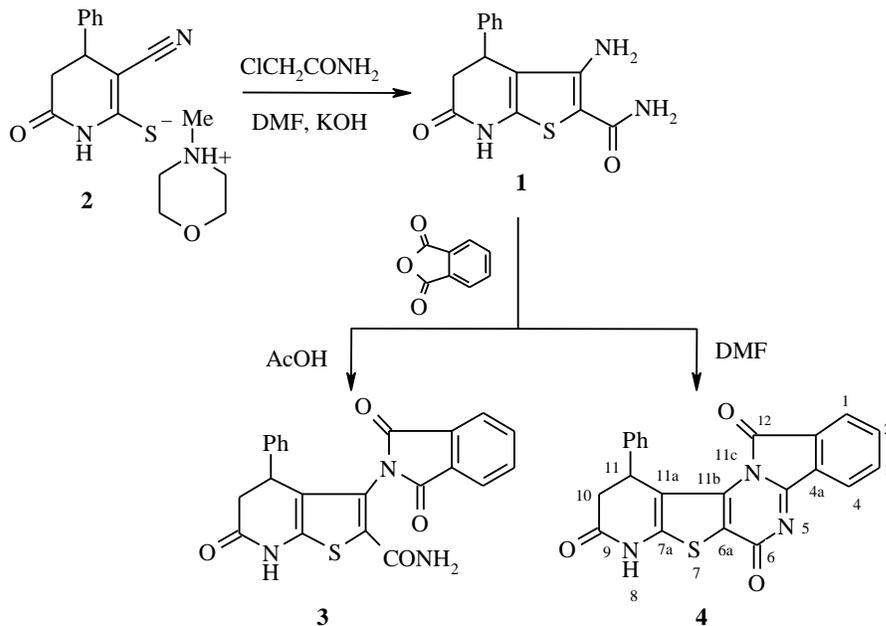


СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ – 7-ТИА-5,8,11-ТРИАЗАИНДЕНО[1,2-*c*]ФЛУОРЕНА

Ключевые слова: 7-тиа-5,8,11с-триазаиндено[1,2-*c*]флуорен, тиено[2,3-*b*]пиридины, фталевый ангидрид, циклоконденсация.

Интерес к химии производных тиено[2,3-*b*]пиридина связан, в первую очередь, с их доступностью, а также с широкими перспективами практического использования соединений этого класса [1]. В продолжение наших исследований в области синтеза конденсированных тиенопиридинов [2] мы решили изучить возможность получения полициклических продуктов в условиях циклоконденсации фталевого ангидрида с тиено-[2,3-*b*]пиридином **1**, легко доступным по реакции Торпа–Циглера из тиолата **2** и α -хлорацетамида [3]. Установлено, что в кипящей АсОН реакция останавливается на стадии образования 3-фталимидопроизводного **3** с выходом 81%, тогда как в кипящем ДМФА конденсация протекает более глубоко и приводит к образованию производного новой гетероциклической системы – 7-тиа-5,8,11с-триазаиндено[1,2-*c*]флуорена **4**. Очевидно, что на ход процесса конденсации оказывают существенное влияние температура и низкая растворимость соединения **3** в АсОН.



Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Varian Gemini 200 (200 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле, элементный анализ проведены на приборе Perkin–Elmer C, H, N-analyzer. Тиолат **2** получен по известному методу [4].

