

В. К. Василин, Е. А. Кайгородова, С. И. Фирганг^а,
Г. Д. Крапивин

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛО[3',4':4,5]ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

Производные новой гетероциклической системы – изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридина – синтезированы последовательными превращениями в три стадии: изомеризацией 2-(2-оксо-2-*R*-этилтио)-3-пиридилцианидов, полученных алкилированием из замещенных 3-циано-2(1H)-пиридинтионов α -галогенметилкетонами в щелочной среде, в 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины; диазотированием аминогруппы с последующим нуклеофильным замещением диазониевой группы на азидо-, минуя стадию выделения диазониевых солей, и термолизом образовавшихся азидов.

Ключевые слова: 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины, 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридины, изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридины, 2-(2-оксо-2-*R*-этилтио)-3-пиридилцианиды, 3-циано-2(1H)-пиридинтионы.

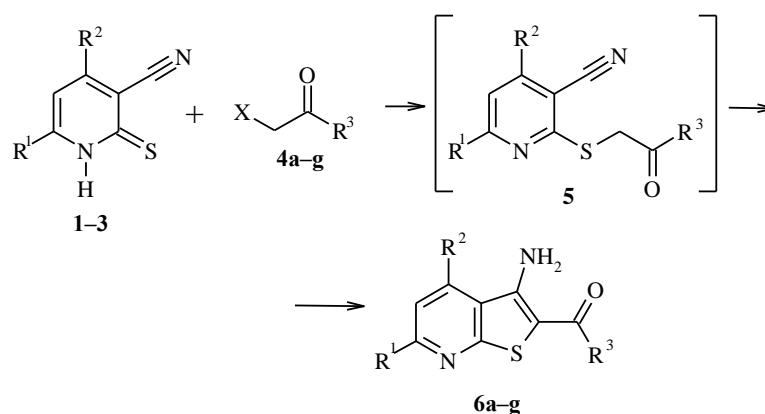
3-Циано-2(1H)-пиридинтионы широко используются для синтеза поликонденсированных гетероароматических систем [1–4]. Соединения, содержащие в своей структуре одновременно пиридиновый, тиофеновый и оксазольный циклы, получены нами ранее [5]. Целью настоящей работы является направленный синтез изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридинов и изучение их физико-химических характеристик.

В качестве исходных веществ для построения трициклической системы были использованы замещенные 3-циано-2(1H)-пиридинтионы **1–3** и α -галогенметилкетоны **4a–g**.

Взаимодействие пиридинтионов **1–3** с кетонами **4a–g** проводили в присутствии двукратного количества КОН для связывания выделяющегося галогеноводорода и обеспечения циклизации по Торпу–Циглеру промежуточных продуктов **5** в тиенопиридины **6**. Продукты алкилирования **5**, как показано в наших работах [6, 7], могут быть выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы, однако в данном случае они не были предметом нашего исследования.

3-Аминотиено[2,3-*b*]пиридины **6** представляют собой ярко-желтые кристаллы, хорошо растворимые в полярных растворителях, не растворимые в воде и алканах, их физико-химические характеристики приведены в табл. 1. Характеристики соединений **6a,d,g**, синтезированных нами ранее, приведены в [6–8].

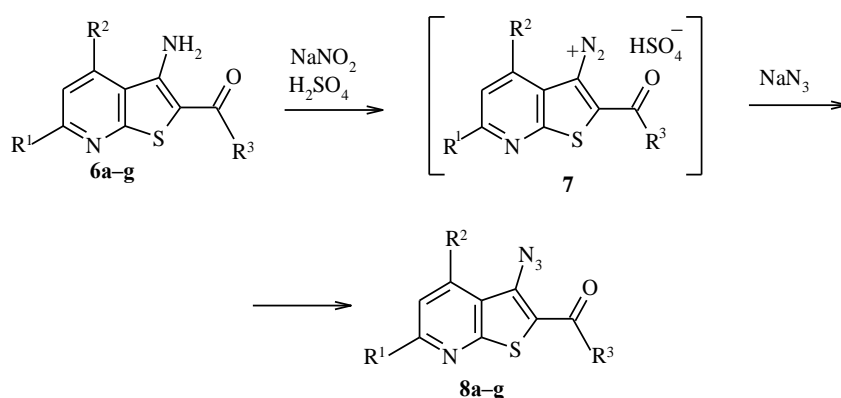
Для установления структуры тиенопиридинов **6** наиболее информативны данные ИК и ЯМР ¹N спектров (см. табл. 1). Так, в ИК спектрах соединений **6** отсутствуют полосы поглощения нитрильной группы в



