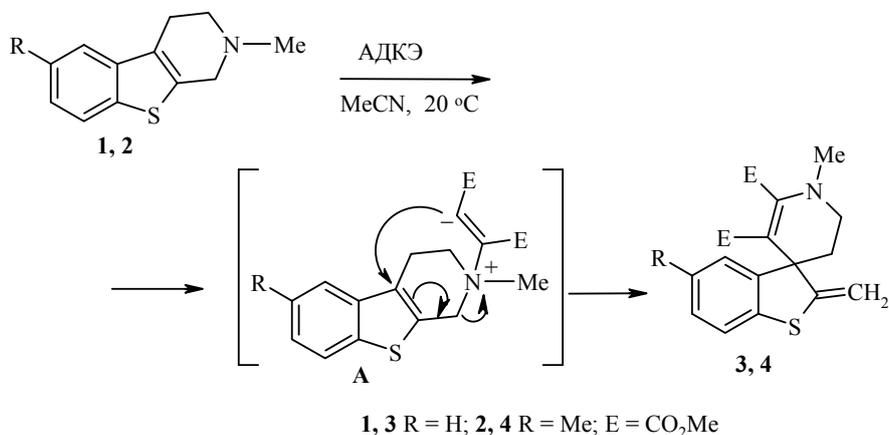


ОБРАЗОВАНИЕ СПИРО[БЕНЗОТИЕНО-3,4'-ПИРИДИНОВ] ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИДИНОВ С АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВЫМ ЭФИРОМ

Ключевые слова: спиро[бензотиено-3,4'-пиридин], тандемная реакция.

Ранее было показано, что 5-*o*-хлорбензилтетрагидротиено[3,2-*c*]пиридины реагируют с алкинами только в спиртах с образованием продуктов расщепления тетрагидропиридинового кольца с участием молекулы растворителя и продуктов дебензилирования – N-винилтетрагидротиенопиридинов [1]. 2-Трифторацетамидотетрагидротиено[2,3-*c*]пиридины легко взаимодействуют с алкинами и в метаноле, и в ацетонитриле, давая с высоким выходом тетрагидротиено[3,2-*d*]азоцины [2]. 2-Ацетамидозамещённые тиенопиридины реагируют с алкинами в ацетонитриле при 20 °С, превращаясь в тиеноазоцины с умеренными выходами 30–59%. В метаноле наблюдается конкурентное протекание процессов расширения и расщепления тетрагидропиридинового фрагмента, что обуславливает образование смесей ацетамидозамещённых тетрагидротиено[3,2-*d*]азоцинов и 2-ацетамидо-4-(N-винил-N-R)аминоэтил-5-метоксиметил-3-этоксикарбонилтиофенов [2].

Продолжая изучение закономерностей трансформации тетрагидротиенопиридинов с активированными алкинами, мы впервые установили, что тетрагидробензотиено[2,3-*c*]пиридины **1**, **2** под действием диметилацетилендикарбоксилата в ацетонитриле превращаются в спиро[бензотиофен-3,4'-пиридин] **3**, **4**, выход которых составил 20–35%.



Механизм образования спиробензотиенопиридинов **3**, **4** представлен на схеме. Он предполагает образование промежуточного цвиттер-иона **A** в результате михаэлевского присоединения sp^3 -гибридизованного атома азота пиперидинового кольца к АДКЭ. В метаноле соединения **1**, **2** не реагировали с АДКЭ, метилпропиолатом и ацетилацетиленом. В ацетонитриле с метилпропиолатом они образуют многокомпонентные трудно хроматографически разделяемые смеси.

Спектр ЯМР ^1H спиросоединений **3**, **4** характеризуется наличием в области 5.07–5.21 м. д. двух дублетов с $^2J = 1.2$ Гц, обусловленных протонами метиленовой группы [3].

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-801 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker WP-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT-95 XL с прямым вводом образца в источник ионов с энергией ионизации 70 эВ.

Взаимодействие бензотиенопиридинов 1, 2 с ацетилендикарбоновым эфиром (общая методика). К раствору 1.5 ммоль бензотиенопиридина **1** или **2** в 25 мл ацетонитрила прибавляют 3.0 ммоль АДКЭ. Реакцию ведут при комнатной температуре 10–11 дн. Ход реакции контролируют с помощью ТСХ. Растворитель отгоняют, остаток помещают на оксид алюминия (Al_2O_3 , neutral, Brockmann 1). Соединения **3** и **4** выделяют хроматографически на Al_2O_3 , элюент этилацетат–гексан, 1 : 15.

