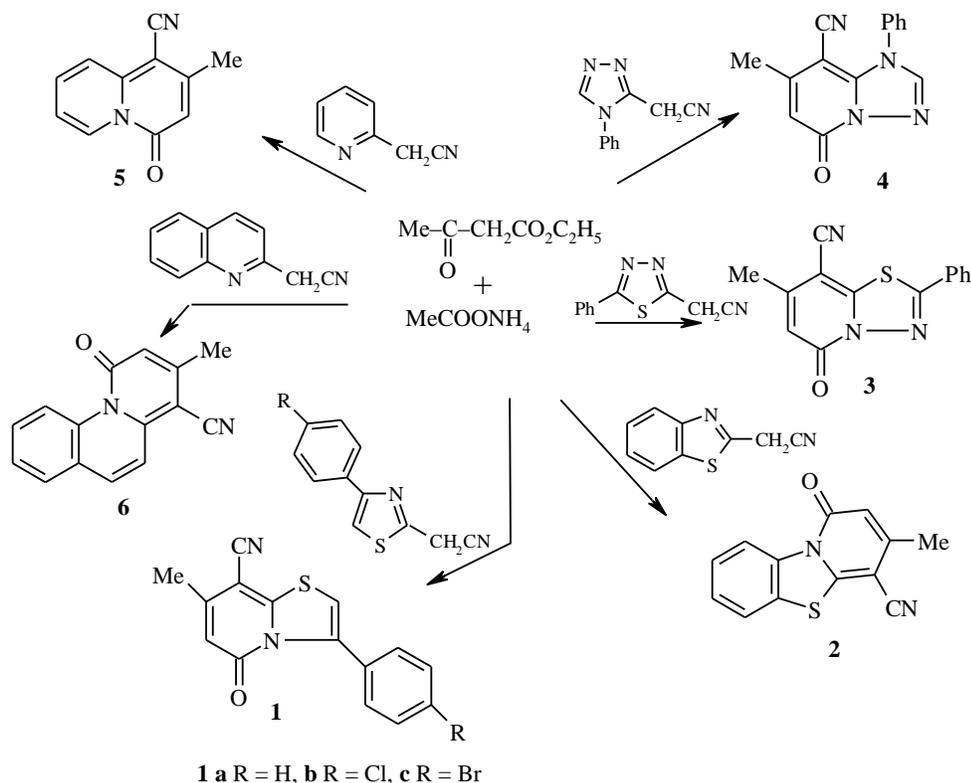


УДОБНЫЙ МЕТОД АННЕЛИРОВАНИЯ ПИРИДИНОВОГО КОЛЬЦА К ЯДРАМ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ

Ключевые слова: 3-метил-1-оксо-1Н-бензо[*c*]хинолизин-4-карбонитрил, 7-метил-5-оксо-3-(4-бромфенил)-5Н-тиазоло[3,2-*a*]пиридин-8-карбонитрил, 3-метил-1-оксо-1Н-пиридо[2,1-*b*]бензотиазол-4-карбонитрил, 7-метил-5-оксо-2-фенил-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*]пиридин-8-карбонитрил, 5-метил-5-оксо-1-фенил-5Н-1,3,4-тиадиазоло[1,5-*a*]пиридин-8-карбонитрил, 2-метил-4-оксо-4Н-хинолизин-1-карбонитрил, 7-метил-5-оксо-3-(4-хлорфенил)-5Н-тиазоло[3,2-*a*]пиридин-8-карбонитрил, аннелирование.

При взаимодействии 4-фенил-2-цианометилтиазола с ацетоуксусным эфиром при 180 °С с низким выходом (34%) образуется 7-метил-5-оксо-3-(4-фенил)-5Н-тиазоло[3,2-*a*]пиридин-8-карбонитрил (**1a**) [1]. Проведение подобной реакции с 2-цианометилбензимидазолом в присутствии ацетата аммония позволило синтезировать трициклическую систему 3-метил-1-оксо-1Н,5Н-пиридо[1,2-*a*]бензимидазол-4-карбонитрила с выходом 98% [2]. Мы решили проверить границы применимости данного метода к цианометильным производным других азагетероциклов. Оказалось, что метод является общим: 2-цианометилазолы (4-(*n*-хлорфенил)тиазол, 4-(*n*-бромфенил)тиазол, бензотиазол, 5-фенил-1,3,4-тиадиазол и 1-фенил-1,3,4-триазол), так же как и 2-цианометилазины (пиридин и хинолин), при нагревании с эквимолярным количеством ацетоуксусного эфира и 2 экв. ацетата аммония при температуре 150 °С в течение 30–45 мин с последующей обработкой реакционной смеси водой легко образуют ди- или трициклические системы **1–6**, в которых ядро пиридина аннелировано к соответствующим азагетероциклам. Следует отметить, что при проведении реакции в таких условиях выход соединений **1b** и **1c**, подобных продукту **1a**, возрастает до 94–95%.