3-Амино-6-оксо-4-фенил-4,5,6,7-тетрагидроотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (1) получен согласно модифицированной процедуре [3]: к раствору 10 г (30 ммоль) тиолата **2** в 30 мл ДМФА добавляют 15.7 мл (30 ммоль) 10% KOH, перемешивают при нагревании до полного растворения и фильтруют в раствор 3.0 г (32 ммоль) α -хлорацетамида в 5 мл ДМФА. Смесь нагревают до кипения, перемешивают 3 ч при $\sim 50^\circ\text{C}$, оставляют на ночь, затем добавляют еще 15.7 мл 10% KOH, кипятят 5 мин, выдерживают 2 сут и разбавляют водой до 200 мл. Выпавший осадок через 7 сут отфильтровывают, промывают H_2O . Выход 80%, т. пл. $258\text{--}260^\circ\text{C}$ (из $\text{EtOH}\text{--AcOH}$, 3 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1677, 1644 ($2\text{C}=\text{O}$), 3165, 3305, 3455, 3483 (NH, 2NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.65 (1H, с, NH); 7.29–7.13 (5H, м, C_6H_5); 6.44 (2H, уш. с, CONH_2); 6.32 (2H, уш. с, NH_2); 4.27 (1H, уш. псевдо-д, H-4); 3.10 (1H, д. д., $^2J = 16.2$, $^3J = 7.6$, H-5); 2.64 (1H, уш. псевдо-д., $^2J = 16.2$, H-5). Найдено, %: C 58.98; H 4.58; N 14.58. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 58.52; H 4.56; N 14.62.

6-Оксо-4-фенил-3-фталимидо-4,5,6,7-тетрагидроотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбокс-амид (3). Смесь 1 г (3.5 ммоль) тиенопиридина **1** и 1.3 г (8.8 ммоль) фталевого ангидрида в 15 мл АсОН кипятят 4 ч при перемешивании, выдерживают 24 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$, осадок отфильтровывают, промывают горячим EtOH , получают 1.18 г (81%) чистого тиенопиридина **3**, бесцветные кристаллы, т. пл. $350\text{--}355^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : широкая полоса поглощения $1724\text{--}1643$ ($4\text{C}=\text{O}$), 3150,

3373 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 10.96 (1H, с, NH); 7.79–7.65 (4H, м, Ar_{фталлимид}); 7.28 (2H, уш. с, CONH₂); 6.97–6.80 (5H, м, C₆H₅); 4.09 (1H, уш. псевдо-д, H-4); 2.85–2.63 (2H, м, H-5). Найдено, %: С 63.66; Н 3.63; N 10.03. С₂₂Н₁₅Н₃О₄S. Вычислено, %: С 63.30; Н 3.62; N 10.07.

6,9,12-Триоксо-11-фенил-8,9,10,11-тетрагидро-6Н,12Н-7-тиа-5,8,11с-триазаиндено-[1,2-с]флуорен (4). Смесь 1 г (3.5 ммоль) тиенопиридина **1** и 1.3 г (8.8 ммоль) фталевого ангидрида в 13 мл ДМФА кипятят 10 ч, выдерживают 24 ч при ~ 20 °С, ярко-желтый продукт отфильтровывают, промывают кипящим EtOH. Выход 0.74 г (53%), т. пл. > 350 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1773, 1696, 1677 (3C=O, C=N), 3450 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 11.25 (1H, с, NH); 7.97–7.77 (4H, м, Ar_{фталлимид}); 7.31–7.21 (5H, м, C₆H₅); 4.66 (1H, уш. псевдо-д, H-4); 3.25–2.63 (2H, м, наложение сигналов H-5). Найдено, %: С 65.41; Н 3.30; N 10.62. С₂₂Н₁₅Н₃О₄S. Вычислено, %: С 66.16; Н 3.28; N 10.52.

Работа выполнена в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве между Восточноукраинским национальным университетом им. Владимира Даля (г. Луганск, Украина) и ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН и проекта РФФИ (№ 05-03-32031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Химия тиенопиридинов и родственных систем*, Наука РАН, Москва, 2006.
2. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 918 (2003).
3. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ХГС*, 117 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 110 (2003)].
4. В. В. Доценко, Дис. канд. хим. наук, Москва, 2004.

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

*Лаборатория "ХимЭкс",
Восточноукраинский национальный
университет им. Владимира Даля,
Луганск 91034, Украина
e-mail: ksg@lep.lg.ua*

Поступило 28.09.2006

^а *Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: vpl@mail.ioc.ac.ru*

ХГС. – 2007. – № 4. – С. 623
