

УДК 547.834.2

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТИЛ 5-(3-АМИНОТИЕНО[2,3-В] ПИРИДИН-2-ИЛ)-2-ТИОФЕНКАРБОКСИЛАТОВ

¹Кайгородова Е.А., ¹Макарова Н.А., ¹Костенко Е.С., ²Беспалов А.В.,
²Пушкарева К.С., ³Конюшкин Л.Д.

¹ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный аграрный университет», Краснодар,
e-mail: e_kaigorodova@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар;

³ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН, Москва

Взаимодействием 2-меркаптоникотинитрилов с метил 5-бромметил-2-тиофенкарбоксилатом, в присутствии двукратного количества гидроксида калия, синтезированы метил 5-(3-аминотиено[2,3-б] пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилаты. Промежуточные продукты алкилирования метил 5-(4,6-диметил -3-циано-2-пиридилсульфанилметил)-2-тиофенкарбоксилат и метил 5-(6-метил-4-метоксиметил-3-циано-2-пиридилсульфанилметил)-2-тиофенкарбоксилат также выделены в свободном виде и охарактеризованы. При вовлечении метил 5-(3-амино-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-б]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилата в реакцию с электрофильными реагентами: бензоилхлоридом и тетрагидрофураном получены соответственно метил 5-(6-метил-4-метоксиметил-3-фенилкарбоксамидотиено[2,3-б]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилат и метил 5-(6-метил-4-метоксиметил-3-(1Н-пиррол-1-ил)тиено[2,3-б]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилат. Кипячение метил 5-(3-амино-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-б]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилата с гидразингидратом в этаноле приводит к образованию соответствующего гидразида. Структура синтезированных соединений подтверждена совокупностью элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹Н-спектров. С использованием теории функционала плотности осуществлен квантово-механический расчет стереоструктуры синтезированных веществ. Показано влияние заместителей на передачу электронных эффектов и объяснены причины смещения положения сигналов в спектрах при различных заместителях.

Ключевые слова: метил 5-(3-аминотиено[2,3-б]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилат, ИК-, ЯМР ¹Н спектры, стереоструктура, квантово-механическое моделирование

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES METHYL 5-(3-AMINOTHIENO[2,3-B] PYRIDIN-2-YL)-2 – THIOPHENECARBOXYLATES

¹Kaygorodova E.A., ¹Makarova N.A., ¹Kostenko E.S., ²Bespalov A.V.,
²Pushkareva K.S., ³Konyushkin L.D.

¹Kuban State Agrarian University, Krasnodar, e-mail: e_kaigorodova@mail.ru;

²Kuban State University, Krasnodar;

³Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow

Interaction of 2-mercaptonicotinonitril with methyl 5-bromomethyl-2- thiophenecarboxylate in the presence of two equivalents of potassium hydroxide synthesized methyl 5-(3-aminothiено[2,3-б]pyridin-2-yl)-2- thiophenecarboxylates. Intermediate products of alkylation methyl 5-(3-cyano-4,6-dimethyl-2-pyridylsulfanylmethyl)-2-thiophenecarboxylate and methyl 5-(3-cyano-4-methoxymethyl-6-methyl-2-pyridylsulfanylmethyl)-2-thiophenecarboxylate is also made in a free form and characterized. With the involvement of methyl 5-(3-amino-4-methoxymethyl-6-methylthieno[2,3-б]pyridin-2-yl)-2-thiophenecarboxylate react with electrophilic reagents: benzoylchloride and tetrahydrofuran obtained methyl 5-(4-methoxymethyl-6-methyl-3-phenylcarboxamidothiено[2,3-б]pyridin-2-yl)-2-thiophenecarboxylate and methyl 5-(4-methoxymethyl-6-methyl-3-(1H-1-pyrrolyl)thieno[2,3-б]pyridin-2-yl)-2-thiophenecarboxylate. Boiling methyl 5-(3-amino-4-methoxymethyl-6-methylthieno[2,3-б]pyridin-2-yl)-2-thiophenecarboxylate with hydrazinehydrate in ethanol leads to the formation of the corresponding hydrazide. The structure of the synthesized compounds is confirmed by the aggregate of elemental analysis, IR, NMR ¹H spectra. Using the density functional theory held quantum-mechanical calculation of stereostructure synthesized substances. Shows the effect of substituents on the transfer of electronic effects and explained the reasons for the offset position of the signals in the spectra at different substituents.