Диметилловый эфир 1'-метил-2-метилен-5',6'-дигидро-1'Н-спиро[1-бензотиофен-3,4'-пиридин]-2',3'-дикарбоновой кислоты (3). Выход 35%. Бесцветные кристаллы, т. пл. 122–123 °С, R_f 0.46 (Sorbfil, этилацетат–гексан, 1 : 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CO), 1679 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.81–1.91 (1H, м, CH_2); 2.03 (1H, т. д., $J = 3.9$, $J = 13.7$, CH_2); 2.97 (3H, с, N– CH_3); 3.11 (1H, т. д., $J = 4.3$, $J = 12.9$, CH_2); 3.30 (3H, с, CO_2CH_3); 3.48 (1H, д. д. д., $J = 3.9$, $J = 11.2$, $J = 12.9$, CH_2); 3.95 (3H, с, CO_2CH_3); 5.12 (1H, д., $J = 1.1$, C= CH_2); 5.21 (1H, д., $J = 1.1$, C= CH_2); 6.95–6.97 (1H, м, H-4); 7.02 (1H, д. т., $J = 1.5$, $J = 7.3$, H-5); 7.09–7.17 (2H, м, H-6,7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.8, 35.8, 39.7, 44.8, 50.6, 52.8,

87.1, 105.2, 121.3, 122.7, 124.7, 127.3, 136.8, 146.7, 151.6, 155.7, 166.1, 166.5. Найдено, %: С 62.67; Н 5.50; N 9.25. M^+ 345. $C_{18}H_{19}NO_4S$. Вычислено, %: С 62.59; Н 5.54; N 9.27. M 345.

Диметилловый эфир 1',5-диметил-2-метилен-5',6'-дигидро-1'Н-спиро[1-бензотриофен-3,4'-пиридин]-2',3'-дикарбоновой кислоты (4). Выход 20%. Бесцветные кристаллы, т. пл. 123–124 °С, R_f 0.41 (Sorbfil, этилацетат–гексан, 1 : 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CO), 1679 (CO). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.82 (1H, д. д. д, $J = 4.2$, $J = 11.3$, $J = 13.8$, CH_2); 1.97 (1H, т. д, $J = 3.8$, $J = 13.8$, CH_2); 2.23 (3H, с, Ar– CH_3), 2.94 (3H, с, N– CH_3); 3.07 (1H, т. д, $J = 4.2$, $J = 12.9$, CH_2); 3.28 (3H, с, CO_2CH_3); 3.42–3.46 (1H, м, CH_2); 3.93 (3H, с, CO_2CH_3); 5.07 (1H, д, $J = 1.3$, C= CH_2); 5.17 (1H, д, $J = 1.3$, C= CH_2); 6.75 (1H, с, H-4); 7.02 (1H, д, $J = 7.8$, H-6); 6.92 (1H, д, $J = 7.8$, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.0, 35.8, 39.7, 44.8, 50.7, 52.9, 54.0, 96.6, 105.1, 121.0, 123.4, 128.2, 133.2, 134.5, 146.7, 151.6, 156.1, 166.2, 166.6. Найдено, %: С 63.59; Н 5.81; N 3.88. M^+ 359. $C_{19}H_{21}NO_4S$. Вычислено, %: С 63.49; Н 5.89; N 3.90. M 359.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-90451 Укр-а) и НАН Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, А. В. Листратова, Е. А. Сорокина, С. В. Толкунов, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1003 (2007).
2. L. G. Voskressensky, A. V. Listratova, T. N. Borisova, S. A. Kovaleva, R. S. Borisov, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **64**, 10443 (2008).
3. Х. Гюнтер, *Введение в курс спектроскопии ЯМР*, Мир, Москва, 1984, с. 418.

Л. Г. Воскресенский*, **С. А. Ковалева**, **Т. Н. Борисова**, **А. В. Листратова**,
В. С. Толкунов^а, **А. Б. Ерьсько^а**, **С. В. Толкунов^а**, **А. В. Варламов**

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

Поступило 21.01.2010

*^аИнститут физико-органической химии и углеродных
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,
Донецк 83114, Украина
e-mail: stolkunov@yahoo.com*