

Д. Ю. Косулина, В. К. Василин, Т. А. Строганова, Е. А. Сбитнева,
А. В. Бутин, Г. Д. Крапивин*

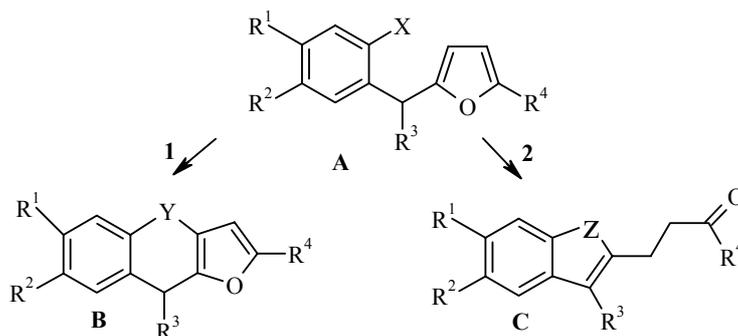
**ФЕНИЛФУРИЛТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНИЛМЕТАНЫ:
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ТРАНСФОРМАЦИИ ФУРАНОВОГО ЦИКЛА**

Впервые получены производные триарилметана с разными заместителями: фенильным, 5-метил-2-фурильным и 3-ациламинотиено[2,3-*b*]пиридин-2-ильным. Изучено поведение этих соединений в протолитических условиях. Показано, что характер защиты аминогруппы тиенопиридинового фрагмента влияет на тип трансформации фуранового кольца.

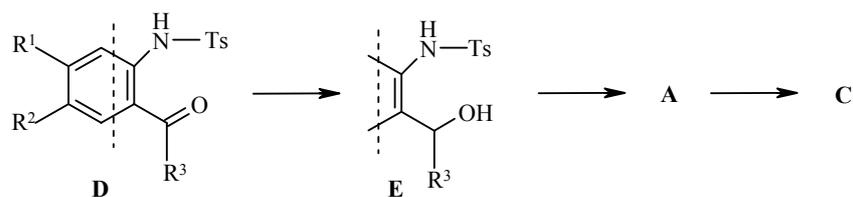
Ключевые слова: 3-амино-2-бензоилтиено[2,3-*b*]пиридины, N-[2-(2,5-диоксо-1-фенилгексил)тиено[2,3-*b*]пиридин-3-ил]бензамиды, (фенил)(2-ациламинотиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)карбинолы, (фенил)(5-метилфур-2-ил)(2-ациламинотиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)метаны, 4-(3-фенил-1Н-пирроло[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)-бутан-2-оны, алкилирование, ацилирование, восстановление, трансформация фуранового цикла.

Производные бензилфурана типа **A**, содержащие функциональную группу X в *орто*-положении бензольного кольца, привлекательны как полупродукты для получения самых разнообразных конденсированных карбо- и гетероциклических соединений [1]. В зависимости от характера заместителя X в принципе возможны два пути превращений: 1) замыкание гетеро- или карбоцикла между фурановым и бензольным кольцами с образованием продуктов типа **B** [2, 3]; 2) раскрытие гетероцикла и аннелирование бензольного ядра с образованием продукта типа **C** (схема 1).

Схема 1

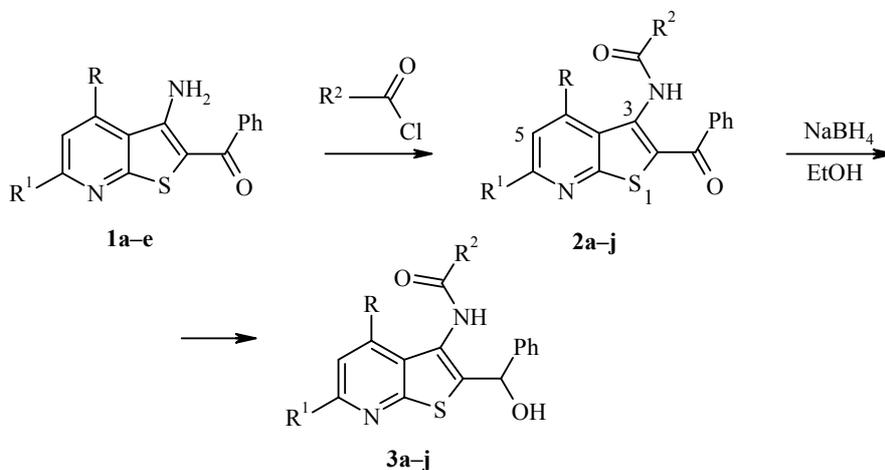


По второму пути, названному нами "furan ring opening – heterocycle ring closing" [4], получены производные бензофурана [5, 6], индола [4, 7], изохромона [8], изохинолона [9, 10], бензопирана [11] и циннолина [12]. В частности, производные индола типа **C** (Z = NTs) синтезированы нами исходя из *орто*-аминоациларенов **D** (схема 2), превращенных через карбинолы **E** в соединения типа **A** (X = NHTs).



