

В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов^а

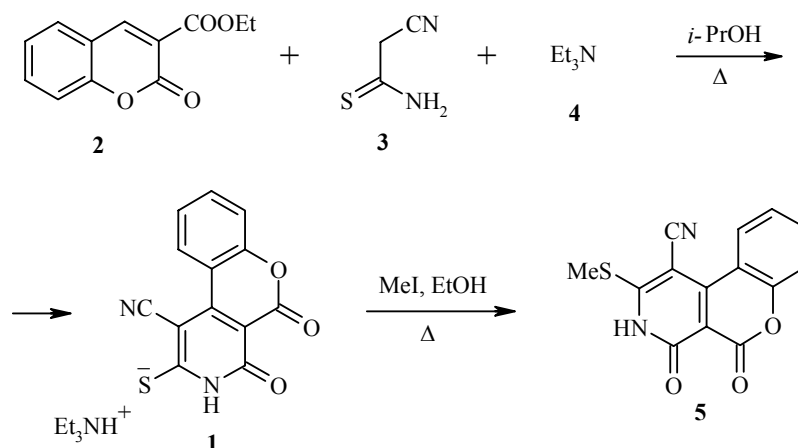
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ
СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИДИНОВЫЕ СИСТЕМЫ

2*. СИНТЕЗ 4,5-ДИОКСО-1-ЦИАНО-3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО[1]БЕНЗОПИРАНО-
[3,4-*c*]ПИРИДИН-2-ТИОЛАТА ТРИЭТИЛАММОНИЯ И ЕГО МЕТИЛИРОВАНИЕ

Взаимодействием 3-этоксикарбонилкумарина с цианотиоацетамидом в кипящем *i*-PrOH в присутствии избытка Et₃N получен ранее не известный 4,5-диоксо-1-циано-3,4,5,6-тетрагидро[1]бензопирано[3,4-*c*]пиридин-2-тиолат триэтиламмония. Изучено его метилирование, протекающее региоселективно с образованием соответствующего S-метилпроизводного.

Ключевые слова: [1]бензопирано[3,4-*c*]пиридинтиолат, цианотиоацетамид, 3-этоксикарбонилкумарин, метилирование.

Различные кумарины с функциональными заместителями в положении 3 успешно применяются в синтезе производных бензопирано[3,4-*c*]пиридина [2–8]. Учитывая имеющиеся данные об антибактериальной [2], антипсихотической [9] активности и разнообразном практическом использовании подобных соединений [10], мы разработали метод получения ранее не известного [1]бензопирано[3,4-*c*]пиридин-2-тиолата аммония (1)



* Сообщение 1 см. [1].

и изучили его метилирование. Так, кипячение смеси эквимольных количеств 3-этоксикарбонилкумарина (**2**), цианотиоацетамида (**3**) и 1.5 экв. триэтиламина (**4**) в *i*-PrOH приводит к образованию тиолата **1** с выходом 46%. При проведении этой реакции в EtOH выход продукта **1** снижается до 28.5%.

Замена триэтиламина на N-метилморфолин с использованием EtOH в качестве растворителя также приводит к образованию тиолата **1**, однако выход последнего составляет всего 9%. Метилирование соли **1** избытком MeI в EtOH протекает региоселективно по атому серы с образованием пиридокумарина **5** с выходом 52.3%. Полученные соединения **1** и **5**, вероятно, существуют в лактамной таутомерной форме, что отчасти подтверждается данными их ИК и спектров ЯМР ^1H , а также многочисленными литературными аналогиями [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H (200 МГц) зарегистрированы на приборе Gemini 200 в ДМСО- d_6 , ИК спектры – на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных образцов осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон–гексан, 3:5, проявитель – пары иода).

4,5-Диоксо-1-циано-3,4,5,6-тетрагидро[1]бензопирано[3,4-с]пиридин-2-тиолат триэтиламмония (1). К суспензии 2.18 г (10 ммоль) кумарина **2** и 1 г (10 ммоль) цианотиоацетамида **3** в 20 мл *i*-PrOH добавляют 2 мл (15 ммоль) триэтиламина; полученную смесь кипятят 9 ч с обратным холодильником, далее охлаждают до 20 °С и выдерживают при этой температуре 24 ч. Образовавшийся осадок тиолата **1** отфильтровывают, последовательно промывают EtOH и Me₂CO. Выход 46%, желтые кристаллы. Т. пл. 198–200 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500, 3430, 3170 (NH, NH⁺); 2209 (CN); 1720, 1710 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.22 (9H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂); 3.16 (6H, к, *J* = 7.2, CH₃CH₂); 7.23, 7.56 и 9.05 (4H, три м, H_{аром}); 11.31 (1H, с, NH). Сигнал NH⁺ не проявляется, очевидно, вследствие дейтерообмена. Найдено, %: С 61.79; Н 5.77; N 11.36. С₁₉H₂₁N₃O₃S. Вычислено, %: С 61.44; Н 5.70; N 11.31.

2-Метилтио-4,5-диоксо-1-циано-3,4,5,6-тетрагидро[1]бензопирано[3,4-с]пиридин (5). Суспензию 1 г (2.7 ммоль) тиолата **1** в 15 мл 90% EtOH доводят до кипения и полученный раствор добавляют через складчатый фильтр к раствору 0.5 мл (8 ммоль) MeI в 5 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивают 0.5 ч при 50 °С и затем 24 ч при 20 °С. Осадок соединения **5** отфильтровывают, промывают EtOH и гексаном. Выход 52.3%, светло-желтые кристаллы. Т. пл. 276–277 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3210 (NH); 2214 (CN); 1700, 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.66 (3H, с, SCH₃); 7.51, 7.80 и 8.96 (4H, три м, H_{аром}). Сигнал группы NH не проявляется, вероятно, вследствие дейтерообмена. Найдено, %: С 58.99; Н 2.90; N 9.93. С₁₄H₈N₂O₃S. Вычислено, %: С 59.15; Н 2.84; N 9.85.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 918 (2003).
2. M. N. Gohar Abdel-Kerim, F. F. Abdel-Latif, M. S. El-Ktatny, *Indian J. Chem.*, **B25**, 404 (1986).
3. N. A. Ismail, F. A. Khalifa, A. A. Magd El Din, *Heterocycles*, **32**, 1101 (1991).

4. G. E. H. Elgemeie, A. H. H. Elghandour, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1230 (1990).
5. M. M. Ismail, M. S. Mohamed, *J. Serb. Chem. Soc.*, **51**, 249 (1986); *РЖХим*, 3Ж256 (1987).
6. J. Svetlik, F. Turecek, V. Hanus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2053 (1988).
7. M. Khodeir, M. Nabil, *Indian J. Chem.*, **B32**, 783 (1993); *РЖХим*, 5Ж175 (1995).
8. N. Gangadhar, G. L. D. Krupadanam, *Indian J. Chem.*, **B37**, 686 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 260363 (1998).
9. D. T. Connor, S. R. Miller, P. Ch. Unangst, L. D. Wise, US Pat. 5760050; *Chem. Abstr.*, **129**, 41081 (1998).
10. Т. К. Мандал, В. В. Кузнецов, А. Т. Солдатенков, *ХГС*, 1011 (1994).
11. С. Г. Кривоколыско, Дис. докт. хим. наук, Москва, 2001.

*Восточноукраинский национальный
университет им. В. Даля,
Луганск 91034, Украина
e-mail: ksg@lep.lg.ua*

*Поступило в редакцию 04.04.2003
После доработки 10.07.2004*

*^aИнститут органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913
e-mail: vpl@ioc.ac.ru*