Спектры ЯМР ¹H записаны в ДМСО-*d*₆ на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц). ИК спектры сняты в таблетках KBr на спектрометре Pye Unicam SP-300.

7-Метил-5-оксо-3-(4-хлорфенил)-5Н-тиазоло[3,2-*a*]пиридин-8-карбонитрил (1b**).** Выход 95%. Т. пл. 236 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2210 (C≡N); 1675 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.377 (3H, с, CH₃); 6.067 (1H, с, 6-H); 7.369 (4H, с, *n*-Cl-C₆H₄); 7.443 (1H, с, 2-H). Найдено, %: Cl 11.82; N 9.27; S 10.81. C₁₅H₉ClN₂OS. Вычислено, %: Cl 11.79; N 9.31; S 10.66.

3-(4-Бромфенил)-7-метил-5-оксо-5Н-тиазоло[3,2-а]пиридин-8-карбонитрил (1с). Выход 94%. Т. пл. 237 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2205 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.380 (3H, с, CH_3); 6.067 (1H, с, 6-H); 7.293 (2H, д, 2'- и 6'-H); 7.442 (1H, с, 2-H); 7.522 (2H, д, 3'- и 5'-H). Найдено, %: Br 22.96; N 8.38; S 9.48. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: Br 23.15; N 8.12; S 9.29.

3-Метил-1-оксо-1Н-пиридо[2,1-*b*]бензотиазол-4-карбонитрил (2). Выход 97%. Т. пл. 239 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1665 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.412 (3H, с, CH_3); 6.333 (1H, с, 2-H); 7.591 (2H, м, 7- и 8-H); 8.089 (1H, д, д, 6-H); 9.060 (1H, д, д, 9-H). Найдено, %: N 12.24; S 14.17. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: N 12.27; S 14.05.

7-Метил-5-оксо-2-фенил-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиридин-8-карбонитрил (3). Выход 96%. Т. пл. 249 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1675 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.409 (3H, с, CH_3); 6.362 (1H, с, 6-H); 7.645 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'- H_{Ph}); 8.018 (2H, д, 2'-, 6'- H_{Ph}). Найдено, %: N 15.94; S 11.62. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено, %: N 15.72; S 11.99.

7-Метил-5-оксо-1-фенил-5Н-1,3,4-тиадиазоло[1,5-а]пиридин-8-карбонитрил (4). Выход 46%. Т. пл. 233 °С (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1670 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.318 (3H, с, CH_3); 6.040 (1H, с, 6-H); 7.626 (3H, д, 3'-, 4'-, 5'- H_{Ph}); 7.676 (2H, д, 2'-, 6'- H_{Ph}); 9.065 (1H, с, 2-H). Найдено, %: N 22.16. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: N 22.39.

2-Метил-4-оксо-4Н-хинолизин-1-карбонитрил (5). Выход 67%. Т. пл. 224 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2205 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1685 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.491 (3H, с, CH_3); 6.371 (1H, с, 3-H); 7.374 (1H, т, 8-H); 7.913 (2H, иск. т, 7- и 9-H); 9.079 (1H, д, 6-H). Найдено, %: N 15.46. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: N 15.21.

3-Метил-1-оксо-1Н-бензо[*c*]хинолизин-4-карбонитрил (6). Выход 40%. Т. пл. 224 °С (из ДМФА). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1665 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.384 (3H, с, CH_3); 6.550 (1H, с, 2-H); 7.625 (2H, м, 8- и 5-H); 7.689 (1H, т, 9-H); 7.919 (1H, д, 7-H); 8.015 (1H, д); 9.626 (1H, д, 10-H). Найдено, %: N 11.83. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: N 11.96.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Shafer, K. Gewald, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 684 (1974).
2. S. M. Rida, F. S. G. Soliman, El-S. A. M. Badawey, T. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1725 (1988).

Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина

Поступило в редакцию 11.07.2002