1, 6a, 6d-g $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$; **2, 6b** $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^2 = \text{Me}$; **3, 6c** $R^1 = R^2 = \text{Me}$;
4a-c, 6a-c $R^3 = \text{Ph}$; **4d, 6d** $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **4e, 6e** $R^3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,4}$; **4f, 6f** $R^3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}$;
4g, 6g $R^3 = \text{Ad}^1$

области 2240–2215 и группы C=S тиамида при 1215–1220 cm^{-1} , характерные для соединений **1-3**, и появляются две полосы поглощения валентных колебаний связи N–H аминогруппы при 3520–3340 и 3315–3230 cm^{-1} , а также полоса поглощения сопряженной карбонильной группы при 1605–1590 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы всех протонов, причем уширенный синглет протонов аминогруппы наблюдается в области 7.32–8.17 м. д.

Реакцию диазотирования 3-аминотиенопиридинов **6** проводили в среде уксусной кислоты в присутствии конц. H_2SO_4 , что обеспечивало хорошую растворимость исходных компонентов при достаточно низких температурах (5–7 $^{\circ}\text{C}$). Низкая основность 2-ацилзамещенных аминотиенопиридинов в реакции диазотирования способствует содержанию в равновесной смеси достаточно большого количества свободного амина, необходимого для эффективного протекания реакции. Полученные в растворах диазотиевые соли **7a-g** сразу после освобождения от избытка азотистой кислоты вводили в реакцию нуклеофильного замещения с концентрированным водным раствором азиды натрия.



8a, 8d-g $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$; **8b** $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^2 = \text{Me}$; **8c** $R^1 = R^2 = \text{Me}$; **8a-c** $R^3 = \text{Ph}$;
8d $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$; **8e** $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-2,4}$; **8f, 8f** $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{-2,4}$; **8g** $R^3 = \text{Ad}^1$

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики замещенных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов 6а–г

Со-единение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	ИК спектр, ν , см ⁻¹		Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д. (<i>J</i> , Гц)						Выход, %
		С	Н	N		NH ₂	C=O	CH ₃ , с	OCH ₃ , с	CH ₂ O, с	H _{Py} , с	NH ₂ , с	другие протоны	
6a	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	<u>65.25</u>	<u>5.15</u>	<u>8.94</u>	137–138	3465	1595	2.66	3.45	4.80	7.01	8.10	7.27–7.90 (5H, м, H _{Ph})	92
		65.36	5.16	8.97		3260								
6b	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	<u>65.20</u>	<u>5.14</u>	<u>9.05</u>	126–127	3480	1590	2.84	3.41	4.53	7.22	7.98	7.50–7.76 (5H, м, H _{Ph})	90
		65.36	5.16	8.97		3305								
6c	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ OS	<u>68.20</u>	<u>5.01</u>	<u>9.94</u>	203–204	3520	1590	2.53	–	–	7.05	7.96	7.50–7.75 (5H, м, H _{Ph})	89
		68.06	5.00	9.92		3310								
6d	C ₁₇ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ S	<u>52.01</u>	<u>3.81</u>	<u>7.12</u>	135–136	3340	1605	2.66	3.45	4.80	7.00	8.17	7.62 (2H, д, ³ <i>J</i> = 8.1, 2,6-H _{Ar}), 7.82 (2H, д, ³ <i>J</i> = 8.1, 3,5-H _{Ar})	93
		52.18	3.86	7.16		3230								
6e	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	<u>53.64</u>	<u>3.69</u>	<u>7.37</u>	185–186	3400	1595	2.57	3.42	4.86	7.28	8.11	7.50–7.55 (2H, м, 5,6-H _{Ar}), 7.71 (1H, д, ⁴ <i>J</i> = 2.2, 3-H _{Ar})	90
		53.55	3.70	7.35		3298								
6f	C ₁₇ H ₁₄ F ₂ N ₂ O ₂ S	<u>58.72</u>	<u>4.05</u>	<u>8.05</u>	169–170	3410	1595	2.58	3.43	4.87	7.28	8.07	7.20 (1H, д, ⁴ <i>J</i> = 2.7, 3-H _{Ar}), 7.33 (1H, д, ³ <i>J</i> = 8.6, ⁴ <i>J</i> = 2.7, 5-H _{Ar}), 7.63 (1H, д, ³ <i>J</i> = 8.6, 6-H _{Ar})	92
		58.61	4.05	8.04		3310								
6g	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	<u>68.22</u>	<u>7.11</u>	<u>7.50</u>	176–177	3370	1600	2.80	3.48	4.63	7.13	7.32	1.79–1.90 (6H, м, H _{Ad}), 2.06–2.20 (9H, м, H _{Ad})	96
		68.08	7.07	7.56		3250								

