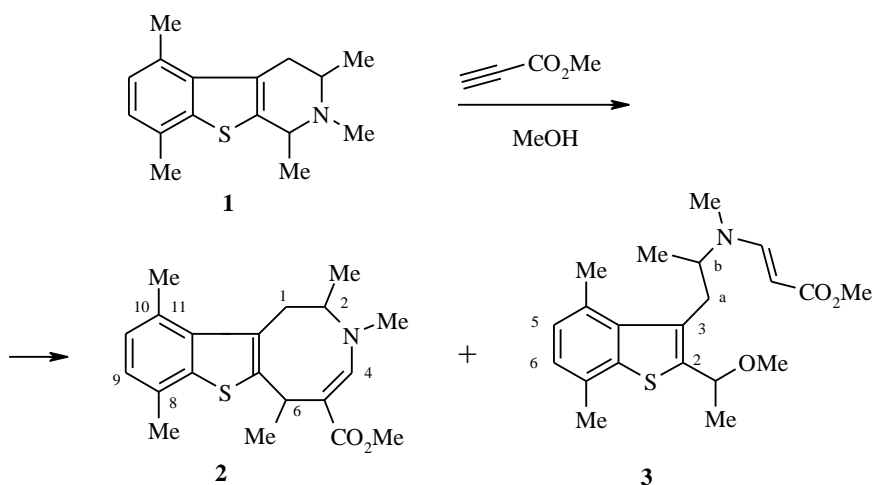


НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[*b*]ТИЕНО[3,2-*d*]АЗОЦИНОВ

Ключевые слова: бензотиеноазоцин, бензотиенопиридин, тандемные превращения.

При разработке стратегии синтеза конденсированных азоцинов на основе тандемных превращений тетрагидропиридинового кольца в аннелированных тетрагидропиридинах, протекающих под действием акти-вированных алкинов, мы показали, что тиофеновое кольцо ингибирует эти превращения [1]. Так, при взаимодействии этилпропиолата с 5-этил-4,5,6,7-тетрагидротиено[3,2-*c*]пиридином протекают лишь элиминирование *N*-этильного радикала и образование *N*-(2-этоксикарбонилвинил)-тетрагидротиенопиридина. Аналогично при действии активированных алкинов ведут себя *N*-*o*-хлорбензилтетрагидротиено[3,2-*c*]пиридин (тик-лид) и его 2-формилпроизводное, где также (по нашим неопубликованным данным) происходит элиминирование *o*-хлорбензильного радикала. Мы показали, что тетрагидробензо[*b*]тиено[2,3-*c*]пиридин **1** реагирует с метилпропиолатом в метаноле, образуя смесь бензотиеноазоцина **2** и метил-(*E*)-3-[2-[2-(1-метоксиэтил)-4,7-диметил-1-бензотиофен-3-ил]-1-метил-этил(метил)амино]-2-пропеоната (**3**) в соотношении 1:5. По-видимому, реакция протекает аналогично тандемным превращениям, описанным нами для тетрагидро- β -карболинов [2]. Соединение **3** было выделено в виде смеси диастереомеров в соотношении \sim 1:7.

Действием хлорида алюминия метоксиэтилзамещенные соединения **3** превращены в бензотиеноазоцины **2**. Таким образом, нами разработан новый подход к синтезу бензотиеноазоцинов.



Спектры ЯМР ^1H снимали в CDCl_3 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

Метил-2,3,6,8,11-пентаметил-1,2,3,6-тетрагидробензо[*b*]тиено[3,2-*d*]азоцин-5-карб-оксилат (2), метил-(*E*)-3-[2-[2-(1-метоксиэтил)-4,7-диметил-1-бензотиофен-3-ил]-1-метил-этил(метил)амино]-2-пропеонат (3). К раствору 0.52 г (1.10 ммоль) бензотиено-пиридина **1** в 10 мл сухого метанола прибавляют 0.20 г (2.40 ммоль) метилпропиолата. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре (контроль по ТСХ: alufol, этилацетат–гексан, 1:3). Растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (гексан–этилацетат, 50:1). Последовательно элюируют 17 мг азоцина **2** и 83 мг соединения **3**.

