

В. В. Доценко*, Д. В. Свентух^а, С. Г. Кривоколыско

**КОНДЕНСИРОВАННЫЕ
СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИДИНОВЫЕ СИСТЕМЫ
3*. ПОСТРОЕНИЕ ПЕНТА- И ГЕКСАЦИКЛИЧЕСКИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ ПОСРЕДСТВОМ
КАСКАДНОЙ РЕАКЦИИ 3-ЦИАНОПИРИДИН-2(1*H*)-ТИОНОВ
И -ТИОЛАТОВ С 3-МЕТИЛ-7-(2-ОКСО-2-ФЕНИЛЭТИЛ)-
8-ХЛОРМЕТИЛКСАНТИНОМ**

Алкилирование 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионов 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантином в системе $\text{KOH-H}_2\text{O-DMFA}$ при нагревании приводит к образованию производных пиридо[3",2":4',5']тиено[3',2':5,6][1,4]дiazепино[7,1-*f*]пури-2,4(3*H*,6*H*)-диона с хорошими выходами. В более мягких условиях могут быть выделены и охарактеризованы интермедиаты каскадных превращений – 2-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-пури-8-ил]метил}тио)пиридин-3-карбонитрилы.

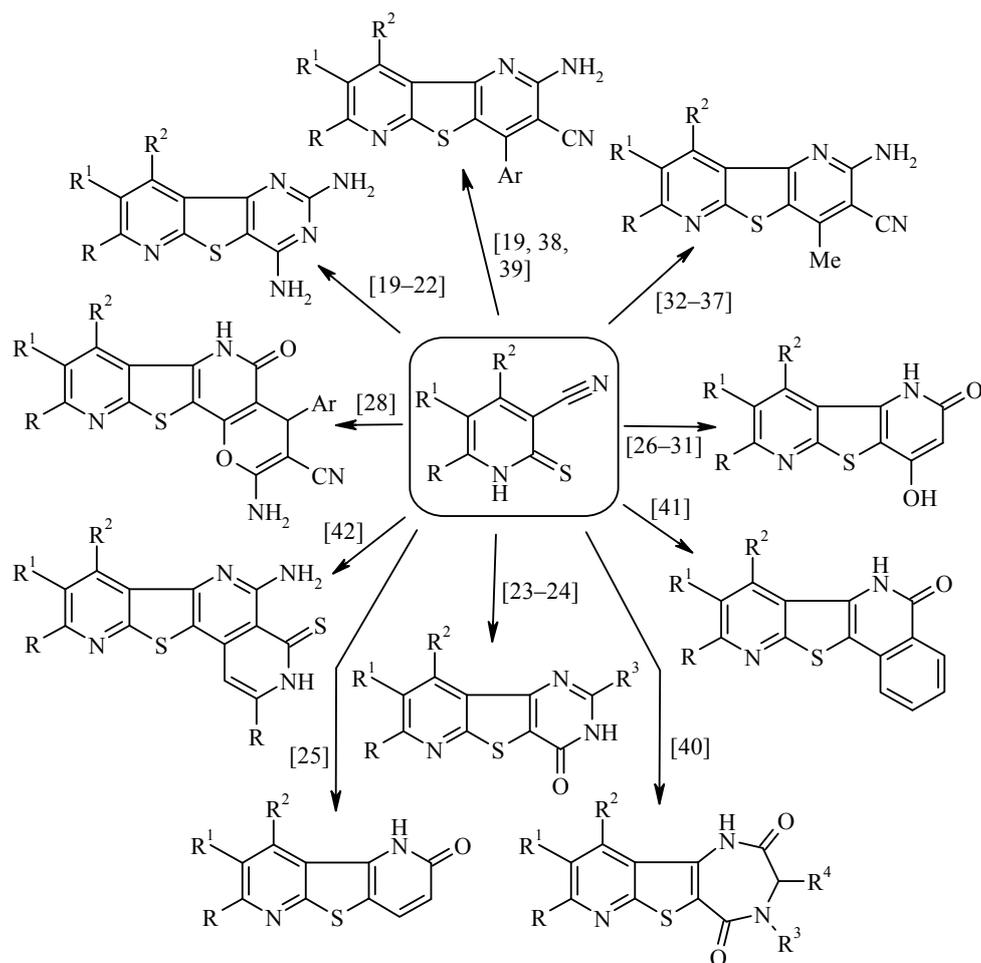
Ключевые слова: 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантин, тиено[2,3-*b*]пиридина, 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионы, алкилирование, каскадная реакция, реакция Торпа–Циглера.

Каскадные реакции, также известные как тандемные или домино-реакции, являются актуальным подходом к решению проблемы синтеза полициклических структур. В сравнении с многостадийными синтезами каскадные процессы выигрывают в эффективности и атом-экономичности, позволяя конструировать сложные молекулы из простых низкомолекулярных субстратов в одну стадию и с существенной экономией времени. К настоящему времени описано большое число таких реакций гетероциклизации (см. обзорные работы по домино-реакциям [2–9]).

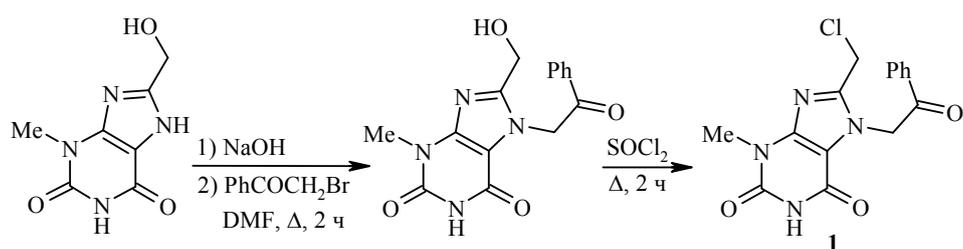
Одним из наиболее динамично развивающихся направлений химии каскадных процессов являются гетероциклизации на основе доступных 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионов (см. обзорные работы [10–14]), ведущие к образованию конденсированных производных тиено[2,3-*b*]пиридина [15–18]. Так, в последние годы описано большое число реакций замещённых 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионов с различными многофункциональными алкилирующими агентами, приводящих к образованию производных гетероциклических систем пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]пиримидина [19–24], пиридо[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридина [19, 25–39], пирано[2,3-*d*]пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*]пиридина [28], пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*e*][1,4]дiazепина [40], пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*c*]изохинолина [41], пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*c*][2,7]нафтиридина [42].

Продолжая работы, связанные с изучением каскадных реакций в синтезе конденсированных аналогов тиено[2,3-*b*]пиридина, мы остановили своё внимание на 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантине (**1**) как исход-

* Сообщение 2 см. [1].

