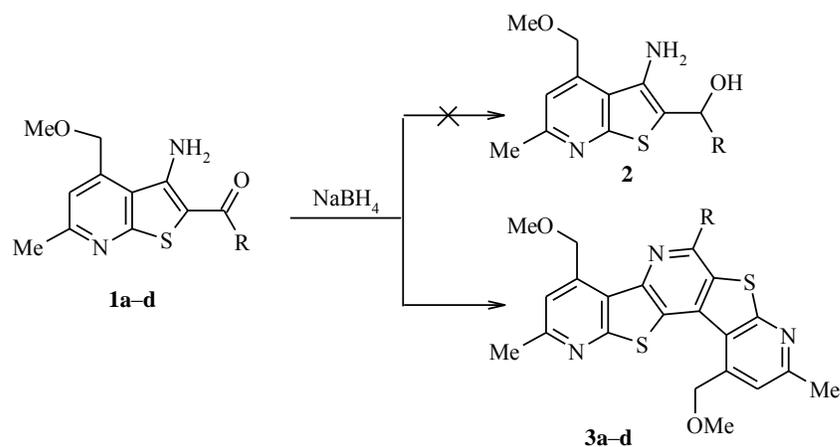


ОБРАЗОВАНИЕ ПИРИДИНОВОГО ЦИКЛА В СИНТЕЗЕ ДИПИРИДО[3',2':4,5]ТИЕНО[3,2-*b*:3,2-*d*]ПИРИДИНОВ

Ключевые слова: 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины, дипиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*:3,2-*d*]-пиридины.

В продолжение наших исследований по изучению реакционной способности замещенных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов [1, 2] найдена новая реакция замыкания пиридинового цикла в ходе образования пентациклической гетероароматической 22π-электронной системы – дипиридоотиенопиридина.

При попытке восстановления карбонильной группы соединений **1a–d** боргидридом натрия в этаноле вместо ожидаемых аминспиртов **2** из реакционной смеси были выделены соответствующие дипиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-*b*:3,2-*d*]пиридины **3a–d**. Механизм протекающих превращений не совсем ясен и этому будут посвящены дальнейшие наши исследования.



1, 3 a R = Ph; **b** R = C₆H₄Br-4; **c** R = C₆H₃Cl₂-2,4; **d** R = Me

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц) в CF₃COOH (соединения **3a–c**) и DMSO-*d*₆ (соединение **3d**).

Синтез (общая методика). Растворяют при нагревании 0.005 ммоль соединения **1** в 20 мл этанола и при перемешивании реакционной смеси небольшими порциями прибавляют 7.5 ммоль NaBH₄. Полученный раствор кипятят в течение 3 ч, охлаждают и нейтрализуют 10% раствором соляной кислоты. Образовавшийся хлопьевидный осадок отделяют, промывают кипящим ДМФА, водой и этанолом. Продукты перекристаллизовывают из этанола.

6,11-Диметил-4,9-ди(метоксиметил)-2-фенилдипиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*:3,2-*d*]пирин (3a). Выход 23%. Т. пл. >350 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.15 (6H, с, CH₃); 4.01 (6H, с, OCH₃); 6.11 (4H, с, OCH₂); 7.80–7.90 (5H, м, H_{Ph}); 8.36 (2H, с, H_{Py}). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 485 [M]⁺ (30), 470 [M – CH₃]⁺ (72), 438 [M – CH₃ – CH₃OH]⁺ (31), 410 [M – CH₃ – CH₃OH – CO]⁺ (63), 369 [M – CH₃ – CH₃OH – CO – C₃H₅]⁺ (16), 205 [M – C₁₇H₁₄NOS]⁺ (100). Найдено, %: C 66.85; H 4.73; N 8.62. C₂₇H₂₃N₃O₂S₂. Вычислено, %: C 66.78; H 4.77; N 8.65.

6,11-Диметил-4,9-ди(метоксиметил)-2-(4-бромфенил)дипиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*:3,2-*d*]пирин (3b). Выход 27%. Т. пл. 316–317 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.97 (6H, с, CH₃); 3.84 (6H, с, OCH₃); 5.97 (4H, с, OCH₂); 7.53 (2H, д, *J* = 8.0, 3,5-H_{Ar}); 7.78 (2H, д, *J* = 8.0, 2,6-H_{Ar}); 8.18 (2H, с, H_{Py}). Масс-спектр* (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 548 [M – CH₃]⁺ (9), 488 [M – CH₃ – CH₃OH – CO]⁺ (6), 44 [CS]⁺ (100). Найдено, %: C 57.50; H 3.90; N 7.41. C₂₇H₂₂BrN₃O₂S₂. Вычислено, %: C 57.45; H 3.93; N 7.44.

6,11-Диметил-4,9-ди(метоксиметил)-2-(2,4-дихлорфенил)дипиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*:3,2-*d*]пирин (3c). Выход 26%. Т. пл. > 350 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.71 (6H, с, CH₃); 3.68 (6H, с, OCH₃); 5.62 (4H, с, OCH₂); 7.64–7.76 (3H, м, H_{Ar}); 7.96 (2H, с, H_{Py}). Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 553 [M]⁺ (28), 538 [M – CH₃]⁺ (100), 506 [M – CH₃ – CH₃OH]⁺ (41), 478 [M – CH₃ – CH₃OH – CO]⁺ (88), 423 [M – CH₃ – CH₃OH – CO – C₄H₇]⁺ (10), 408 [M – CH₃ – CH₃OH –

CO – C₄H₇ – CH₃)⁺ (32). Найдено, %: С 58.57; Н 3.79; N 7.54. C₂₇H₂₁Cl₂N₃O₂S₂. Вычислено, %: С 58.48; Н 3.82; N 7.58.

2,6,11-Триметил-4,9-ди(метоксиметил)дипиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*:3,2-*d*]пиридин (3d). Выход 23%. Т. пл. 305–306 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.71 (6H, с, CH₃); 2.83 (3H, с, CH₃); 3.65 (6H, с, OCH₃); 5.56 (4H, с, OCH₂); 7.61 (2H, с, H_{Py}). Найдено, %: С 62.30; Н 5.01; N 9.88. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂. Вычислено, %: С 62.39; Н 5.00; N 9.92.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. К. Василин, Е. А. Кайгородова, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 565 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 494 (2000)].
2. Ye. A. Kaigorodova, V. K. Vasilin, L. D. Konyushkin, Ye. B. Usova, G. D. Krapivin, *Molecules*, 1085 (2000).

**В. К. Василин, М. М. Липунов, Л. Д. Конюшкин^a,
Е. А. Кайгородова, Г. Д. Крапивин**

*Кубанский государственный
технологический университет,*

*Поступило 30.06.2005
После доработки 28.02.2006*

*Краснодар 350072, Россия
e-mail: organics@kubstu.ru*

^a*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: LeonidK@chemical-block.com*

ХГС. – 2006. – № 10. – С. 1582

* Приведены изотопные пики для ⁷⁹Br.
** Приведены изотопные пики для ³⁵Cl.