**Некоторые физико-химические характеристики
3-азидо-2-ацилтиено[2,3-*b*]пиридинов 8a–g**

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. разл., °С	ИК спектр, ν , cm^{-1}		Вы- ход, %
		С	Н	N		N ₃	C=O	
8a	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	<u>60.55</u>	<u>4.19</u>	<u>16.50</u>	115–117	2110	1625	74
		60.34	4.17	16.56				
8b	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	<u>60.39</u>	<u>4.18</u>	<u>16.52</u>	114–115	2110	1625	79
		60.34	4.17	16.56				
8c	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ OS	<u>62.39</u>	<u>3.93</u>	<u>18.10</u>	118–119	2115	1630	78
		62.32	3.92	18.17				
8d	C ₁₇ H ₁₃ BrN ₄ O ₂ S	<u>49.00</u>	<u>3.16</u>	<u>13.36</u>	126–128	2105	1625	75
		48.93	3.14	13.43				
8e	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ S	<u>50.32</u>	<u>2.98</u>	<u>13.60</u>	122–124	2125	1640	83
		50.13	2.97	13.69				
8f	C ₁₇ H ₁₂ F ₂ N ₄ O ₂ S	<u>54.70</u>	<u>3.25</u>	<u>14.91</u>	118–119	2125	1640	73
		54.54	3.23	14.97				
8g	C ₂₁ H ₂₄ N ₄ O ₂ S	<u>63.81</u>	<u>6.13</u>	<u>14.06</u>	120–122	2125	1635	82
		63.61	6.10	14.13				

Полученные 3-азидо-2-ацилтиено[2,3-*b*]пиридины (**8**) – кристаллические вещества от бледно-кремового до светло-желтого цвета, темнеющие на воздухе, температуры разложения которых лежат в диапазоне 114–128 °С (табл. 2).

Структура пиридинов **8** подтверждена данными ИК, ЯМР ¹H и масс-спектров (табл. 2, 3, 6). В ИК спектрах продуктов **8** присутствует характеристичная очень интенсивная полоса поглощения азидной группы при 2105–2125 cm^{-1} . Замена аминокгруппы на азидную приводит к смещению полос поглощения карбонильной группы в область более высоких частот в среднем на 40 cm^{-1} и составляет 1625–1660 cm^{-1} (табл. 4). В спектрах ЯМР ¹H, в сравнении с таковыми для исходных аминотиенопиридинов **6**, отсутствует сигнал протонов аминокгруппы; сигнал протона пиридинового цикла смещается в область более слабых полей ($\Delta\delta = 0.25\text{--}0.35$ м. д.).