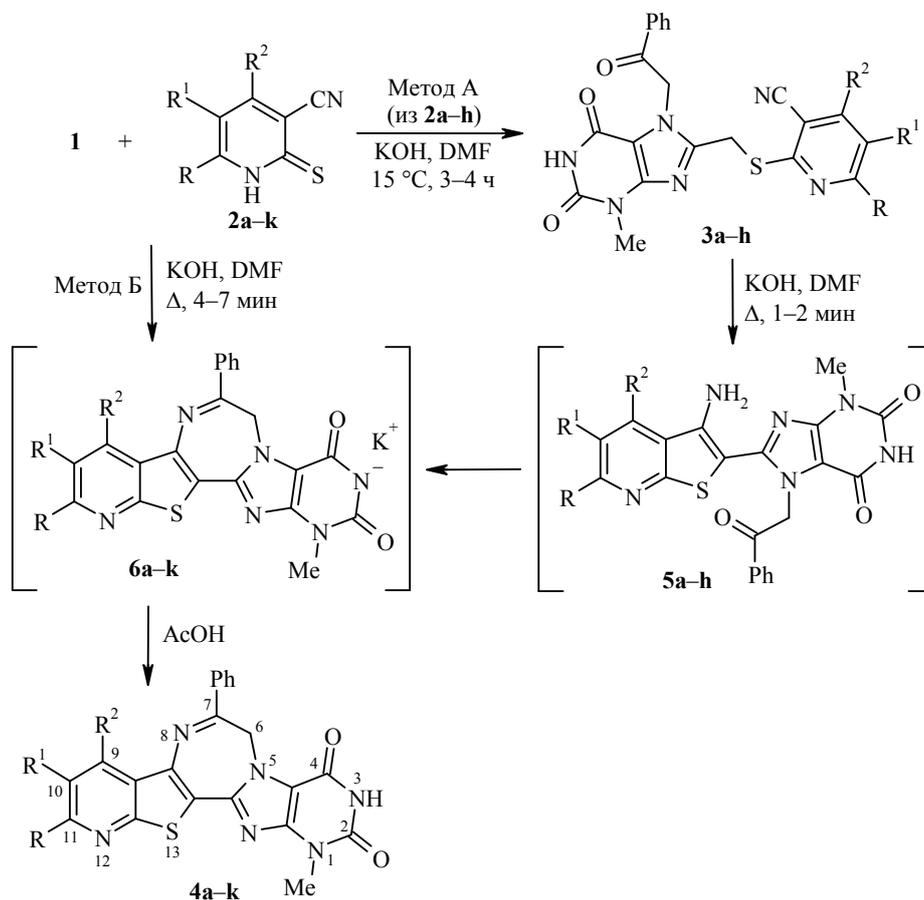


ном материале для построения полициклических систем на основе производных 3-циано-2(1*H*)-тиона. Хлорметилксантин **1** может быть легко получен из 8-гидроксиметил-3-метилксантина [43] последовательной обработкой фенацилбромидом и SOCl_2 .



Установлено, что соединение **1** в мягких условиях (15 °С, ДМФА, 1 экв. 10% КОН) реагирует с пиридинтионами **2a–h** с образованием сульфидов **3a–h** (выходы 53–74%). Последние при обработке избытком КОН легко циклизуются в пиридо[3',2':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4]дiazеино[7,1-*f*]пурин-2,4(3*H*,6*H*)-дионы **4a–h** (выходы 72–90%, метод А). Следует отметить, что образующиеся на первом этапе каскадного процесса продукты циклизации по Торпу–Циглеру – тиено[2,3-*b*]пиридины **5a–h** – выделить не удаётся. Альтернативный способ синтеза соединений **4** основан на непосредственном взаимо-

действии соединений **1** и **2** в присутствии избытка KOH в кипящем ДМФА без выделения продуктов *S*-алкилирования **3** (метод Б). Вследствие этой реакции образуются соединения **4a–k** с выходами 45–88%. При сравнении результатов, полученных по методам А и Б, становится очевидным, что более предпочтительным является однореакторный метод Б, который исключает необходимость выделения продукта *S*-алкилирования и даёт более высокие выходы целевых полициклов **4**.

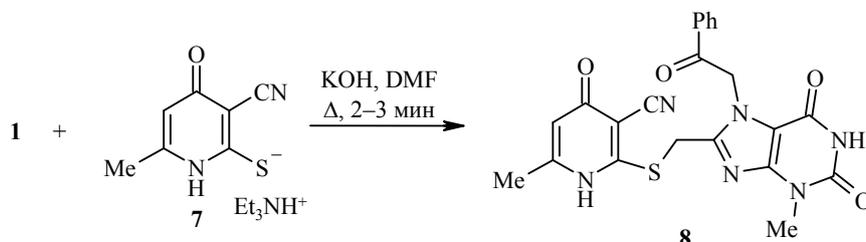


2–6 a $R+R^1 = (CH_2)_6$, $R^2 = H$; **b** $R+R^1 = (CH_2)_4$, $R^2 = 2-ClC_6H_4$; **c** $R = Me$, $R^1+R^2 = (CH_2)_4$;
d $R = Me$, $R^1+R^2 = (CH_2)_3$; **e** $R+R^1 = CH_2CH_2CH(t-Bu)CH_2$, $R^2 = H$; **f** $R = R^2 = Me$, $R^1 = H$;
g $R+R^1 = (CH_2)_4$, $R^2 = 4-ClC_6H_4$; **h** $R = R^2 = Ph$, $R^1 = H$; **i** $R+R^1 = (CH_2)_3CO$, $R^2 = H$;
j $R+R^1 = (CH_2)_5$, $R^2 = 2-ClC_6H_4$; **k** $R+R^1 = (CH_2)_4$, $R^2 = 2$ -тиенил

Продукты каскадной циклизации образуются в виде калиевых солей **6a–k**, которые превращаются в соединения **4a–k** после мягкого подкисления реакционной смеси небольшим избытком AcOH или HCl. В случае 4,6-диметил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила (**2f**) была выделена и охарактеризована соответствующая калиевая соль **6f** ($R = R^2 = Me$, $R^1 = H$).

