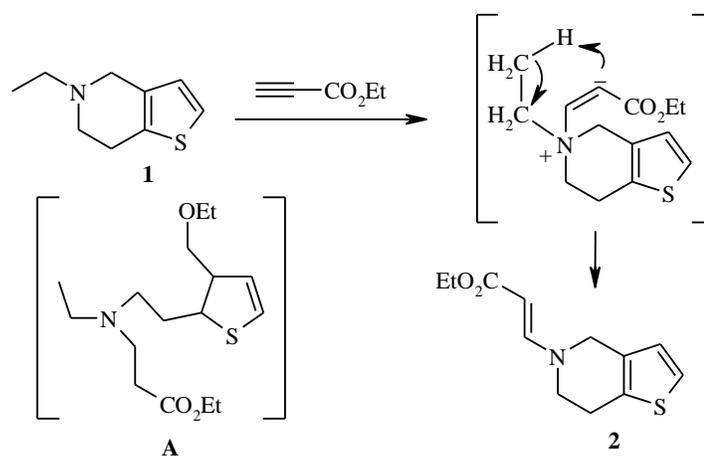


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

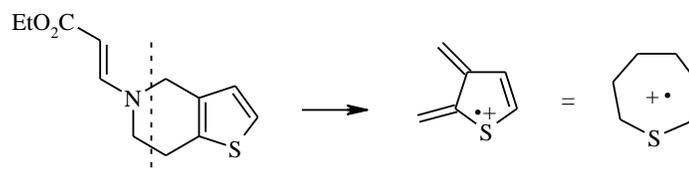
НЕОБЫЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-ЭТИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРО-ТИЕНО[3,2-*c*]ПИРИДИНА С ЭТИЛПРОПИОЛАТОМ

Ключевые слова: тиенопиридин, этилпропионат, реакция Гофмана.

Ранее нами были осуществлены тандемные трансформации тетрагидро-пирроло[3,2-*c*]пиридинов под действием ацетилендикарбонового эфира [1]. Было показано, что на направление этих трансформаций сильно влияют свойства растворителя. В неполярных растворителях образуются 2- и 3-винил-2(3)-диметоксикарбонилвиниламиноэтил(изопропил)пирролы [2], в полярных – смесь этих пирролов с тетрагидропирроло[2,3-*d*]азоцинами [3], а в протонных растворителях – 3-алкокси(гидрокси)алкил-2-димет-оксикарбонилвиниламиноалкилпирролы [4].



Продолжая изучение синтетических границ реакции тандемной трансформации конденсированных тетрагидропиридинов, мы изучили взаимодействие 5-этил-4,5,6,7-тетрагидро-тиено[3,2-*c*]пиридина (1) [5] с этилпропиолатом в этаноле. Реакция протекает легко при 20 °С. Однако, вместо ожидаемого этоксиметилтиофена А с выходом 52% образуется этиловый эфир (*E*)-3-(6,7-дигидро-4Н-тиено[3,2-*c*]пиридин-5-ил)акриловой кислоты (2), что обусловлено, по-видимому, гофмановским расщеплением в первоначально образовавшемся цвиттер-ионе. В спектре ЯМР ¹Н соединения 2 наблюдаются сигналы всех протонов, имеющих в молекуле. Сигналы протонов 4-CH₂ имеют вид АВ-спектра при 4.90 и 4.50 м. д. (²*J* = 15.5 Гц). Протоны N-винильной группы резонируют при 6.45 и 6.03 м. д. КССВ ³*J* = 13.5 Гц указывает на *транс*-конфигурацию енаминного фрагмента. В масс-спектре присутствует малоинтенсивный пик молекулярного иона с *m/z* 237 (6%). Максимальный пик с *m/z* 110 обусловлен ретродиено-вым распадом иона М⁺ [6], что приводит к образованию тиатропилиевого катиона.



Таким образом, нами установлено новое направление тандемных пре-вращений конденсированных тетрагидропиридинов с активированными алкинами.

Этиловый эфир (*E*)-3-(6,7-дигидро-4Н-тиено[3,2-*c*]пиридин-5-ил)акриловой кислоты (2). Смесь 3 ммоль соединения 1 и 3.5 ммоль этилпропиолата в 15 мл абсолютного этанола перемешивают 5 ч при 20 °С. Растворитель упаривают на 2/3 объема, охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход 0.37 г (52%). Т. пл. 203–204 °С. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}

%) : 237 [M]⁺ (6), 192 (18), 167 (25), 152 (20), 111 (20), 110 (100), 44 (35). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 7.51 (1H, д, J = 5.4, 2-H); 6.91 (1H, д, J = 5.4, 3-H); 6.44 (1H, д, J = 13.5, =CH-N); 6.00 (1H, д, J = 13.5, =CH-CO₂Et); 4.93 (1H, д, J = 15.5, 4-H); 4.52 (1H, д, J = 15.5, 4-H); 4.04 (1H, м, 6-H); 3.79 (1H, м, 6-H); 3.63 (2H, к, J = 7.3, CH₂-CH₃); 3.17 (1H, м, 7-H); 2.90 (1H, м, 7-H); 1.23 (3H, т, J = 7.3, CH₂-CH₃). Найдено, %: С 60.43; Н 6.12; N 5.92. С₁₂H₁₅NO₂S. Вычислено, %: С 60.76; Н 6.33; N 5.90.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундамен-тальных исследований за финансовую поддержку (грант № 02-03-32941).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Varlamov, T. N. Borisova, L. G. Voskressensky, B. Nsabimana, A. I. Chernyshev, *Heterocycl. Commun.*, **7**, 461 (2001).
2. L. G. Voskressensky, A. V. Varlamov, T. N. Borisova, in *Abstracts of the 18-th International Congress of Heterocyclic Chemistry*, Yokohama, Japan, 2001, 294.
3. A. V. Varlamov, T. N. Borisova, L. G. Voskressensky, T. A. Soklakova, L. N. Kulikova, A. I. Chernyshev, G. G. Alexandrov, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6767 (2002).
4. L. G. Voskressensky, T. N. Borisova, A. V. Varlamov, L. N. Kulikova, T. A. Soklakova, *Molecular Diversity*, **6**, 207 (2003).
5. O. W. Gooding, C. C. Beard, *Heterocycles*, **32**, 1777 (1991).
6. Е. Е. Сташенко, П. И. Захаров, Т. Н. Борисова, А. В. Варламов, Б. С. Субботин, Н. С. Простаков, *ХГС*, 212 (1988).

**Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, С. В. Акбулатов,
А. И. Чернышев, А. В. Варламов**

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

Поступило в редакцию 02.02.2004