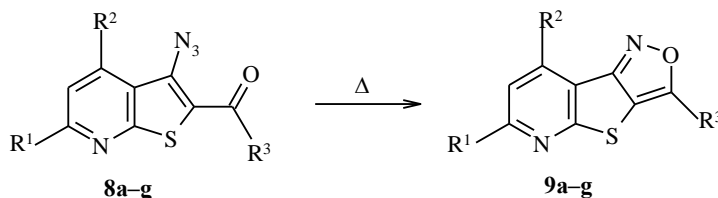
**Спектры ЯМР ¹H некоторых из синтезированных
3-азидо-2-ацилтиено[2,3-*b*]пиридинов 8**

Соеди- нение	ЯМР ¹ H, δ , м. д. (<i>J</i> , Гц)				
	CH ₃ , с	CH ₃ O, с	CH ₂ O, с	H _{py} , с	другие протоны
8a	2.50	3.38	4.76	7.26	7.07–7.62 (5H, м, H _{Ph})
8d	2.64	3.51	5.05	7.46	7.80 (2H, д, ³ <i>J</i> = 8.1, 2,6-H _{Ar}), 7.87 (2H, д, ³ <i>J</i> = 8.1, 3,5-H _{Ar})
8e	2.63	3.50	5.03	7.46	7.63 (1H, д, ³ <i>J</i> = 8.3, 6-H _{Ar}), 7.74 (1H, д, ³ <i>J</i> = 8.3, ⁴ <i>J</i> = 2.2, 5-H _{Ar}), 7.79 (1H, д, ⁴ <i>J</i> = 2.2, 3-H _{Ar})
8f	2.62	3.49	5.03	7.45	7.24–7.90 (3H, м, H _{Ar})
8g	2.62	3.47	4.98	7.40	1.70–1.82 (6H, м, H _{Ad}), 2.00–2.15 (9H, м, H _{Ad})

Физико-химические характеристики соединений **9**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
9a	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	65.93	4.50	9.07	183–184	81
		65.79	4.55	9.03		
9b	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	65.95	4.52	9.05	176–177	77
		65.79	4.55	9.03		
9c	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ OS	68.66	4.29	10.02	202–203	84
		68.55	4.31	9.99		
9d	C ₁₇ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ S	52.29	3.36	7.18	259–260	83
		52.45	3.37	7.20		
9e	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	53.72	3.18	7.39	242–243	72
		53.84	3.19	7.39		
9f	C ₁₇ H ₁₂ F ₂ N ₂ O ₂ S	59.00	3.50	8.11	233–234	78
		58.95	3.49	8.09		
9g	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	68.30	6.55	7.58	191–192	83
		68.45	6.56	7.60		

Карбонильная группа, находящаяся по соседству с азидной, ускоряет процесс разложения азидов при наличии π-сопряжения благодаря образованию переходного состояния, в котором нуклеофильная атака неподеленной пары электронов атома кислорода проходит по атому азота в плоскости молекулы, что способствует образованию изоксазолов [9, 10]. Аналогичная картина наблюдается в случае термолитического разложения 3-азидо-2-ацилтиенопиридинов **8a–g**, приводящего к образованию производных новой гетероароматической системы – изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридина **9**.



8a, 8d–g, 9a, 9d–g R¹ = Me, R² = CH₂OMe; **8b, 9b** R¹ = CH₂OMe, R² = Me;
8c, 9c R¹ = R² = Me; **8a–c, 9a–c** R³ = Ph; **8d, 9d** R³ = C₆H₄Br-4; **8e, 9e** R³ = C₆H₃Cl₂-2,4;
8f, 9f R³ = C₆H₃F₂-2,4; **8g, 9g** R³ = Ad¹

Реакцию разложения азидов **8a–g** проводили в *m*-ксилоле при температуре кипения растворителя. Процесс завершается примерно при 30 мин кипячения (по данным ТСХ). Изоксазолотиенопиридины **9a–g** выделены из реакционной смеси с выходами 72–83%.

Продукты **9** – бесцветные кристаллические вещества, не растворимые в воде, алканах, эфире, растворимые в галогеналканах. Некоторые физико-химические характеристики соединений **9** представлены в табл. 4, 5.