Соединение 2. Кристаллы белого цвета, т. пл. 196–198 °С, R_f 0.76 (alufol, этилацетат–гексан, 1:3). Выход 4.4 %. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 [$\text{M}]^+$ (10), 343 (47), 328 (11), 312 (9), 286 (7), 285 (6.5), 284 (31), 272 (8), 254 (6), 253 (7), 242 (14), 229 (13), 228 (18), 227 (13), 226 (11), 225 (6), 214 (8), 213 (17), 212 (17), 211 (13), 204 (5), 302 (15), 202 (100), 201 (6), 199 (7), 198 (7), 197 (8), 187 (7), 185 (6), 42 (13). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1607 (C=C), 1668 (COOCH_3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.56 (1H, с, H-4); 7.00 (1H, д, $J=7.3$, H-9); 6.92 (1H, д, $J=7.3$, H-10); 4.82 (1H, к, $J=7.2$, H-6); 4.55 (1H, м, H-2); 3.75 (1H, с, OCH_3); 3.65 (1H, д, д, $J=12.7$, $J=16.9$, H a -1); 3.20 (1H, д, д, $J=2.9$, $J=16.9$, H e -1); 2.84 (3H, с, N– CH_3); 2.82 (3H, с, 8– CH_3); 2.40 (3H, с, 11– CH_3); 1.65 (3H, д, $J=7.2$, 6– CH_3); 1.40 (3H, д, $J=6.6$, 2– CH_3). Найдено, %: С 69.87; Н 7.21; N 4.10. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 69.93; Н 7.34; N 4.08.

Соединение 3. Кристаллы белого цвета, т. пл. 82–84 °С, R_f 0.35 (alufol, этилацетат–гексан, 1:3). Выход 20%. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 375 [$\text{M}]^+$ (5), 143 (8), 142 (100), 84 (7), 82 (7), 59 (14), 42 (16). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1604 (C=C), 1682 (COOCH_3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.54 (0.13H, д, $J=12.8$, N– $\text{CH}=\text{CH}_{\text{min}}$); 7.43 (0.87H, д, $J=12.9$, N– $\text{CH}=\text{C}_{\text{maj}}$); 7.05 (1H, д, $J=7.3$, H-6); 7.00 (1H, д, $J=7.3$, H-5); 4.7 (1H, м, $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$); 4.57 (0.13H, д, $J=12.8$, N– $\text{CH}=\text{CH}_{\text{min}}$); 4.55 (0.87H, д, $J=12.9$, N– $\text{CH}=\text{CH}_{\text{maj}}$); 3.65 (0.39H, с, O– CH_3_{min}); 3.64 (2.61H, с, O– CH_3_{maj}); 3.60 (1H, м, H- β); 3.29 (0.39H, с, O– CH_3_{min}); 3.28 (2.61H, с,

O-CH₃ maj); 3.17 (2H, м, α-CH₂); 2.7 (6H, с, 4-CH₃+7-CH₃); 2.5 (3H, с, N-CH₃); 1.56 (0.39 H, д, $J = 6.4$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH-O-CH}_3$ min); 1.52 (2.61H, д, $J = 6.2$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH-O-CH}_3$ maj); 1.32 (2.61 H, д, $J = 6.7$, β-CH₃ maj); 1.25 (0.39H, д, $J = 6.7$, β-CH₃ min). Найдено, %: С 67.05; Н 7.65; N 3.78. С₂₁H₂₉NO₃S. Вычислено, %: С 67.17; Н 7.78; N 3.73.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 05-03-32211).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, С. В. Акбулатов, А. И. Чернышов, А. В. Варламов, ХГС, 617 (2004).
2. L. G. Voskressensky, T. N. Borisova, L. N. Kulikova, A. V. Varlamov, M. Catto, C. Altomare, A. Carotti, *Eur. J. Org. Chem.*, 3128 (2004).

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

Российский университет дружбы народов,

Поступило в редакцию 31.01.2005

Москва 117198

e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru

^а*Институт физико-органической химии*

и углекислоты им. Л. М. Литвиненко

НАН Украины, Донецк 83114

e-mail: tolkunov@uvika.dn.ua

ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1110