Задача настоящей работы – показать возможность использования аналогов соединений **A** с гетероциклическим ациламинозамещенным фрагментом в трансформациях по пути 2. Для ее решения в качестве исходных были выбраны легкодоступные аналоги соединений **D** – производные 3-амино-2-ацилтиено[2,3-*b*]пиридина **1**, получаемые по реакции Торпа из соответствующих 3-цианопиридин-2-тионов [13].

В работе [14] мы показали, что прямое превращение аминокетонов **1** в соответствующие карбинолы действием NaBH_4 невозможно: вместо них образуются производные 6-фенил-7,12-дитиа-1,5,8-триазаиндено[1,2-*a*]-флуорена – продукты межмолекулярной димеризации, сопровождающейся элиминированием бензонитрила. Поэтому перед восстановлением карбонильной группы была проведена ацильная защита аминогруппы соединений **1**. Известно [4, 7], что такая защита необходима и на следующей стадии алкилирования фурана карбинолами. Ациламинопроизводные **2** получены с высокими выходами (70–95%, табл. 1) кипячением аминокетонов **1** с соответствующими хлорангидридами карбоновых кислот в диоксане или толуоле по методике [15] (схема 3).



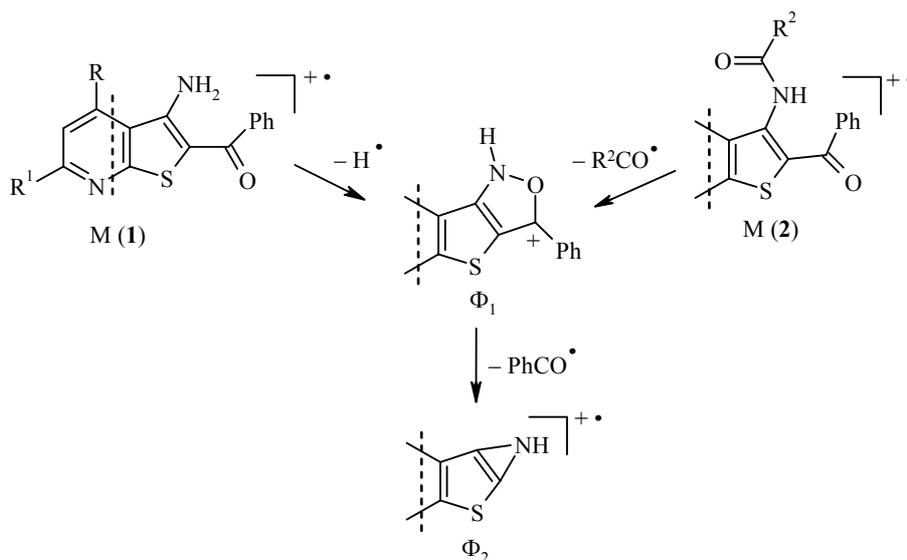
1 a $R = R^1 = \text{Me}$, **b** $R = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^1 = \text{Me}$, **c** $R = R^1 = \text{Ph}$, **d** $R = 5\text{-метил-2-фурил}$, $R^1 = \text{Ph}$,
e $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$, $R^1 = \text{Ph}$; **2, 3 a-e** $R^2 = \text{Ph}$, **a** $R = R^1 = \text{Me}$, **b** $R = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^1 = \text{Me}$,
c $R = R^1 = \text{Ph}$, **d** $R = 5\text{-метил-2-фурил}$, $R^1 = \text{Ph}$, **e** $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$, $R^1 = \text{Ph}$, **f** $R = R^1 = \text{Me}$,
 $R^2 = 2\text{-фурил}$, **g** $R = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = 2\text{-фурил}$, **h** $R = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^1 = \text{Me}$,
 $R^2 = 2\text{-теноил}$, **i** $R = R^1 = R^2 = \text{Me}$, **j** $R = \text{CH}_2\text{OMe}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$

Отметим, что аминокетоны **1** не реагируют с ангидридами карбоновых кислот, например, кипячение соединений **1** в избытке уксусного ангидрида в течение 5–6 ч не приводит к образованию заметных количеств продуктов типа **2**.

Ацилпроизводные **2a–j** представляют собой бесцветные кристаллические вещества с четкими температурами плавления (табл. 1). В ИК спектрах этих соединений (табл. 2) имеются две узкие интенсивные полосы поглощения в области 1630–1635 и 1670–1680 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям амидной и кетонной карбонильных групп. Присутствует также широкая полоса поглощения в области 3230–3360 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям амидной связи N–H. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2** (табл. 3) наряду с сигналами H_{Ph} и H_{Het} имеются сигналы протонов введенного N-ацильного фрагмента и однопротонный синглет группы NHCO.

Общим для фрагментации (электронный удар, 70 эВ) молекулярных ионов соединений **1**, **2** является образование на первом этапе катиона Φ_1 (схема 4), который имеет в масс-спектрах аминокетонов **1** максимальную интенсивность, а в спектрах их ацилпроизводных **2** составляет 60–80% от максимальной в этом случае интенсивности пика катиона R^2CO^+ .