Спектральные характеристики 3-R-изоксазоло[3'.4':4.5]тиено[2.3-b]пиридинов 9

Соединение	УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ)	ИК спектр, ν , см ⁻¹ , C=C, C=N	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д. (J, Гц)				
			-CH ₃ , с	-O-CH ₃ , с	-CH ₂ -O-, с	H _{py} , с	другие протоны
9a	212(4.33), 221(4.26) 245(4.19), 254(4.18) 288(4.53), 335(3.90)	1600	2.65	3.54	4.87	7.41	7.45–7.83 (5H, м, H _{Ph})
9b	212(4.32), 222(4.26) 245(4.13), 257(4.07) 287(4.43), 337(3.87)	1605	2.81	3.46	4.60	7.46	7.51–7.84 (5H, м, H _{Ph})
9c	–	1600	2.60 2.75	–	–	7.30	7.52–7.83 (5H, м, H _{Ph})
9d	210(4.12), 227(3.96) 247(3.90), 256(3.93) 292(4.34), 336(4.14)	1605	2.72	3.61	5.01	7.28	7.42 (2H, д, ³ J = 8.1, 3,5-H _{Ar}), 7.71 (2H, д, ³ J = 8.1, 2,6-H _{Ar})
9e	–	1600	2.64	3.50	4.91	7.46	7.67 (1H, д, д, ³ J = 8.3, ⁴ J = 2.2, 5-H _{Ar}), 7.89 (1H, д, ³ J = 8.3, 6-H _{Ar}), 7.95 (1H, д, ⁴ J = 2.2, 3-H _{Ar})
9f	207(4.54), 225(4.24) 242(4.16), 253(4.03) 287(4.56), 388(3.89)	1605	2.66	3.52	4.91	7.46	7.33 (1H, д, ⁴ J = 2.7, 3-H _{Ar}); 7.48 (1H, д, д, ³ J = 8.6, ⁴ J = 2.7, 5-H _{Ar}), 8.08 (1H, д, ³ J = 8.6, 6-H _{Ar})
9g	212(4.02), 221(4.10) 238(4.00), 244(4.06) 275(4.39), 322(3.57)	1603	2.67	3.58	4.93	7.38	1.83 (6H, м, H _{Ad}), 2.24 (9H, м, H _{Ad})

Т а б л и ц а 6

Значения m/z ($I_{отн}$, %) основных характеристических ионов в масс-спектрах 3-азидотиено[2.3-*b*]пиридинов (8) и изоксазолотиенопиридинов (9)

Соединение	M^+ (азид)	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9	Φ_{10}
8a	338 (1.4)	310 (5.1)	280 (9.8)	45 (13.0)	265 (-)	149 (1.0)	105 (78.0)	121 (18.5)	77 (100)	295 (36.6)	267 (-)
8d*	417 (-)	388 (5.5)	359 (8.0)	45 (37.8)	344 (-)	228 (-)	183 (100)	199 (28.7)	155 (54.5)	373 (17.8)	342 (-)
8f	374 (5.4)	346 (8.0)	316 (14.1)	45 (13.6)	301 (-)	185 (-)	141 (100)	157 (16.6)	113 (34.4)	331 (51.3)	303 (10.2)
8g	396 (4.0)	368 (30.6)	338 (22.0)	45 (14.9)	323 (-)	207 (-)	163 (-)	179 (-)	135 (100)	353 (16.6)	325 (9.7)
9a	-	310 (22.1)	280 (16.5)	45 (11.5)	265 (-)	149 (-)	105 (81.9)	121 (17.3)	77 (100)	295 (51.2)	267 (5.1)
9b	-	310 (31.5)	280 (100)	45 (5.4)	265 (3.0)	149 (0.4)	105 (24.4)	121 (6.8)	77 (24.1)	-	-
9c	-	280 (100)	280 (100)	-	265 (2.2)	149 (0.4)	105 (18.5)	121 (7.4)	77 (25.8)	-	-
9d*	-	388 (35.5)	359 (18.0)	45 (7.0)	344 (-)	228 (-)	183 (100)	199 (20.4)	155 (70.0)	373 (29.0)	342 (-)
9f	-	346 (54.4)	316 (38.1)	45 (7.0)	301 (7.0)	185 (-)	141 (100)	157 (17.6)	113 (29.8)	331 (97.0)	303 (19.8)
9g	-	368 (64.6)	338 (49.0)	45 (13.0)	323 (3.9)	207 (-)	163 (6.7)	179 (-)	135 (100)	353 (27.8)	325 (17.5)

*Приведены значения m/z фрагментов, содержащих более легкий изотоп брома.