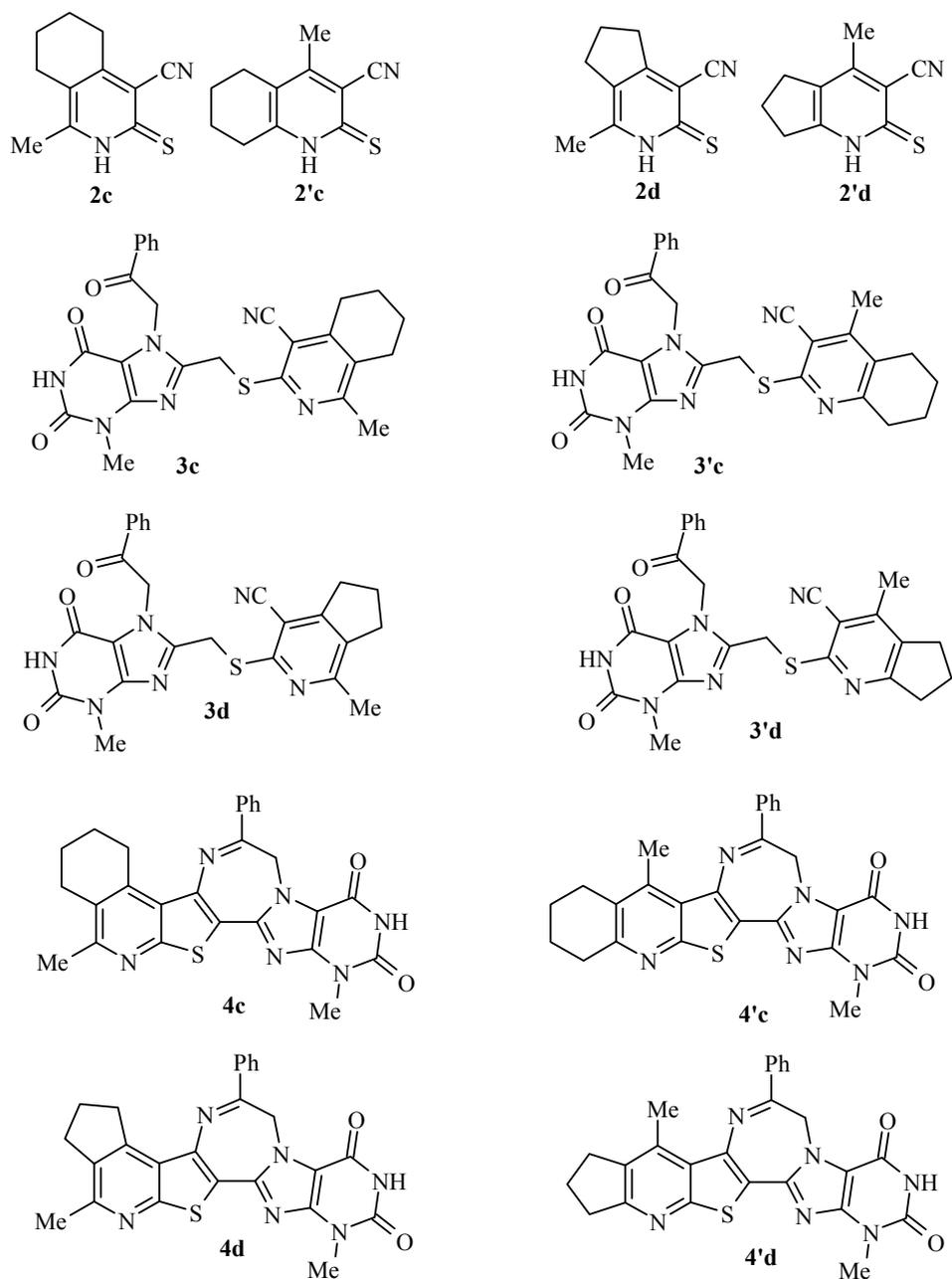
Соединения **3a–h** представляют собой белые или светло-жёлтые мелкокристаллические порошки, нерастворимые в EtOH, малорастворимые в ацетоне, умеренно растворимые в ДМСО и ДМФА. Соединения **4a–k** – высокоплавкие ярко-жёлтые или коричневые мелкокристаллические порошки, нерастворимые в EtOH и ацетоне, умеренно растворимые в горячих ДМСО и ДМФА.

Интересно отметить, что 6-метил-4-оксо-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолат триэтиламмония (**7**) [44] в реакции с хлорметилксантином **1** в аналогичных условиях (ДМФА, затем кипячение с 1.5 экв. KOH) образует только продукт *S*-алкилирования соединения **8** (выход 76%). Возможно, причиной этого является повышенная NH-кислотность как пуринового, так и пиридинового фрагментов молекулы соединения **8**, которая приводит к связыванию основания, необходимого для протекания циклизации по Торпу–Циглеру и запуска каскадного процесса.



Как недавно нами было показано [45], исходные 1-метил-3-тиоксо-2,3,5,6,7,8-гексагидроизохинолин-4-карбонитрил (**2c**) и 1-метил-3-тиоксо-3,5,6,7-тетрагидро-2*H*-циклопента[*c*]пиридин-4-карбонитрил (**2d**), полученные по методу, описанному в работе [46], и использованные для синтеза соединений **3c**, **4c** и **3d**, **4d** соответственно, на самом деле представляют собой смеси с региоизомерными хинолин-2-тионом **2'c** и циклопента[*b*]пиридин-2-тионом **2'd** (рисунок). Следовательно, производные **3c**, **4c** и **3d**, **4d** также являются смесями региоизомеров. В смеси, полученной при взаимодействии тиона **2c** с хлорметилксантином **1**, соотношение производного изохинолина **3c** и хинолинового региоизомера **3'c** согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H (500 МГц) составляет $\sim 9 : 2$, тогда как для смеси продуктов каскадной циклизации по Торпу–Циглеру **4c** + **4'c** однозначно установить соотношения региоизомеров не представляется возможным ввиду полного наложения сигналов в спектре.

Согласно данным спектров ЯМР ^1H продукт реакции тиона **2d** с хлорметилксантином **1** представляет собой смесь циклопента[*c*]- (**3d**) и циклопента[*b*]-пиридинового (**3'd**) региоизомеров в соотношении $\sim 5 : 3$, для продукта каскадной реакции **4d** соотношение **4d** : **4'd** составляет $\sim 9 : 4$. Спектры ЯМР ^1H соединений **3a–h** и **8** характеризуются наличием сигналов метиленовых групп SCH_2 в виде уширенного псевдосинглета или двух дублетов (4.97–4.74 м. д.) и NCH_2CO (псевдосинглет при 6.09–5.93 м. д.). Сигналы протонов NH проявляются в виде уширенного синглета при 11.35–10.95 м. д., сигналы протонов NCH_3 – в виде чёткого синглета при 3.42–3.21 м. д. В спектрах ЯМР ^1H соединений **4a–k** отсутствуют сигналы SCH_2 и NCH_2CO , но обнаруживаются сигналы NC(6)H_2 в виде уширенного псевдосинглета или двух дублетов в области 5.54–5.23 м. д. Сигналы протонов NH и NCH_3 несколько смещаются в область слабых полей сравнительно с аналогичными сигналами в спектрах соединений **3a–h** и проявляются соответственно при 11.46–11.04 и 3.45–3.38 м. д. Спектр ЯМР ^1H соли **6f** характеризуется незначительным смещением сигналов по сравнению со спектром соединения **4f**, а также отсутствием сигнала протона NH при 11.37 м. д. В ИК спектрах соединений **3a–h** присутствуют полосы поглощения сопряжённой нитрильной группы (2213–2230 cm^{-1}) и карбонильных групп (1665–1720 cm^{-1}), тогда как ИК спектры поликонденсированных структур **4** демонстрируют отсутствие полос погло-



Строение региоизомерных соединений **2c–4c**, **2'c–4'c**, **2d–4d**, **2'd–4'd**

шения CN-группы. Полоса поглощения фрагмента C(8)=N(7) чаще всего обнаруживается в области $1630\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ в виде плеча к сильной полосе C=O. Спектральные характеристики соединений **3** и **4** представлены в таблице.

Таким образом, взаимодействие 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионов с 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантином в присутствии KOH протекает как каскадный процесс и приводит к образованию полициклических продуктов – производных пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4]дiazепино[7,1-*f*]пурин-2,4(3*H*,6*H*)-диона. Выделены и охарактеризованы интермедиаты каскадного процесса.