Keywords: methyl 5-(3-aminothiено[2,3-б]pyridin-2-yl)-2- thiophenecarboxylate, IR, NMR ¹H spectras, stereo-structure, quantum-mechanical modeling

Среди описанных в литературе 2-гетарилтиено[2,3-б]пиридин-3-иламинов нами не найдено ни одного примера 2-(2-тиенил) производных. В то же время синтез, стереохимия, превращения и биологические свойства их ближайших аналогов – 2-(2-фурил) производных хорошо изучены [2, 6]. Целью настоящей работы является синтез 2-(2-тиенил)тиено[2,3-б]пиридин-3-иламинов, изучение их превращений и стереохимии синтезированных веществ,

используя возможности квантово-химического моделирования с применением теории функционала плотности [5, 7] в программном комплексе HyperChem 8.03.

Для синтеза искомого вещества использована реакция 2-меркаптоникотинитрилов **1а,б** с метил 5-(бромметил) тиофен-2-карбоксилатом **2** в присутствии биэквивалентного количества KOH, протекающая в два этапа (алкилирование и последующая гетероциклизация по Торпу-Циглеру).

При этом метил 5-(3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилаты **3** получены с выходом более 85% (табл. 1).

Промежуточные продукты алкилирования **4а,б** также выделены в свободном виде, охарактеризованы и введены в реакцию с эк-

вивалентным количеством KOH. Выход продуктов **3а,б** в пересчете на исходные нитрилы примерно такой же, как в первом случае. Однако в первом случае при проведении «one-pot»-процесса экономится растворитель и сокращается время синтеза.

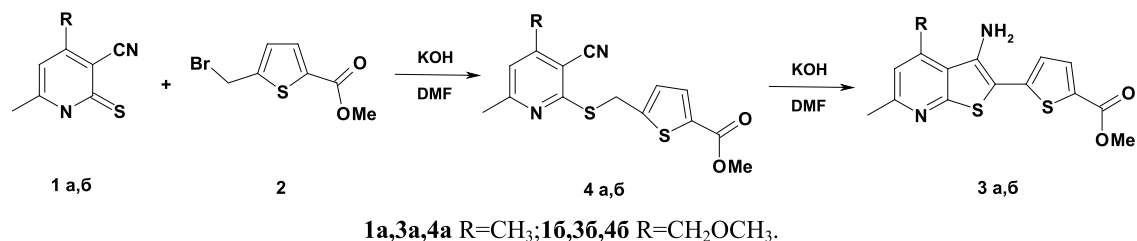


Схема 1

Таблица 1

Данные элементного анализа, температуры плавления и выходы соединений **3–7**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			T _{пл} , °C	Выход, %
		Вычислено, %				
		C	H	N		
3а	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	56,46 56,58	4,44 4,43	8,76 8,80	204–205	85
3б	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ S ₂	54,98 55,15	4,61 4,63	8,03 8,04	164–165	87
4а	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	56,49 56,58	4,47 4,43	8,85 8,80	153–154	83
4б	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ S ₂	55,05 55,15	4,59 4,63	8,12 8,04	126–128	85
5	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	59,98 61,04	4,43 4,45	6,19 6,19	99–100	96
6	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ S ₂	59,88 60,28	4,49 4,55	7,00 7,03	201–202	75
7	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂	51,66 51,70	4,60 4,63	15,99 16,08	220–221	80

Данные элементного анализа, температуры плавления и выходы соединений **3** и **4** представлены в табл. 1. Метил 5-(3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилаты **3а,б** – кристаллы желтого цвета, в то время как S-алкилпроизводные **4а,б** – бесцветные вещества. Как следует из табл. 1, температуры плавления тиено[2,3-*b*]пиридинов **3** существенно выше, чем их нециклических изомеров **4**.

В сравнении с ИК спектрами S-алкилпроизводных **4а,б** в спектрах продуктов их изомеризации по Торпу-Циглеру **3а,б** исчезает полоса валентных колебаний цианогруппы соответственно при 2218 и 2220 см⁻¹, а также появляются две полосы валентных колебаний ν_{N-H} в области 3453–3412 и 3372–3319 см⁻¹ (табл. 2). В спектрах ЯМР ¹H соединений **3а,б** наблюдаются: исчезновение синглетных сигналов прото-

нов при 4,77 и 4,54 м.д., соответствующих группе S-CH₂ алкилпроизводных **4а,б**; появление уширенных синглетов с интенсивностью 2H, регистрирующихся при 5,35 и 5,74 м.д., соответствующих аминогруппе, в положении 3, что является характерным для тиено[2,3-*b*]пиридинов [4].

