3); 32.2 (NCH_3); 81.4 (C-5); 111.9 (C-7 бензимидазол); 112.3 (C-10a); 113.8 (C-4 бензимидазол); 117.7 (C-7); 125.7 (C-10); 126.0 (C-10c); 126.8 (C-9); 127.1 (C-2,6 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 127.9 (C-5 бензимидазол); 128.5 (C-6 бензимидазол); 130.2 (C-3,5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 130.3 (C-7a бензимидазол); 130.8 (C-1 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 132.6 (C-3a бензимидазол); 133.5 (C-4 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 136.8 (C-5a); 141.3 (C-6a); 141.5 (C-2 бензимидазол); 146.9 (C-10b); 150.5 (C-8); 151.7 (C-3a); 156.0 (C-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 445 (31), 444 (100), 222 (29), 77 (11). Найдено, %: C 64.18; H 3.82; N 10.64. $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 64.25; H 3.66; N 10.70.

Файл сопроводительных материалов, содержащий данные расчета прогнозного спектра таргетной биологической активности синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение FZEEZ-2020-0004) и Российский фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-00184/18).

Список литературы

1. Kaigorodova, E. A.; Vasilin, V. K.; Lipunov, M. M.; Zavodnik, V. E.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, *40*, 1600. [Химия гетероцикл. соединений **2004**, 1853.]
2. Vasilin, V. K.; Kaigorodova, E. A.; Firgang, S. I.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, *40*, 377. [Химия гетероцикл. соединений **2004**, 462.]
3. Kanishcheva, E. A.; Vasilin, V. K.; Kasimova, D. R.; Stroganova, T. A.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *48*, 1883. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 2005.]
4. Kanishcheva, E. A.; Vasilin, V. K.; Stroganova, T. A.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 1387. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 1488.]
5. Pokhodylo, N. T.; Matiychuk, V. S.; Obushak, N. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 881. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 1100.]
6. Vasilin, V. K.; Kanishcheva, E. A.; Stroganova, T. A.; Krapivin, G. D. *Synlett* **2015**, 755.
7. Kanishcheva, E. A.; Bedareva, V. O.; Vasilin, V. K.; Stroganova, T. A.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 882. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 882.]
8. Elgeneie, G. E.; Attia, A. M. E.; Fathy, N. M. *J. Chem. Res., Synop.* **1996**, 112.
9. (a) Ershov, O. V.; Shishlikova, M. A.; Ievlev, M. Yu.; Belikov, M. Yu.; Maksimova, V. N. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130465. (b) Kalugin, V. E.; Shestopalov, A. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, *67*, 1492. [Иzv. AN, Ser. хим. **2018**, 1492.] (c) Kalugin, V. E.; Shestopalov, A. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2019**, *68*, 357. [Иzv. AN, Ser. хим. **2019**, 357.]
10. Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
11. Brouwer, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213.
12. Поройков, В. В.; Филимонов, Д. А.; Лагунин, А. А.; Глориозова, Т. А. В кн. *Современные аспекты химии гетероциклов*; Карцев, В. Г., Ред.; МБФНП: Москва, 2010, с. 142.
13. (a) Vassiliev, P. M.; Spasov, A. A.; Kosolapov, V. A.; Kucheryavenko, A. F.; Gurova, N. A.; Anisimova, V. A. In *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*; Leszczynski, J., Ed.; Vol. 17. *Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine*; Gorb, L., Kuz'min, V., Muratov, E., Eds.; Springer: Dordrecht, 2014, p. 369.
14. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011618547*; ИТ "Микрокосм"; Васильев, П. М., Кочетков, А. Н. (Россия). № 201616643; заявл. 02.09.2011; зарег. 31.10.2011; опублик. 20.03.2012; *Официальный бюллетень "Программы для ЭВМ. БД. ТИМС"* **2012**, 1(78), 209.
15. Vandael, D.; Gounko, N. V. *Transl. Psychiatry* **2019**, *9*, 272.