Спектральные характеристики соединений 3a–h и 4a–k

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)							
	NH	C \equiv N	C=O	R	R ¹	R ²	SCH ₂ (2H)	NCH ₂ (2H)	COPh	NCH ₃ (1H, c)	NH (1H, уш. c)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3a	3145	2230	1693, 1720	2.84–2.76 (2H, м, CH ₂); 2.70–2.61 (2H, м, CH ₂); 1.66–1.54 (4H, м) и 1.32–1.20 (4H, м, (CH ₂) ₄)		7.90 (1H, с, CH)	4.76 (уш. псевдо-с)	6.01 (уш. псевдо-с)	8.00–7.94 (2H, м, H-2,6); 7.76–7.69 (1H, м, H-4); 7.62–7.55 (2H, м, H-3,5)	3.21	11.00
3b	3165	2224	1665, 1695, 1705	2.83–2.78 (2H, м, CH ₂); 2.16–2.09 (2H, м, CH ₂); 1.64–1.55 (4H, м, (CH ₂) ₂)		7.69–7.34 (4H, м, 2-ClC ₆ H ₄)	4.83 (д, ² J = 14.9); 4.77 (д, ² J = 14.9)	6.09 (уш. псевдо-с)	8.02 (2H, уш. д, ³ J = 7.8, H-2,6); 7.77–7.54 (3H, м, H-3,4,5)	3.39	11.14
3c+3'c*	3150	2218	1680, 1703	2.70–2.65 (2H, м, CH ₂); 2.36–2.30 (2H, м, CH ₂); 2.25–2.22 (3H, с, CH ₃); 1.70–1.62 (4H, м, (CH ₂) ₂)			Основной изомер 3c : 4.81 (уш. псевдо-с). Минорный изомер 3'c : 4.76 (уш. псевдо-с)	5.93 (уш. псевдо-с)	7.86 (2H, уш. д, ³ J = 7.8, H-2,6); 7.73–7.71 (1H, м, H-4); 7.56 (2H, д, д, ³ J = 7.8, ³ J = 7.4, H-3,5)	3.38	11.15
3d+3'd*	3180	2213	1670, 1698, 1710	Основной изомер 3d : 2.82–2.78 (2H, м, CH ₂); 2.72–2.69 (2H, м, CH ₂); 2.29 (3H, с, CH ₃); 1.96–1.92 (2H, м, CH ₂). Минорный изомер 3'd : 2.93–2.90 (2H, м, CH ₂); 2.74–2.72 (2H, м, CH ₂); 2.26 (3H, с, CH ₃); 2.06–2.02 (2H, м, CH ₂)			3d : 4.74 (уш. псевдо-с). 3'd : 4.80 (уш. псевдо-с)	3d : 5.98 (уш. псевдо-с). 3'd : 5.95 (уш. псевдо-с)	7.93 (2H, уш. д, ³ J = 7.6, H-2,6, осн. изомер); 7.90 (2H, уш. д, ³ J = 7.2, H-2,6, мин. изомер); 7.75–7.71 (1H, м, H-4); 7.61–7.55 (2H, м, H-3,5)	3d : 3.39 3'd : 3.42	3d : 11.05 3'd : 11.35
3e	3160	2225	1700, 1709	2.81–2.77 (1H, м, CH); 2.64–2.60 (2H, м, CH ₂); 2.27–2.21 (1H, м, CH); 1.86–1.81 (1H, м, CH); 1.19–1.09 (2H, м, CH ₂); 0.89 (9H, с, C(CH ₃) ₃)		7.85 (1H, с, CH)	4.79 (д, ² J = 15.2); 4.75 (д, ² J = 15.2)	5.95 (уш. псевдо-с)	7.86 (2H, уш. д, ³ J = 7.4, H-2,6); 7.74–7.71 (1H, м, H-4); 7.57 (2H, д, д, ³ J = 7.8, ³ J = 7.4, H-3,5)	3.38	11.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3f	3160	2220	1680, 1700	6.99 (1H, c, CH); 2.35 (3H, c, CH ₃); 2.33 (3H, c, CH ₃)			4.77 (уш. псевдо-с)	6.02 (уш. псевдо-с)	7.97 (2H, уш. д, ³ J = 8.0, H-2,6); 7.75–7.72 (1H, м, H-4); 7.59 (2H, д, д, ³ J = 7.5, ³ J = 8.0, H-3,5)	3.38	11.15
3g	3150	2222	1685, 1710	2.82–2.76 (2H, м, CH ₂); 2.27–2.21 (2H, м, CH ₂); 1.71–1.62 (2H, м, CH ₂); 1.59–1.52 (2H, м, CH ₂)	7.62–7.60 (2H, м, H-3,5); 7.33 (2H, уш. д, ³ J = 8.0, H-2,6)		4.79 (уш. псевдо-с)	6.02 (уш. псевдо-с)	8.03 (2H, уш. д, ³ J = 7.2, H-2,6); 7.76–7.73 (1H, м, H-4); 7.62–7.60 (2H, м, H-3,5)	3.40	10.95
3h	3150	2217	1681, 1712	8.37 (2H, уш. д, ³ J = 6.0, H Ph); 7.89 (1H, c, CH); 7.61–7.51 (8H, м, H Ph)			4.97 (уш. псевдо-с)	6.05 (уш. псевдо-с)	7.95 (2H, уш. д, ³ J = 7.6, H-2,6); 7.73–7.68 (3H, м, H-3,4,5)	3.37	11.16
4a	3160	–	1695	3.16–3.12 (2H, м, CH ₂); 3.05–2.98 (2H, м, CH ₂); 1.85–1.74 (4H, м, (CH ₂) ₂); 1.43–1.36 (4H, м, (CH ₂) ₂)	8.25 (1H, c, CH)		–	5.54 (уш. псевдо-с)	8.46–8.40 (2H, м, H-2,6); 7.64–7.57 (3H, м, H-3,4,5)	3.44	11.25
4b	3200	–	1665, 1700	3.14–3.08 (2H, м, CH ₂); 2.49–2.45 (1H, м, CH); 2.34–2.27 (1H, м, CH); 1.93–1.83 (2H, м, CH ₂); 1.82–1.67 (2H, м, CH ₂)	7.64–7.44 (4H, м, H Ar)		–	5.23 (д, ² J = 14.5); 5.39 (д, ² J = 14.5)	7.52–7.33 (5H, м)	3.40	11.44
4c+4'c*	3165	–	1678, 1702	2.55 (3H, c, CH ₃)	3.04–2.98 (2H, м, CH ₂); 2.80–2.75 (2H, м, CH ₂); 1.94–1.82 (4H, м, (CH ₂) ₂)		–	Основной изомер 4c : 5.43 (уш. псевдо-с). Минорный изомер 4'c : 5.46 (уш. псевдо-с)	8.33–8.28 (2H, м, H-2,6); 7.60–7.55 (3H, м, H-3,4,5)	3.41	11.04