Исследование реакционной способности NH₂-группы метил 5-(3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилатов с электрофильными реагентами проведено на примере соединения **3б**, которое легко реагирует с хлористым бензоилом и диметокситетрагидрофураном (схема 2).

Моноацилирование **3б** бензоилхлоридом проводится при кипячении в хлороформе при 10% избытке хлорангидрида. N-Бензоилпроизводное **5** выделяется в виде бесцветных кристаллов с выходом 96% (табл. 1).

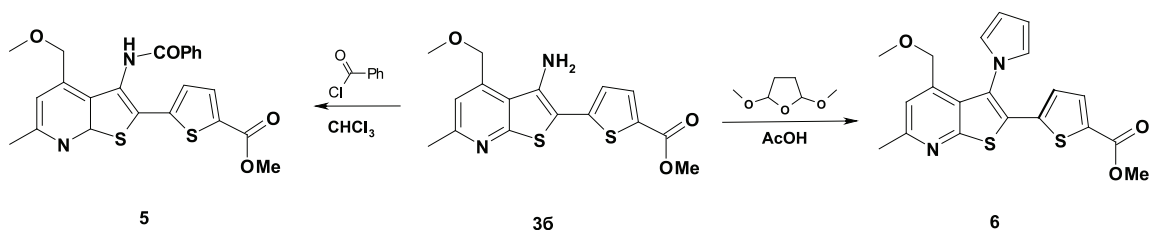


Схема 2

Реакцию 5-(3-аминотиено[2,3-*b*] пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилата **36** с 2,5-диметокситетрагидрофураном осуществляют аналогично [3] при кипячении в уксусной кислоте, используя 20% избыток диметокситетрагидрофурана. Как и в случае ацилирования бензоилхлоридом, реакционная масса в процессе синтеза обесцвечивается. Образующееся 3-(1-пир-

ролил) производное представляет собою бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных растворителях, его выход составляет 75% (табл. 1).

5-(3-Амино-6-метил-4-метоксиметил-тиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбогидразид **7** получают взаимодействием **36** с гидразингидратом в этаноле с выходом 80%.