Межатомные расстояния (d , Å) в молекуле изоксазолотиенпиридина **9a**

Связь	Гетероциклическая система	Изолированный гетероцикл	Связь	Гетероциклическая система	Изолированный гетероцикл
N(1)–C(1)	1.357	1.347	C(6)–C(7)	1.490	1.377 (Tf) 1.462 (Isox)
C(1)–C(2)	1.416	1.407	C(7)–S	1.667	1.672
C(2)–C(3)	1.398	1.396	S–C(5)	1.736	1.672
C(3)–C(4)	1.398	1.396	C(6)–N(2)	1.341	1.342
C(4)–C(5)	1.435	1.407 (Py) 1.377 (Tf)	N(2)–O(1)	1.320	1.320
C(5)–N(1)	1.343	1.347	O(1)–C(8)	1.428	1.411
C(4)–C(6)	1.438	1.342	C(8)–C(7)	1.381	1.379

Отметим, что набор основных линий в масс-спектрах изоксазолотиенопиридинов **9** и соответствующих им азидов **8** идентичен (табл. 6). Это позволяет утверждать, что экструзия молекулы азота из молекулярного иона азидов сопровождается перегруппировкой в соответствующий ион-радикал изоксазола (Φ_1). Дальнейшие процессы фрагментации Φ_m^+ не зависят от того, каким путем получена эта частица: непосредственно из молекулы изоксазолотиенопиридина или в результате разложения молекулярного иона азидов. Основные направления фрагментации молекулярного иона соединений **8** и **9** представлены на рис. 1.

Одним из приоритетных направлений распада изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридинов, содержащих метоксиметильный фрагмент, является выброс молекулы формальдегида, сопровождающийся образованием катион-радикала Φ_2 (M^+ для соединения **9c**). При отрыве метоксиметильной группы образуются катионы Φ_3 ($CH_2=O^+-CH_3$) и Φ_4 . Дальнейшая фрагментация катион-радикала Φ_2 может протекать по двум направлениям: а) отщепление метильного радикала с образованием катиона Φ_4 ; б) диссоциация, приводящая к катиону Φ_5 , продукты распада которого (катионы Φ_6 , Φ_7 , Φ_8) дают самые интенсивные сигналы в масс-спектре.

Другое направление фрагментации M^+ (Φ_1) включает отщепление метильного радикала, перегруппировку образующегося катиона Φ_9 с переносом протона на пиридиновый атом азота (перегруппировочный ион Φ_{9a}) и последующую экструзию молекулы окиси углерода. Фрагментация катиона Φ_{10} приводит к образованию метилникотинонитрила и неустойчивого катиона Φ_5 .

Таким образом, масс-спектральная фрагментация 3-азидо-2-ацилтиено[2,3-*b*]пиридинов **8** и изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридинов **9** протекает по общей схеме. На начальной стадии фрагментации распада подвергается метоксиметильная группировка молекулы.