4d+4'd*	3170	–	1678, 1710	2.58 (3H, с, CH ₃)	Основной изомер 4d 3.50–3.43 (2H, м, CH ₂); 3.03–2.96 (2H, м, CH ₂); 2.26–2.14 (2H, м, CH ₂). Минорный изомер 4'd : 3.62–3.58 (2H, м, CH ₂); 3.11–3.04 (2H, м, CH ₂); 2.40–2.34 (2H, м, CH ₂)	–	5.44 (уш. псевдо-с)	8.36–8.29 (2H, м, H-2,6); 7.61–7.56 (3H, м, H-3,4,5)	3.38	11.36	
4e	3160	–	1681	2.91–2.68 (3H, м, 3CH); 2.37–2.30 (1H, м, CH); 2.16–2.07 (1H, м, CH); 1.63–1.49 (2H, м, CH ₂); 1.01 (9H, с, C(CH ₃) ₃)	8.23 (1H, с, CH)	–	5.53 (уш. псевдо-с)	8.45–8.40 (2H, м, H-2,6); 7.63–7.57 (3H, м, H-3,4,5)	3.44	11.16	
4f	3160	–	1688, 1720	2.62 (3H, с, CH ₃)	7.29 (1H, с, CH)	2.86 (3H, с, CH ₃)	–	5.46 (уш. псевдо-с)	8.37–8.30 (2H, м, H-2,6); 7.63–7.57 (3H, м, H-3,4,5)	3.41	11.37
4g	3185	–	1685, 1698	2.68–2.62 (2H, м, CH ₂); 2.39–2.35 (2H, м, CH ₂); 2.02–1.98 (4H, м, (CH ₂) ₂)	7.61–7.19 (4H, м, H Ar) наложение с сигналами Ph	–	5.34 (уш. псевдо-с)	7.61–7.19 (5H, м) наложение с сигналами 4-ClC ₆ H ₄	3.40	11.43	
4h	3185	–	1674, 1710	8.02 (1H, с, CH); 7.88–7.32 (10H, м, H Ph)	–	–	5.54 (уш. псевдо-с)	8.31 (2H, д, ³ J = 7.5, H-2,6); 7.61–7.55 (3H, м, H-3,4,5)	3.45	11.37	
4i	3150	–	1670, 1720	3.56–3.43 (2H, м, CH ₂); 2.82–2.76 (2H, м, CH ₂); 2.25–2.18 (2H, м, CH ₂)	8.73 (1H, с, CH)	–	5.54 (уш. псевдо-с)	8.42–8.40 (2H, м, H-2,6); 7.64–7.59 (3H, м, H-3,4,5)	3.40	11.39	
4j	3165	–	1685, 1705	3.32–3.23 (2H, м, CH ₂); 2.70–2.65 (2H, м, CH ₂); 2.63–2.59 (2H, м, CH ₂); 1.82–1.54 (4H, м, (CH ₂) ₂)	7.61–7.35 (4H, м, H Ar) наложение с сигналами Ph	–	5.40 (д, ² J = 13.7); 5.23 (д, ² J = 13.7)	7.61–7.35 (5H, м) наложение с сигналами 2-ClC ₆ H ₄	3.40	11.44	
4k	3165	–	1683	3.12–3.06 (2H, м, CH ₂); 2.67–2.60 (2H, м, CH ₂); 1.93–1.86 (2H, м, CH ₂); 1.80–1.71 (2H, м, CH ₂)	7.79–7.76, 7.26–7.22, 7.20–7.16 (все по 1H, м, тиен-2-ил)	–	5.37 (уш. псевдо-с)	7.63 (2H, уш. д, ³ J = 7.2, H-2,6); 7.50–7.47 (1H, м, H-4); 7.39 (2H, д, д, ³ J = 7.2, ³ J = 7.2, H-3,5)	3.41	11.46	

* Сигналы отдельных протонов региоизомерных продуктов в спектрах ЯМР ¹H не обнаруживаются ввиду полного совпадения их химических сдвигов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборах Bruker DRX-500 (500 МГц, соединения **3a–c, e, f** и **4a–d**) и Varian Unity Plus (400 МГц, остальные соединения) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры исходного 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантина (**1**) и его гидроксиметильного предшественника зарегистрированы на приборе Specord M-80 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Varian Gemini 200 (200 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на приборе Perkin Elmer CHN Analyzer. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент ацетон – гексан, 1 : 1, проявление УФ светом и парами иода.

3-Метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантин (1). К 39.2 г (0.2 моль) 8-гидроксиметил-3-метилксантина [43] в 150 мл тёплой воды прибавляют раствор 8.0 г (0.2 моль) NaOH в 50 мл воды, нагревают до образования раствора и затем удаляют растворитель в вакууме до образования твёрдого остатка. Остаток промывают на фильтре ацетоном, высушивают при 70–75 °С. Получают натриевую соль 8-гидроксиметил-3-метилксантина, которую используют далее без дополнительной очистки. Выход 43.0 г (98%). Т. пл. > 360 °С.

Смесь 2.18 г (10 ммоль) натриевой соли 8-гидроксиметил-3-метилксантина и 2.39 г (12 ммоль) фенацилбромида в 15 мл ДМФА кипятят в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 50 мл воды, отфильтровывают образовавшийся осадок и перекристаллизовывают из этилцеллозольва. Получают 8-гидроксиметил-3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)ксантин. Выход 2.14 г (68%). Т. пл. 269–270 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615–1550 (C=N), 1715–1696 (3C=O), 3120 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 11.09 (1H, с, NH); 8.06–7.51 (5H, м, H Ph); 5.95 (2H, с, NCH_2); 5.62 (1H, т, $J = 6.0$, CH_2OH); 4.54 (2H, уш. псевдо-д, $J = 6.0$, CH_2OH); 3.42 (3H, с, NCH_3). Найдено, %: C 57.32; H 4.53; N 17.80. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 57.32; H 4.49; N 17.83.

Смесь 3.14 г (0.01 моль) 8-гидроксиметил-3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)ксантина и 35 мл SOCl_2 кипятят на масляной бане в течение 6 ч, избыток SOCl_2 удаляют в вакууме, получают 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантин (**1**). Выход 3.23 г (97%). Т. пл. 255–257 °С (диоксан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610–1555 (C=N), 1705–1690 (3C=O), 3100 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 11.21 (1H, с, NH); 8.12–7.56 (5H, м, H Ph); 5.99 (2H, с, NCH_2); 4.97 (2H, с, CH_2Cl); 3.36 (3H, с, NCH_3). Найдено, %: C 54.10; H 4.01; N 16.82. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54.15; H 3.94; N 16.84.

2-Тиоксо-1,2,5,6,7,8,9,10-октагидроциклоокта[b]пиридин-3-карбонитрил (2a) получен описанным ранее способом [47, 48]. **2-Тиоксо-4-(2-хлорфенил)-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (2b)**, **2-тиоксо-4-(4-хлорфенил)-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (2g)**, **2-тиоксо-4-(2-хлорфенил)-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1H-циклогепта[b]пиридин-3-карбонитрил (2j)** и **4-(2-тиенил)-2-тиоксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (2k)** синтезированы реакцией *N*-(циклогексен-1-ил)морфолина или *N*-(циклогептен-1-ил)морфолина с 3-(гет)арил-2-цианопрор-2-ентиамидами по известным методикам [49–51]. **4,6-Диметил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (2f)** количественно получен реакцией цианотиоацетамида с ацетилацетоном [52], **2-тиоксо-4,6-дифенил-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (2h)** синтезирован по методике, описанной в работе [53]. **5-Оксо-2-тиоксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (2i)** получен реакцией 2-(*N*-фениламинометил)-1,3-циклогександиона с цианотиоацетамидом [54]. **1-Метил-3-тиоксо-2,3,5,6,7,8-гексагидроизохинолин-4-карбонитрил (2c)** и **1-метил-3-тиоксо-3,5,6,7-тетрагидро-2H-циклопента[c]пиридин-4-карбонитрил (2d)** синтезированы взаимодействием 2-ацетилциклоалканонов с цианотиоацетамидом [46]; уточнённые данные по строению полученных продуктов приведены в работе [45].

6-трет-Бутил-2-тиоксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (2e). К суспензии 7.3 г (65 ммоль) *трет*-бутилата калия в 100 мл абс. Et_2O при интенсивном

перемешивании и охлаждении льдом с солью добавляют по каплям раствор 10.0 г (64.8 ммоль) 4-*трет*-бутилциклогексанона и 7.0 мл (87 ммоль) этилформиата, высушенного над K₂CO₃, в 50 мл абс. Et₂O. Наблюдается экзотермическая реакция, смесь желтеет и загустевает. Смесь перемешивают в течение 6 ч, выдерживают 1 сут при 4 °С, осадок отфильтровывают, промывают эфиром и ацетоном, высушивают при 20 °С и получают 12.3 г (86%) калиевой соли 4-*трет*-бутил-2-формилциклогексанона, которую сразу вводят в последующую реакцию.