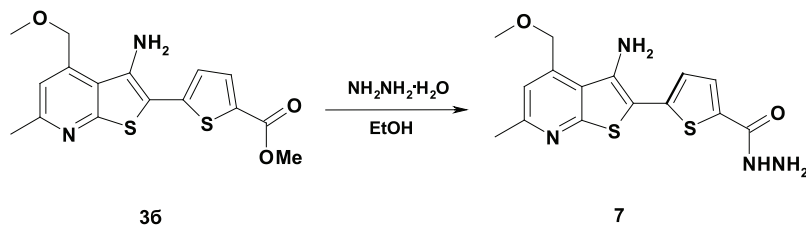


Схема 3

Таблица 2

Данные ИК и ЯМР ¹H спектров исследуемых соединений 3–7

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ¹ H (δ , м. д. и КССВ, J, Гц)
3a	3453,3372 (NH); 1701 (C=O сл. эфира); 1298 (C–O–C сл. эфира)	2,50, 2,77 (оба с, по 3H, 4-CH ₃ _{3py} , 6-CH ₃ _{3py}); 3,83 (с, 3H, COOCH ₃); 5,35 (уш. с, 2H, NH ₂); 7,03 (с, 1H, 5-H _{py}); 7,30 (д, 1H, 4-H _{тиофена} ? J = 4,1); 7,79 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 4,1)
3б	3412,3319 (NH); 1711 (C=O сл. эфира); 1279 (C–O–C)	2,55 (с, 3H, 6-CH ₃); 3,38 (с, 3H, OCH ₃); 3,83 (с, 3H, COOCH ₃); 4,84 (с, 2H, OCH ₂); 5,74 (уш. с, 2H, NH ₂); 7,24 (с, 1H, 5-H _{py}); 7,31(д, 1H, 4-H _{тиофена} ? J = 4,1); 7,79 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 4,1)
4a	2218 (CN); 1701 (C=O сл. эфира); 1298 (C–O–C сл. эфира)	2,41, 2,56 (оба с, по 3H, 4-CH ₃ _{3py} , 6-CH ₃ _{3py}); 3,77 (с, 3H, COOCH ₃); 4,77 (с, 2H, SCH ₂); 7,16, (д, 1H, 4-H _{тиофена} ? J = 3,7); 7,18 (с, 1H, 5-H _{py}); 7,61 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 3,7)
4б	2220 (CN); 1715 (C=O сл. эфира); 1279 (C–O–C сл. эфира)	2,61 (с, 3H, 6-CH ₃ _{3py}); 3,37(с, 3H, 4-OCH ₃); 3,77 (с, 3H, COOCH ₃); 4,54 (с, 2H, SCH ₂); 4,79 (с, 2H, OCH ₂); 7,20, (д, 1H, 4-H _{тиофена} ? J = 3,7); 7,26 (с, 1H, 5-H _{py}); 7,61 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 3,7)
5	3482 (NH); 1709 (C=O сл. эфира); 1659 (C=O амида); 1279 (C–O–C сл. эфира)	2,55 (с, 3H, 6-CH ₃ _{3py}); 2,87 (с, 3H, 4-OCH ₃); 2,95 (с, 3H, COOCH ₃); 3,72 (с, 2H, OCH ₂); 6,55 (с, 1H, H _{py}); 6,75 (д, 1H, 4-H _{тиофена} ? J = 4,1); 6,81(дд, 2H, 3,5-H _{rh} , J = 6,8, J = 6,3); 6,87 (д, 1H, 4-H _{rh} , J = 6,3); 6,97 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 4,1); 7,24 (д, 2H, 2,6-H _{rh} , J = 6,8); 9,62 (с, 1H, NH)
6	1718 (C=O сл. эфира); 1260 (C–O–C сл. эфира)	2,60 (с, 3H, 6-CH ₃ _{3py}); 3,16 (с, 3H, OCH ₃); 3,78 (с, 3H, COOCH ₃); 3,90 (с, 2H, OCH ₂); 6,47 (с, 2H, β -H _{pytol}); 6,95 (д, 1H, α -H _{pytol}); 7,26 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 4,1); 7,36(с, 1H, 5-H _{py}); 7,70(д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 4,1)
7	1674 (C=O амида); 3374, 3328 (NH); 3249, 3243, 3237 (NH)	2,55 (с, 3H, 6-CH ₃ _{3py}); 3,38 (с, 3H, OCH ₃); 4,01 (с, 2H, OCH ₂); 6,41 (с, 1H, H _{py}); 4,45 (уш. с, 2H, NNH ₂); 5,59 (уш.с, 2H, NH ₂); 6,45 (д, 1H, 4-H _{тиофена} ? J = 4,1) и 6,91 (д, 1H, 3-H _{тиофена} ? J = 4,1); 9,78 (с, 1H, NH)

Синтезированные тиофензамещенные тиенопиридины имеют систему сопряженных связей, что дает возможность предположить плоское или близкое к плоскому строение их молекул.

Для расчета геометрии исследуемых соединений **3a-7** использовался гибридный метод B3LYP [5,7] с обменным функционалом Беке (B3) и корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (LYP) в валентно-расщепленном базисном наборе 6-31G(*d,p*) с добавлением шести поляризационных *d*-функций для неводородных атомов и трех *p*-функций для атомов водорода. Результаты расчета торсионных углов, длин связей приведены в табл. 3.