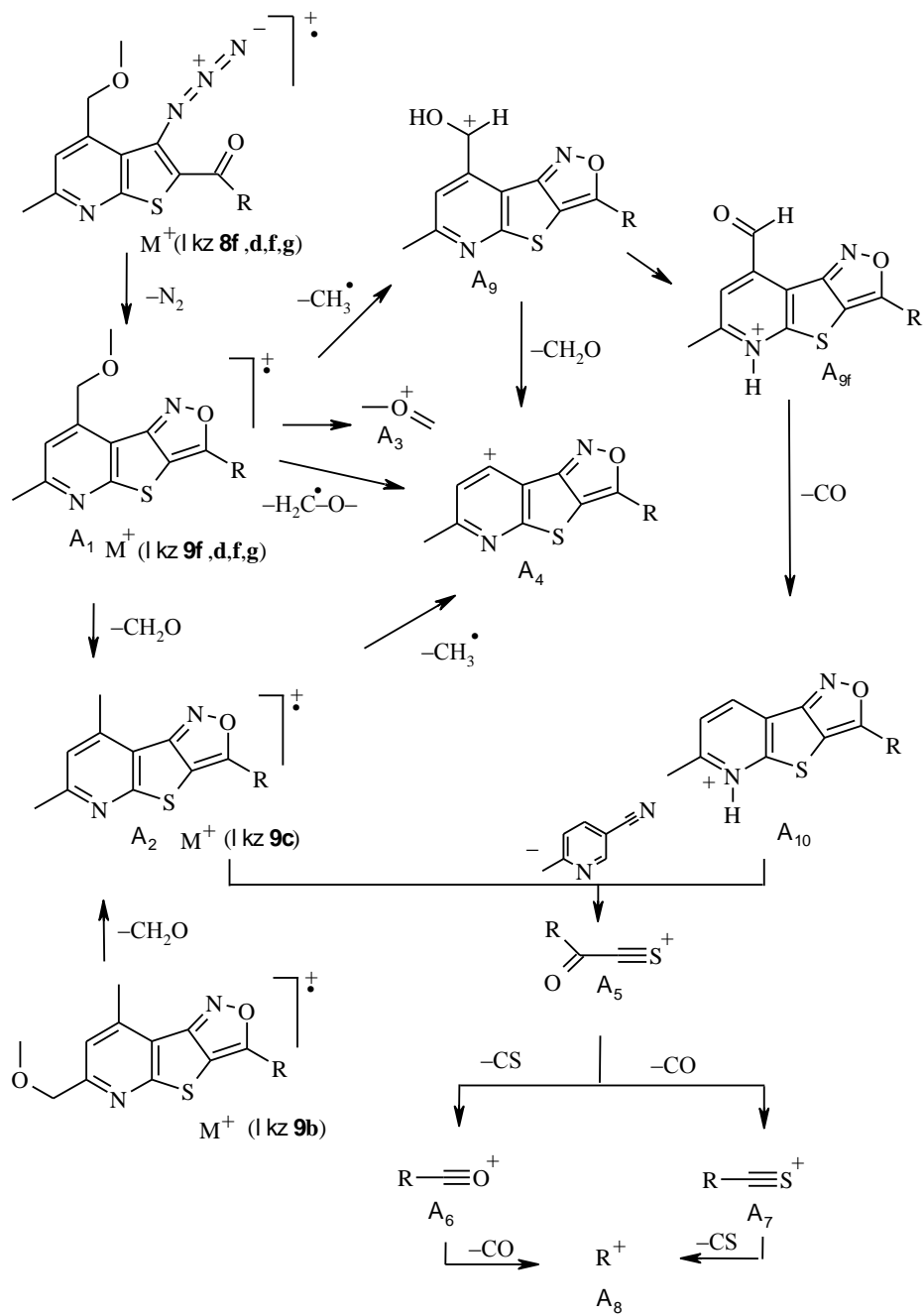


Рис. 1. Основные пути фрагментации 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридинов **8** и изоксазолотиенопиридинов **9**

Согласно квантово-химическому исследованию структуры 6-метил-8-метоксиметил-3-фенилизоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридина (**9a**) (метод AM1), сочетание трех разных типов гетероциклов в одной молекуле приводит к значительным изменениям межатомных расстояний в ароматической системе по сравнению с соответствующими связями изолированных циклов. Интересной особенностью является то, что связи, общие для гетероциклов, становятся более длинными в сравнении с таковыми для изолированных систем (рис. 2, табл. 7).

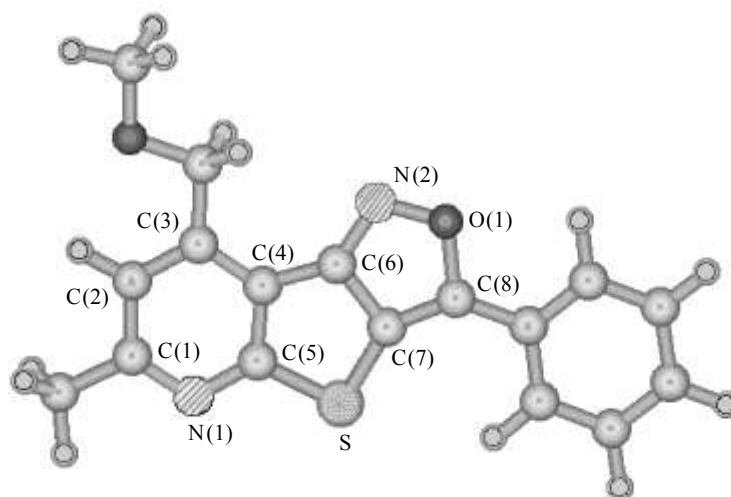


Рис. 2. Проекция пространственной структуры соединения **8a**, полученная методом AM1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры записаны на приборах Specord UV-vis и Specord M-40 в диапазоне 200–700 нм в кварцевых кюветках толщиной 10 мм в этаноле, ИК спектры – на спектрометре Specord 71 IR-20 в области 3600–650 см⁻¹, призмы NaCl, KBr. Кристаллические вещества записывали в виде взвеси в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на приборе Varian CN-6 при ионизирующем напряжении 70 эВ и температурах 50–180 °С.

