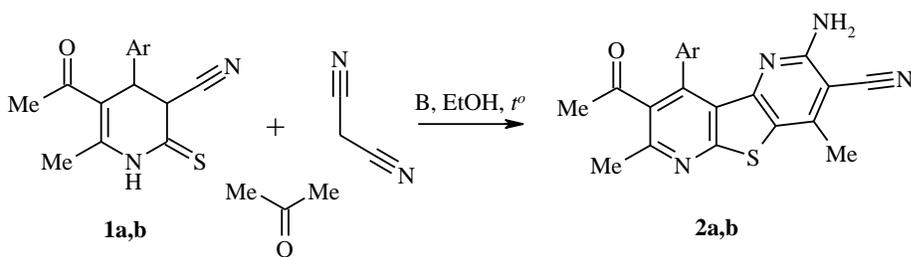


НОВЫЙ КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[2',3' : 4,5]ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНА

Ключевые слова: ацетон, дипиридотоиофены, малононитрил, 1,2,3,4-тетрагидропиридин-2(1H)-тионы, мультикомпонентный синтез.

Ранее нами было показано, что тройная циклоконденсация частично гидрированных 3-цианопиридин-2-тиолатов с ацетоном и малононитрилом приводит к образованию производных пиридо[2',3' : 4,5]тиено[2,3-*b*]пиридина [1–5]. Установлено, что механизм этой необычной реакции включает окисление исходных тиолатов кислородом воздуха с образованием бис(2-пиридил)дисульфидов, последующее нуклеофильное расщепление связи S–S анионом изопропилиденмалононитрила и дальнейшую каскадную гетероциклизацию [6]. Как правило, в ходе реакции частично гидрированная пиридиновая система остается неизменной, хотя в ряде случаев зафиксировано образование продуктов окисления [4, 5]. В продолжение наших исследований, мы решили изучить поведение доступных [7–11] 4-арил-5-ацетил-6-метил-3-циано-3,4-дигидропиридин-2(1H)-тионов **1a,b** в условиях циклоконденсации с ацетоном и малононитрилом.



B = N-метилморфолин; **a** Ar = 2-ClC₆H₄; **b** Ar = 4-O₂NC₆H₄

Обнаружено, что в ходе этой реакции также образуются производные дипиридотоиофена, но, в отличие от других производных тетрагидропиридина [1–3], в данном случае циклоконденсация сопровождается ароматизацией тетрагидропиридинового цикла. Строение дипиридотоиофенов **2a,b** подтверждено данными спектральных исследований. Следует также отметить, что полученные соединения обладают ярко выраженной сине-зеленой УФ фотолюминисценцией.

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе Varian Gemini 200 (200 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – на приборе ИКС-29 (вазе-линовое масло).

Дипиридотоиофены 2a,b. К смеси 8 ммоль соответствующего тиолактама **1a,b**, 0.8 г (12 ммоль) малононитрила и 5.9 мл (80 ммоль) ацетона в 30 мл EtOH добавляют 1 мл (9 ммоль) N-метилморфолина, кипятят 15 ч при перемешивании, оставляют на 72 ч при ~20 °С, кристаллический продукт отделяют и перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

2-Амино-8-ацетил-4,7-диметил-9-(2-хлорфенил)пиридо[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрил (2a). Желтые кристаллы, выход 36%, т. пл. 340–342 °С (разл., из ДМФА). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1695 (C=O), 2213 (C≡N), 3345, 3450 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.56–7.19 (4H, м, Ar); 5.94 (2H, уш. с, NH₂); 2.62 и 2.61 (по 3H, оба с, 4-CH₃ и 7-CH₃); 2.14 (3H, с, C(O)CH₃). Найдено, %: С 61.60; Н 3.74; N 13.87. C₂₁H₁₅ClN₄OS. Вычислено, %: С 61.99; Н 3.72; N 13.77.

2-Амино-8-ацетил-4,7-диметил-9-(4-нитрофенил)пиридо[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрил (2b). Желтые кристаллы, выход 20%, т. пл. 310–313 °С (разл., из AcOH–ДМФА, 4 : 1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1698 (C=O), 2218 (C≡N), 3360, 3460 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 8.26 (2H, д, ³J = 8.6, H-3,5 Ar); 7.48 (2H, д, ³J = 8.6, H-2,6 Ar); 6.28 (2H, уш. с, NH₂); 2.59 и 2.57 (по 3H, оба с, 4- и 7-CH₃); 2.09 (3H, с, C(O)CH₃). Найдено, %: С 60.04; Н 3.63; N 16.83. C₂₁H₁₅N₅O₃S. Вычислено, %: С 60.42; Н 3.62; N 16.78.

1. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, А. Н. Чернега, *Изв. АН, Сер. хим.*, 339 (2002).
2. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 918 (2003).
3. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, in: *Abstracts of International Conference "Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles CNCH-2003"*, Kharkov, Ukraine, p. 48.
4. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, 267 (2003).
5. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия*, **46**, вып. 5, 304 (2005).
6. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, 30 (2004).
7. А. А. Краузе, Ю. Е. Пелчер, З. А. Калме, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1694 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 1400 (1984)].
8. Ю. А. Шаранин, Л. А. Родиновская, В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, В. Ю. Мортиков, А. М. Шестопапов, *ЖОрХ*, **21**, 683 (1985).
9. А. А. Краузе, Р. О. Витолия, М. Р. Романова, Г. Я. Дубур, *Хим.-фарм. журн.*, **22**, 955 (1988).
10. F. A. Attaby, S. M. Eldin, W. M. Bassyouni, M. A. A. Elneairy, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **119**, 1 (1996).
11. А. Краузе, Г. Дубур, *ХГС*, 794 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 693 (2000)].

В. В. Доценко*, **С. Г. Кривоколыско**, **В. П. Литвинов^а**

Лаборатория "Химэкс",
Восточноукраинский национальный университет
им. Владимира Даля, Луганск 91034, Украина
e-mail: ksy@lep.lg.ua
e-mail: Victor_Dotsenko@bigmir.net

Поступило 14.10.2008

^аИнститут органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913, Россия