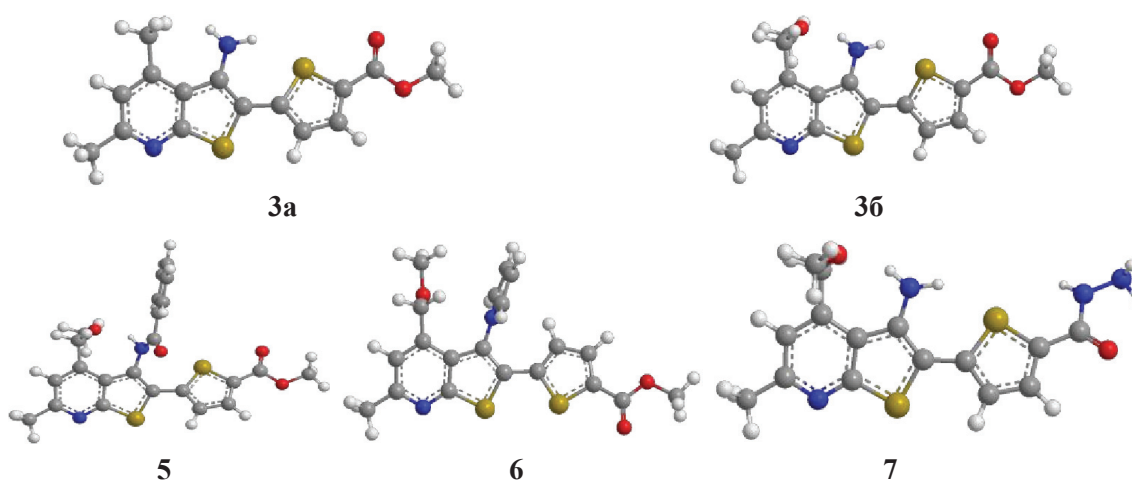
Как показывают данные торсионных углов S-C-S, тиенопиридиновый и тиофеновый фрагменты незначительно отклоняются от копланарности. На это же указывают укороченные длины связи C-S между тиенопиридиновым и тиофеновым циклами, составляющие 1,44–1,45 Å, что является следствием сопряжения между этими фрагментами. Атомы серы тиофенового и тиенопиридинового фрагментов соединений **3a, 3б, 5, 7** направлены в противоположные стороны, что обусловлено выгодностью конформации, в которой осуществляется перекрывание ароматических π -систем указанных выше фрагментов.

В случае же соединения **6** торсионный угол S-C-S составляет 20°, что можно объяснить электронным отталкиванием атома серы тиофенового кольца от π -системы пиррольного кольца, расположенного почти

перпендикулярно плоскости тиенопиридина (торсионный угол C-C-N-C равен 77°). На отсутствие сопряжения пиррольного и тиенопиридинового фрагмента указывает длина связи C-N, равная 1,42 Å (наибольшая из рассматриваемых соединений). Именно поэтому атомы серы тиофенового и тиенопиридинового фрагментов направлены в одну сторону (рисунок).

Таблица 3
Данные расчета торсионных углов и длин связей соединений **3, 5, 6, 7**

Параметры	Соединения				
	3a	3б	5	6	7
Торсионный угол SCCS, °	156,9	159,7	150,7	19,9	156,3
Торсионный угол SCCO, °	0,5	0,8	0,9	0	168,2
Торсионный угол CCNC, °	–	–	114,8	76,6	–
Длина водородной связи O-H, Å	–	1,92	1,94	–	1,92
Валентный угол водородной связи O-H-N, °	–	152,7	144,9	–	152,6
Длина связи SC-CS, Å	1,44	1,44	1,45	1,45	1,44
Длина связи SC-CO, Å	1,46	1,46	1,47	1,47	1,48
Длина связи C-N, Å	1,39	1,38	1,41	1,42	1,39



Модели молекул синтезированных соединений **3a, 3б, 5, 6, 7**

Для соединений **3б, 5** и **7** возможно предположить образование водородной связи между атомами водорода аминогруппы и кислорода метоксиметильного заместителя, поскольку расстояние между этими ато-

мами не превышает 1,95 Å (табл. 3). Этот факт подтверждается данными РСА для фурутиено[2,3-*b*]пиридина схожего строения, где валентный угол O-H-N в семичленном экзоцикле составляет 145–153°[1]. Как

показывает расчет (табл. 3), сопряжение наблюдается между тиофеновым и сложноэфирным (соединения **3a**, **3b**, **5**, **6**), а также тиофеновым и гидразидным (соединение **7**) фрагментами. Длина связи SC-CO составляет 1,46–1,48 Å.

Карбонильная группа сложноэфирного фрагмента для соединений **3a**, **3b**, **5**, **6** расположена копланарно с тиофеновым циклом и направлена в одну сторону с атомом серы. Для соединения **7** копланарность тиофенового и сложноэфирного фрагментов не нарушается, но атом серы и карбонильный кислород имеют противоположные направления, что может быть связано с более эффективным перекрыванием орбитали атома азота гидразинового фрагмента с π -орбиталями углеродных атомов тиофенового кольца, которое приводит к более энергетически выгодной транс-конфигурации фрагмента S-C-C-O.

Данные квантово-химических расчетов показывают, что все связи в соединениях **3**, **5**, **6**, **7** (исключение составляет связь C-N в соединении **6**) укорочены, т.е. являются сопряженными. Поэтому представлялось интересным проследить передачу электронных эффектов в исследуемых молекулах. Так в ИК-спектре соединения **6** валентные колебания карбонильной группы находятся в более высокочастотной области спектра 1718 cm^{-1} , что подтверждает её меньшее сопряжение с π -электронной системой молекулы, вследствие выхода пиррольного кольца из системы сопряжения и отсутствия его положительного мезомерного эффекта.