3-Амино-2-бензоил-4-метил-6-метоксиметилтиено[2,3-*b*]пиридин (6b**).** К суспензии 1.94 г (0.01 моль) 3-циано-2(1H)-пиридинтиона **2** в 20 мл ДМФА прибавляют 5.6 мл 10% водного раствора КОН (0.01 моль). Затем при перемешивании вносят 1.99 г (0.01 моль) фенацилбромида, выдерживают 10–15 мин при комнатной температуре. Далее прибавляют еще 5.6 мл 10% водного раствора КОН и перемешивают реакционную смесь в течение 20 мин, после чего образовавшийся осадок отделяют, промывают последовательно водой и смесью этанол–вода, 1:1, сушат на воздухе. Фильтрат разбавляют двукратным количеством воды, выпавший хлопьевидный осадок отделяют, промывают водой, перекристаллизуют из этанола. Аналогично получают соединения **6a**, **6c–g**.

3-Азидо-2-бензоил-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-*b*]пиридин (8a**).** К раствору 1.69 г (0.005 моль) вещества **6a** в 12 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 0.6 мл конц. H₂SO₄. Охлаждают реакционную смесь на ледяной бане до +5–+8 °С и медленно, небольшими порциями, вносят раствор 0.48 г (0.007 моль) нитрита натрия в 2 мл воды. Перемешивают в течение 20 мин, затем нейтрализуют избыток азотистой кислоты мочевиной (контроль по иодкрахмальной бумаге) и по каплям в течение 10 мин вводят раствор 0.46 г (0.007 моль) азидата натрия в 2 мл воды. Продолжают перемешивание в течение часа. Затем реакционную массу медленно выливают в воду с тонко измельченным

льдом. Выделившийся осадок азида **6a** отделяют, промывают на фильтре холодной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат над концентрированной серной кислотой. Аналогично получают 3-азидо-2-ацилтиено[2,3-*b*]пиридины **8b–g**.

6-Метил-8-метоксиметил-3-фенилизоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин (9a). Кипятят 1.69 г (0.005 моль) соединения **8a** в 30 мл *m*-ксилола в течение 30 мин. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 40 мл гексана (петролейного эфира). Выпавшие кристаллы изоксазолотиенопиридина отделяют, промывают гексаном, сушат на воздухе. Очищают перекристаллизацией из ДМФА. Соединения **9b–g** получают по аналогичной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Артемов, В. А. Иванов, А. В. Кошкаров, А. М. Шестопалов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 104 (1998).
2. В. А. Артемов, А. М. Шестопалов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 512 (1996).
3. В. А. Иванов, В. А. Артемов, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов, В. И. Нестеров, Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов, *ХГС*, 115 (1996).
4. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, Е. Ю. Камбулов, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 1024 (1997).
5. В. К. Василин, Е. А. Кайгородова, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 565 (2000).
6. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, С. Н. Михайличенко, В. К. Василин, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 1432 (1996).
7. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, С. Н. Михайличенко, В. К. Василин, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 337 (1999).
8. С. Н. Михайличенко, Н. Я. Губанова, Е. А. Кайгородова, В. А. Ковардаков, Л. Г. Богачук, В. Н. Заплишний, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, **41**, вып. 1, 63 (1998).
9. L. K. Dyal, N. J. Dickson, *Austral. J. Chem.*, **33**, 91 (1980).
10. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996, 378.

Кубанский государственный
технологический университет,
Краснодар 350072, Россия
e-mail: organics@kubstu.ru

Поступило в редакцию 05.08.2001

^aИнститут органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 119991