Смесь 12.3 г (55.8 ммоль) калиевой соли 4-*трет*-бутил-2-формилциклогексанона, 5.6 г (55.9 ммоль) цианотиоацетамида и 4.0 мл (70.0 ммоль) AcOH в 25 мл 96% EtOH при перемешивании медленно доводят до температуры кипения. Образовавшуюся суспензию перемешивают в течение 6 ч при 20 °С, осадок отфильтровывают, получают 8.4 г (61%) соединения **2e**. Ярко-жёлтый порошок. Т. разл. 305–310 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3195 (NH), 2227 (C≡N), 1605 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м. д.: 13.91 (1H, уш. с, NH); 7.89 (1H, с, H-4); 2.91–2.83 (1H, м, CH); 2.70–2.57 (2H, м, CH₂); 2.26–2.21 (1H, м, CH); 1.96–1.93 (1H, м, CH); 1.39–1.23 (2H, м, 7-CH₂); 0.90 (9H, с, C(CH₃)₃). Найдено, %: С 68.26; Н 7.35; N 11.44. C₁₄H₁₈N₂S. Вычислено, %: С 68.25; Н 7.36; N 11.37.

2-({[3-Метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)пиридин-3-карбонитрилы **3a–h** (общая методика А). Суспензию 1.50 ммоль 3-цианопиридин-2(1H)-тиона **2a–h** в 3.0 мл тёплого ДМФА обрабатывают 0.8 мл (1.56 ммоль) 10% водного раствора КОН. К образовавшемуся раствору соответствующего пиридин-2-тиолат калия прибавляют раствор 0.5 г (1.50 ммоль) 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-(хлорметил)ксантина (**1**) в 1.0 мл ДМФА, при этом в течение нескольких секунд образуется осадок. Реакционную смесь перемешивают в течение 3–4 ч при 15 °С, разбавляют равным объёмом EtOH, через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают последовательно EtOH, водой, EtOH и петролейным эфиром, высушивают при 60 °С. Получают соединения **3a–h** в аналитически чистом виде.

2-({[3-Метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-5,6,7,8,9,10-гексагидроциклоокта[b]пиридин-3-карбонитрил (3a**)**. Выход 0.53 г (69%). Бледно-жёлтый порошок. Т. пл. 280–282 °С. Найдено, %: С 62.77; Н 5.09; N 16.40. C₂₇H₂₆N₆O₃S. Вычислено, %: С 63.02; Н 5.09; N 16.33.

2-({[3-Метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-4-(2-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил (3b**)**. Выход 0.63 г (70%). Бежевый порошок. Т. пл. 285–287 °С. Найдено, %: С 62.38; Н 4.20; N 14.26. C₃₁H₂₅ClN₆O₃S. Вычислено, %: С 62.36; Н 4.22; N 14.07.

1-Метил-3-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-4-карбонитрил (3c**) и 4-метил-2-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил (**3'c**)** (соотношение ~9 : 2). Выход 0.40 г (53%). Порошок песочного цвета. Т. пл. 249–260 °С (с разл.). Найдено, %: С 62.13; Н 4.88; N 16.85. C₂₆H₂₄N₆O₃S. Вычислено, %: С 62.39; Н 4.83; N 16.79.

1-Метил-3-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-6,7-дигидро-5H-циклопента[c]пиридин-4-карбонитрил (3d**) и 4-метил-2-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил (**3'd**)** (соотношение ~5 : 3). Выход 0.47 г (64%). Светло-коричневый порошок. Т. пл. 263–268 °С (с разл.). Найдено, %: С 62.02; Н 4.58; N 17.25. C₂₅H₂₂N₆O₃S. Вычислено, %: С 61.72; Н 4.56; N 17.27.

6-трет-Бутил-2-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил (3e**)**. Выход 0.51 г (63%). Белый мелкокристаллический порошок. Т. пл. 263–265 °С. Найдено, %: С 64.12; Н 5.58; N 15.65. C₂₉H₃₀N₆O₃S. Вычислено, %: С 64.19; Н 5.57; N 15.49.

4,6-Диметил-2-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)никотинитрил (3f**)**. Выход 0.46 г (66%). Жёлтый

порошок. Т. пл. 260–265 °С (с разл., АсОН). Найдено, %: С 60.22; Н 4.40; N 18.33. C₂₃H₂₀N₆O₃S. Вычислено, %: С 59.99; Н 4.38; N 18.25.

2-({[3-Метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-4-(4-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил (3g). Выход 0.49 г (55%). Порошок телесного цвета. Т. пл. 260–261 °С. Найдено, %: С 62.20; Н 4.25; N 14.30. C₃₁H₂₅ClN₆O₃S. Вычислено, %: С 62.36; Н 4.22; N 14.07.

2-({[3-Метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-4,6-дифенилникотинитрил (3h). Выход 0.65 г (74%). Белый порошок. Т. пл. 286–288 °С (с разл.). Найдено, %: С 67.67; Н 4.17; N 14.50. C₃₃H₂₄N₆O₃S. Вычислено, %: С 67.79; Н 4.14; N 14.37.

Пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4] diaзепино[7,1-f]пурин-2,4(3H,6H)-дионы 4a-h (общая методика А). 1.00 ммоль соединения **3a-h** растворяют в 3–4 мл кипящего ДМФА и при перемешивании по каплям прибавляют 0.8 мл (1.56 ммоль) 10% водного раствора КОН, смесь темнеет и выпадает осадок калиевой соли **6a-h**. Суспензию кипятят при перемешивании в течение 1–2 мин, охлаждают, добавляют 1–2 мл АсОН, при этом реакционная смесь светлеет. Через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают последовательно ЕтОН, водой, горячим ЕтОН и петролейным эфиром, высушивают при 60 °С. Получают соединения **4a-h** в аналитически чистом виде.

Пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4] diaзепино[7,1-f]пурин-2,4(3H,6H)-дионы 4a-k (общая методика Б). Суспензию 0.80 ммоль 3-цианопиридин-2(1H)-тиона **2a-k** в 3–4 мл теплого ДМФА обрабатывают 0.5 мл (0.97 ммоль) 10% водного раствора КОН, перемешивают до полного растворения, к образовавшемуся раствору прибавляют 0.27 г (0.81 ммоль) 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантина (**1**), при этом в течение нескольких секунд образуется осадок продукта алкилирования **3a-k**. Реакционную смесь осторожно кипятят в течение 3–5 мин при постоянном перемешивании, затем по каплям прибавляют избыток 1.0 мл (1.95 ммоль) 10% КОН, при этом осадок соединения **3a-k** растворяется, и сразу же выпадает осадок калиевой соли **6a-k**. Смесь осторожно кипятят при перемешивании в течение 1–2 мин, перемешивают в течение 1 ч при 25–30 °С, обрабатывают 1.0–1.5 мл АсОН или несколькими каплями НСl до рН 4–5, добавляют равный объем ЕтОН. Через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают последовательно ЕтОН, водой, горячим ЕтОН, ацетоном и петролейным эфиром, высушивают при 60 °С. Получают соединения **4a-k** в аналитически чистом виде.

1-Метил-7-фенил-10,11,12,13,14,15-гексагидро-1H-циклоокта[5'',6'']пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4] diaзепино[7,1-f]пурин-2,4(3H,6H)-дион (4a). Выход 0.38 г (77%, метод А), 0.27 г (69%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 65.22; Н 4.89; N 16.90. C₂₇H₂₄N₆O₂S. Вычислено, %: С 65.30; Н 4.87; N 16.92.