Проследить передачу электронных эффектов в молекулах методом ЯМР ^1H весьма затруднительно, так как заместители, имея π -системы, являются анизотропными. Однако, как показывают данные табл. 2, замена метильной группы в положении 4 тиенопиридинового фрагмента (соединение **3a**) на метоксиметильную (соединение **3b**), обладающую отрицательным индукционным эффектом, приводит к слабopольному сдвигу протона 5-H_{py} – на 0,22 м.д. и протонов аминогруппы на 0,39 м.д.

Сигналы протонов соединения **7** аминогруппы прописываются в более сильном поле, чем для исходного соединения **3b**, что вызвано заменой сложноэфирной группы соединения **3b** на гидразидную. Для соединения **6** закономерным являются слабopольный сдвиг протона 5-H_{py} на 0,12 м.д. в связи с проявлением отрицательного индукционного эффекта атома азота пиррольного кольца и отсутствием положительного мезомерного эффекта последнего вследствие особенностей стереоструктуры молекулы, обсужденной выше. Протоны CH_2O груп-

пировки соединения **6**, наоборот, имеют слабopольное смещение на 0,94 м.д., что вызвано анизотропным влиянием пиррольного кольца.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре BrukerDRX-500 (500,13 МГц, внутренний стандарт TMC) в $\text{DMSO-}d_6$. ИК спектры записаны на приборе ИнфраЛЮМ ФТ-02 (суспензия в вазелиновом масле). Элементный анализ выполнен на C,H,N анализаторе Carlo-Erba (модель 1106). Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах SilufolUV-254, элюент толуол-этанол, 3:1 или ацетон-гексан, 1:1; детектирование УФ-светом или парами йода.

Метил 5-(3-амино-4,6-диметилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилат**3a**

Смешивают взвесь 5 ммоль 2-меркапто-4,6-диметилникотинитрила **1a** в 10 мл ДМФА и 2,8 мл 10% водного раствора гидроксида калия. После гомогенизации смеси добавляют 5 ммоль 5-бромометилтиофенкарбоксилата. Реакционную смесь перемешивают 1 час при температуре 65–70°C. Далее в реакционную смесь добавляют ещё 2,8 мл 10% водного раствора КОН, после чего раствор кипятят в течение 3 часов. Кристаллы продукта отделяют, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ДМФА. Выход – 85%.

Соединение **3b** получают аналогично. Выход 87%.

Метил 5-(4,6-диметил-3-циано-2-пиридилсульфанилметил)-2-тиофенкарбоксилат**4a**

Смешивают взвесь 5 ммоль 2-меркапто-4,6-диметилникотинитрила **1a** в 10 мл ДМФА и 2,8 мл 10% водного раствора гидроксида калия. После гомогенизации смеси добавляют 5 ммоль 5-бромометилтиофенкарбоксилата. Реакционную смесь перемешивают 1 час при температуре 65–70°C, затем охлаждают и разбавляют 15 мл воды. Кристаллы продукта отделяют, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ДМФА. Выход – 83%.

Соединение **4b** получают аналогично. Выход – 85%.

Метил 5-(6-метил-4-метоксиметил-3-фенилкарбоксамидо)тиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилат**5**

К раствору 10 ммоль метил 5-(3-амино-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилата (**3b**)

в 20 мл хлороформа прибавляют 11 ммоль бензоилхлорида. Реакционную смесь кипятят в течение 1,5 ч. Растворитель упаривают почти полностью. Остаток обрабатывают 10% водным раствором аммиака. Кристаллы продукта отделяют, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из ДМФА. Выход – 96%.

Метил 5-[6-метил-4-метоксиметил-3-(1H-1-пирролил)тиено[2,3-b]пиридин-2-ил]-2-тиофенкарбоксилат6

Раствор 3 ммоль метил 5-(3-амино-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-b]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилата (36) в 4 мл ледяной уксусной кислоты нагревают до кипения и вносят при перемешивании 3,6 ммоль 2,5-диметокситетрагидрофурана. Реакционную массу кипятят в течение 40 минут, охлаждают и разбавляют 20 мл воды. Образовавшийся осадок отделяют, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Выход – 75%.