1-Метил-7-фенил-9-(2-хлорфенил)-10,11,12,13-тетрагидро-1H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4] diaзепино[5',6':4,5]тиено[2,3-b]хинолин-2,4(3H,6H)-дион (4b). Выход 0.42 г (72%, метод А), 0.25 г (54%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 64.12; Н 3.98; N 14.66. C₃₁H₂₃ClN₆O₂S. Вычислено, %: С 64.30; Н 4.00; N 14.51.

2,14-Диметил-8-фенил-3,4,5,6-тетрагидро-9H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4] diaзепино[5',6':4,5]тиено[2,3-c]изохинолин-11,13(12H,14H)-дион (4c) и 1,9-диметил-7-фенил-10,11,12,13-тетрагидро-1H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4] diaзепино[5',6':4,5]тиено[2,3-b]-хинолин-2,4(3H,6H)-дион (4'c) (соотношение региоизомеров не установлено). Выход 0.36 г (75%, метод А), 0.26 г (61%, метод Б). Жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 64.42; Н 4.65; N 17.36. C₂₆H₂₂N₆O₂S. Вычислено, %: С 64.71; Н 4.60; N 17.42.

2,13-Диметил-7-фенил-4,5-дигидро-3H,8H-циклопента[4'',5'']пиридо[3'',2'':4',5']-тиено[3',2':5,6][1,4] diaзепино[7,1-f]пурин-10,12(11H,13H)-дион (4d) и 1,9-диметил-7-фенил-11,12-дигидро-1H,6H-циклопента[5'',6'']пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6]-[1,4] diaзепино[7,1-f]пурин-2,4(3H,10H)-дион (4'd) (соотношение ~ 9 : 4). Выход

0.38 г (80%, метод А), 0.24 г (65%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 64.01; Н 4.32; N 18.06. C₂₅H₂₀N₆O₂S. Вычислено, %: С 64.09; Н 4.30; N 17.94.

11-трет-Бутил-1-метил-7-фенил-10,11,12,13-тетрагидро-1H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4]дiazеино[5',6':4,5]тиено[2,3-*b*]хинолин-2,4(3*H*,6*H*)-дион (4е). Выход 0.42 г (79%, метод А), 0.26 г (63%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 66.25; Н 5.42; N 16.16. C₂₉H₂₈N₆O₂S. Вычислено, %: С 66.39; Н 5.38; N 16.02.

1,9,11-Триметил-7-фенил-1H-пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4]дiazеино-[7,1-*f*]пурин-2,4(3*H*,6*H*)-дион (4ф). Выход 0.40 г (90%, метод А), 0.26 г (72%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 62.20; Н 4.13; N 19.01. C₂₃H₁₈N₆O₂S. Вычислено, %: С 62.43; Н 4.10; N 18.99.

1-Метил-7-фенил-9-(4-хлорфенил)-10,11,12,13-тетрагидро-1H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4]дiazеино[5',6':4,5]тиено[2,3-*b*]хинолин-2,4(3*H*,6*H*)-дион (4г). Выход 0.42 г (73%, метод А), 0.24 г (52%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 64.16; Н 4.03; N 14.74. C₃₁H₂₃ClN₆O₂S. Вычислено, %: С 64.30; Н 4.00; N 14.51.

1-Метил-7,9,11-трифенил-1H-пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4]дiazеино-[7,1-*f*]пурин-2,4(3*H*,6*H*)-дион (4h). Выход 0.42 г (74%, метод А), 0.27 г (59%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 69.76; Н 3.95; N 14.99. C₃₃H₂₂N₆O₂S. Вычислено, %: С 69.95; Н 3.91; N 14.83.

1-Метил-7-фенил-12,13-дигидро-1H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4]дiazеино[5',6':4,5]тиено[2,3-*b*]хинолин-2,4,10(3*H*,6*H*,11*H*)-трион (4и). Выход 0.23 г (59%, метод Б). Коричнево-бурый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 62.05; Н 3.78; N 17.59. C₂₅H₁₈N₆O₃S. Вычислено, %: С 62.23; Н 3.76; N 17.42.

1-Метил-7-фенил-9-(2-хлорфенил)-11,12,13,14-тетрагидро-1H,6H-циклогепта-[5'',6'']пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6][1,4]дiazеино[7,1-*f*]пурин-2,4(3*H*,10*H*)-дион (4j). Выход 0.42 г (88%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 64.45; Н 4.29; N 14.39. C₃₂H₂₅ClN₆O₂S. Вычислено, %: С 64.80; Н 4.25; N 14.17.

1-Метил-9-(2-тиенил)-7-фенил-10,11,12,13-тетрагидро-1H-пурино[7'',8'':1',7']-[1,4]дiazеино[5',6':4,5]тиено[2,3-*b*]хинолин-2,4(3*H*,6*H*)-дион (4к). Выход 0.20 г (45%, метод Б). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. Найдено, %: С 62.95; Н 4.09; N 15.47. C₂₉H₂₂N₆O₂S₂. Вычислено, %: С 63.25; Н 4.03; N 15.26.

Калиевая соль 1,9,11-триметил-7-фенил-1H-пиридо[3'',2'':4',5']тиено[3',2':5,6]-[1,4]дiazеино[7,1-*f*]пурин-2,4(3*H*,6*H*)-диона (6f). Суспензию 0.115 г (0.70 ммоль) 4,6-диметил-3-цианопиридин-2(1*H*)-тиона (2f) [52] в 1.8 мл теплого ДМФА обрабатывают 0.4 мл (0.78 ммоль) 10% водного раствора КОН, перемешивают до полного растворения, к образовавшемуся раствору прибавляют 0.232 г (0.70 ммоль) 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-(хлорметил)ксантина (1), при этом сразу образуется осадок продукта алкилирования 3f. Реакционную смесь осторожно кипятят в течение 3–5 мин при постоянном перемешивании, затем по каплям прибавляют 0.6 мл (1.17 ммоль) 10% водного раствора КОН, при этом осадок соединения 3f растворяется, и сразу же выпадает осадок калиевой соли 6f. Смесь осторожно кипятят при перемешивании в течение 1–2 мин, перемешивают в течение 1 ч при 15 °С, добавляют равный объём EtOH. Через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают последовательно EtOH, водой, ацетоном и петролейным эфиром, высушивают при 60 °С. Получают соединение 6f в аналитически чистом виде. Выход 0.252 г (75%). Жёлтый порошок. Т. пл. > 300 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1710, 1680, 1635, 1605. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 8.41–8.38 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.60–7.58 (3H, м, H-3,5 Ph); 7.28 (1H, с, H-10); 5.52 (2H, уш. псевдо-с, NCH₂); 3.40 (3H, с, NCH₃); 2.88 (3H, с, CH₃); 2.62 (3H, с, CH₃). Найдено, %: С 57.31; Н 3.60; N 17.62. C₂₃H₁₇KN₆O₂S. Вычислено, %: С 57.48; Н 3.57; N 17.49.

6-Метил-2-({[3-метил-2,6-диоксо-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил]метил}тио)-4-оксо-1,4-дигидропиридин-3-карбонитрил (8). К рас-

твору 0.150 г (0.56 ммоль) 6-метил-4-оксо-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолата триэтиламмония (7) [44] в 2.0 мл тёплого ДМФА прибавляют 0.196 г (0.59 ммоль) 3-метил-7-(2-оксо-2-фенилэтил)-8-хлорметилксантина (1), смесь при перемешивании доводят до кипения. К образовавшемуся тёмному раствору по каплям прибавляют 0.4 мл (0.78 ммоль) 10% водного раствора КОН, осторожно кипятят в течение 2–3 мин и оставляют на 1 сут при 15 °С. К реакционной смеси прибавляют несколько капель конц. HCl до pH 3–4, смесь разбавляют 6 мл воды. Через 5 сут осадок отфильтровывают, промывают последовательно EtOH, водой, ацетоном и петролейным эфиром, высушивают при 60 °С. Получают соединение 8 в аналитически чистом виде. Выход 0.197 г (76%). Коричневый порошок. Т. пл. 232–235 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3165 (NH); 2221 (C≡N); 1715–1680 (4C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 11.03 (1H, уш. с, NH ксантин); 7.98 (2H, уш. д, $J = 7.6$, H-2,6 Ph); 7.75–7.71 (1H, м, H-4 Ph); 7.58 (2H, д. д, $J = 7.6$, $J = 7.6$, H-3,5 Ph); 6.53 (1H, с, H-5 Py); 6.01 (2H, уш. псевдо-с, NCH₂CO); 4.72 (2H, уш. псевдо-с, SCH₂); 3.38 (3H, с, NCH₃); 2.22 (3H, с, CH₃). Сигнал NH пиридинового фрагмента не проявляется, очевидно, ввиду склонности к быстрому дейтерообмену с водой, содержащейся в ДМСО- d_6 [44]. Найдено, %: С 57.29; Н 3.96; N 18.27. C₂₂H₁₈N₆O₄S. Вычислено, %: С 57.14; Н 3.92; N 18.17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *XTC*, 737 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 635 (2005).]
2. L. F. Tietze, N. Rackelmann, *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1967 (2004).
3. L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, **96**, 115 (1996).
4. P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell, *Chem. Rev.*, **96**, 195 (1996).
5. S. F. Mayer, W. Kroutil, K. Faber, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 332 (2001).
6. C. J. Chapman, C. G. Frost, *Synthesis*, 1 (2007).
7. A. Padwa, *Pure Appl. Chem.*, **75**, 47 (2003).
8. A.-N. Alba, X. Companyo, M. Viciano, R. Rios, *Curr. Org. Chem.*, **13**, 1432 (2009).
9. L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
10. В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, в кн. *Итоги науки и техники. Органическая химия. Актуальные направления исследований и применения химических средств защиты растений. Химия азидов*, ВИНТИ, Москва, 1989, т. 17, ч. II, с. 73.
11. В. П. Литвинов, С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, *XTC*, 579 (1999). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 509 (1999).]
12. В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2123 (1998).
13. V. P. Litvinov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **74**, 139 (1993).
14. V. P. Litvinov, L. A. Rodinovskaya, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, A. Senning, *Sulfur Rep.*, **13**, 1 (1992).
15. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Изв. АН, Сер. хим.*, 847 (2005).
16. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Химия тиенопиридинов и родственных систем*, Наука, Москва, 2006.
17. E. A.-G. Bakhite, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **178**, 929 (2003).
18. V. P. Litvinov, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Elsevier, 2007, vol. 93, p. 117.
19. В. А. Артемов, В. Л. Иванов, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *XTC*, 553 (1996). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **32**, 483 (1996).]
20. V. A. Artyomov, L. A. Rodinovskaya, A. M. Shestopalov, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, **3**, 149 (1993).
21. В. А. Артемов, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *XTC*, 122 (1994). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 110 (1994).]

22. V. A. Artyomov, L. A. Rodinovskaya, A. M. Shestopalov, V. P. Litvinov, *Tetrahedron*, **52**, 1011 (1996).
23. В. Л. Иванов, В. А. Артемов, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 837 (1997). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **33**, 732 (1997).]
24. А. М. Шестопапов, К. Г. Никишин, А. В. Громова, Л. А. Родиновская, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2087 (2003).
25. В. Л. Иванов, В. А. Артемов, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 263 (1998). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **34**, 237 (1998).]
26. А. А. Шестопапов, А. В. Громова, Л. А. Родиновская, К. Г. Никишин, В. П. Литвинов, А. М. Шестопапов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2252 (2004).
27. Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, А. В. Громова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2069 (2003).
28. L. Rodinovskaya, A. Shestopalov, A. Gromova, A. Shestopalov, *Synthesis*, 2357 (2006).
29. Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 347 (2000).
30. С. И. Моряшова, Л. К. Саламандра, А. Е. Федоров, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, В. В. Семенов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 365 (1998).
31. К. С. Чунихин, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 428 (2003).
32. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, А. Н. Чернега, *Изв. АН, Сер. хим.*, 339 (2002).
33. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 918 (2003).
34. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, **13**, 267 (2003).
35. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, **14**, 30 (2004).
36. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия*, **46**, 304 (2005)
37. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ХГС*, 311 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 253 (2009).]
38. В. Л. Иванов, В. А. Артемов, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопапов, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов, *ХГС*, 115 (1996). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **32**, 105 (1996).]
39. V. A. Artyomov, V. L. Ivanov, A. M. Shestopalov, V. P. Litvinov, *Tetrahedron*, **53**, 13351 (1997).
40. А. Е. Федоров, А. М. Шестопапов, П. А. Беляков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2081 (2003).
41. Г. М. Пташиц, В. А. Артемов, В. П. Литвинов, в кн. *XX Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы. Тез. докл.*, Казань, 1999, с. 83.
42. A. W. Ertan, S. M. Sherif, *Heterocycles*, **41**, 2195 (1995).
43. H. Bredereck, E. Siegel, V. Föhlisch, *Chem. Ber.*, **95**, 403 (1962).
44. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, А. Н. Чернега, *ХГС*, 716 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 599 (2007).]
45. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. В. Половинко, В. П. Литвинов, *ХГС*, 328 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 309 (2012).]
46. Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, В. К. Промоненков, Л. А. Родиновская, *Журн. орган. химии*, **20**, 2432 (1984).
47. Л. А. Родиновская, Е. В. Белухина, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 489 (1994).
48. G. E. N. Elgemeie, V. A. W. Hussain, *Tetrahedron*, **50**, 199 (1994).
49. Ю. А. Шаранин, Л. А. Родиновская, В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, В. Ю. Мортиков, А. М. Шестопапов, *Журн. орган. химии*, **21**, 683 (1985).

50. Ю. А. Шаранин, В. П. Литвинов, А. М. Шестопапов, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, В. Е. Шкловер, В. К. Промоненков, В. Ю. Мортиков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1768 (1985).
51. В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, Л. А. Родиновская, В. Ю. Мортиков, В. С. Богданов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2101 (1985).
52. Э. В. Нарушявичус, В. Н. Гаралене, А. А. Краузе, Г. Я. Дубур, *Хим.-фарм. журн.*, 1459 (1989).
53. А. А. Краузе, З. А. Калме, Ю. Э. Пелчер, Э. Э. Лиепиньш, И. В. Дипан, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1515 (1983). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **19**, 1202 (1983).]
54. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1432 (2002).

Лаборатория "ХимЭкс",
Восточноукраинский национальный
университет им. Владимира Даля,
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина
e-mail: victor_dotsenko@bigmir.net

Поступило 6.04.2011

^a Запорожский национальный технический университет,
ул. Жуковского, 64, Запорожье 69063, Украина
e-mail: svyentukh@inbox.ru