5-(3-амино-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-b]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбогидразид7

К суспензии 3 ммоль метил 5-(3-амино-6-метил-4-метоксиметилтиено[2,3-b]пиридин-2-ил)-2-тиофенкарбоксилата (36) в 20 мл этанола, прибавляют 15 ммоль гидразина в виде 24% водного раствора. Реакционную смесь кипятят в течение 4,5 ч. Далее реакционную массу упаривают втрое. Кристаллы соединения 7 отфильтровывают, промывают водой и спиртом, сушат и перекристаллизовывают из ДМФА. Выход – 80%.

Список литературы

1. Кайгородова Е.А. Алкилирование 6-метил-4-метоксиметил-3-циано-2(1H)-пиридина галогенметиленактивными соединениями. Молекулярная структура 6-метил-4-метоксиметилфуоро[2,3-b]пиридина/Е.А. Кайгородова, В.К. Василин, Е.А. Сидорова, В.Е. Заводник, Г.Д. Крапивин // Химия гетероциклических соединений. – 2004. – № 11. – С. 1670–1682.
 2. Кайгородова Е.А. Антибактериальная активность 3-амино-2-фурил(бензил)тиено[2,3-b]пиридинов / Е.А. Кайгородова, В.К. Василин, В.И. Терехов, Л.В. Муртазаева, Г.Д. Крапивин // Бюллетень экспериментальной биологии

и медицины. Приложение 3. Труды Краснодарского научно-го центра РАМН и Администрации Краснодарского края. – 2002. – С. 62–63.

3. Кайгородова Е.А. Синтез и превращения 3-(1H-1-пирролил)тиено[2,3-b]пиридинов. / Е.А. Кайгородова, А.А. Осипова, Л.Д. Конюшкин, Г.Д. Крапивин // Изв. Академии наук. Серия химич. – 2004. – № 4. – С. 817–823.
 4. Родиновская Л.А. Синтез, строение, свойства 3-цианопиридин-2(1H)-онов, -тионов и -селенонов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1994. – С. 50.
 5. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. Is. 7. – P. 5648–5652.
 6. KайгородоваYe.A. Synthesis and reactions of substituted 3-amino-2-furyl(aryl)thieno[2,3-b]pyridines / Ye.A. Kайгородova, V.K. Vasilin, Ye.B. Usova, G.D. Krapivin. – Molecules, 2000. –Vol. 5. – № 10. – P. 1085–1093.
 7. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density/ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev (B). – 1988. – Vol. 37. – № 2. – P. 785–789.

References

1. Kайгородова E.A. Alkilirovaniye 6-metil-4-metoksimitil-3-ciano-2(1H)-piridinagalogenmetilenaktivnymisoedinenijami. Molekuljarnaja struktura 6-metil-4-metoksimitilfuoro[2,3-b]piridina. Himija geterociklicheskih soedinenij, 2004, no. 1, pp. 1670–1682.
 2. Kайгородова E.A. Antibakterialnaja aktivnost 3-amino-2-furil(benzil)tieno[2,3-b]piridinov. Bjulleten jeksperimentalnojbiologiiimeditsiny. Prilozhenie 3.Trudy Krasnodarskogo nauchnogo centra RAMN I Administracii Krasnodarskogo kraja, 2002, pp. 62–63.
 3. Kайгородова E.A. Sinteziprevrashhenija 3-(1H-1-pirrolil)tieno[2,3-b]piridinov. Izv. Akademiinauk. Serija himich, 2004, no. 4, pp. 817–823.
 4. Rodinovskaja L.A. Sintez, stroenie, svojstva 3-cianopiridin-2(1H)-onov, -tionov i -selenonov: Avtoref. dis...d-ra himich. nauk. Moscow, 1994, pp. 50.
 5. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys, 1993, vol. 98, iss. 7, pp. 5648–5652.
 6. Kайгородова Ye.A. Synthesis and reactions of substituted 3-amino-2-furyl(aryl)thieno[2,3-b]pyridines. Molecules, 2000, vol. 5, no. 10, pp. 1085–1093.
 7. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev (B), 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785–789.

Рецензенты:

Посконин В.В., д.х.н., профессор, кафедра химии, сертификации и метрологии КубГТУ, г. Краснодар;
 Стрелков В.Д., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией регуляторов роста растений ГНУ ВНИИБЗР, г. Краснодар.
 Работа поступила в редакцию 08.11.2013.