Схема 4



Второй шаг фрагментации – термодинамически невыгодный процесс отрыва радикала PhCO от катиона Φ_1 – приводит к нечетноэлектронному фрагменту Φ_2 .

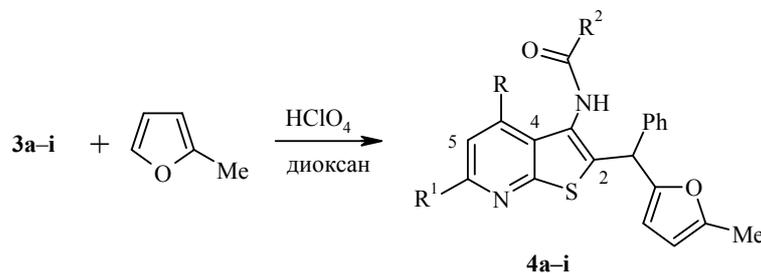
Восстановление карбонильной группы соединений **2** борогидридом натрия в этаноле при температуре 40–60 °С приводит к соответствующим спиртам **3** с выходами 75–90% (схема 3, табл. 1). Продукты **3a–j** – бесцветные кристаллические вещества с четкими температурами плавления. В ИК спектрах спиртов **3** имеются полосы валентных колебаний группы OH в области 3381–3245 см^{-1} , а полоса поглощения амидной группы NH в сравнении с аналогичной полосой в спектрах соответствующих кетонов **2**

смещена в длинноволновую область 3380–3417 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H также свидетельствуют о наличии группировки CH–OH, протоны которой имеют КССВ ~ 3.0–4.5 Гц (табл. 3). Синглетный сигнал группы CONH находится в слабом поле в области 9.4–10.1 м. д. Восстановление кетонной группы до спиртовой приводит к образованию асимметрического центра в молекулах спиртов, что четко проявляется в спектрах соединений **3b,g,h,j**, имеющих группу CH₂OCH₃: прохиральные метиленовые протоны в молекулах спиртов становятся диастереотопными и резонируют в виде пары однопротонных дублетов с общей геминальной КССВ *J* = 14.5 Гц.

Молекулярные ионы спиртов **3** крайне неустойчивы и не фиксируются при стандартных значениях энергии ионизирующих электронов. Первый шаг их фрагментации – перегруппировка с элиминированием молекулы воды – является общим для всей серии исследованных соединений. Образовавшийся катион-радикал [M–18] распадается по двум направлениям: с отщеплением молекул R²CN и R²NCO. При R² = Alk (соединения **3i,j**) параллельно происходит и простой отрыв радикала R².

Фурилгетарилметаны **4a–i** получены алкилированием 2-метилфурана спиртами **3a–i**: кипячением эквимольных количеств реагентов в диоксане (3–12 ч) в присутствии катализатора, представляющего собой смесь 70% хлорной кислоты, уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты (схема 5).

Схема 5



Проведение реакции с помощью указанной каталитической системы дает возможность даже при длительном контакте с кислотным катализатором уменьшить осмоление фуранового субстрата и предотвратить побочные превращения как исходного метилфурана, так и продуктов реакции **4**, содержащих ацидофобное фурановое кольцо. Выделенные из реакционной среды с выходами 65–95% продукты **4a–i** представляют собой бесцветные кристаллические соединения, растворимые в хлористом метиле, этилацетате, спирте (табл. 1).

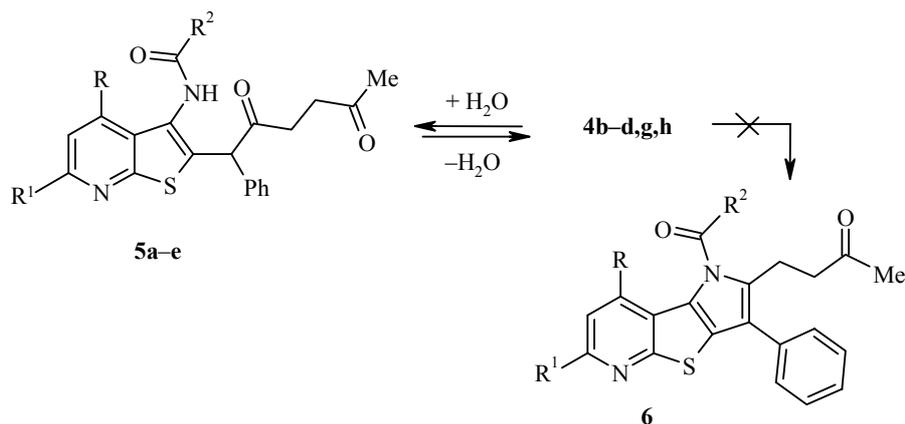
В спектрах ЯМР ¹H метанов **4** (табл. 3) присутствуют сигналы двух β-протонов фуранового кольца в виде пары дублетов в области 6.0–6.1 м. д. с типичной КССВ ³*J* = 2.8–3.3 Гц и синглетный сигнал протонов метильной группы в положении 5 фуранового фрагмента. Метинный протон у центрального *sp*³-гибридизованного атома углерода резонирует как синглет в области 5.8–6.0 м. д. Диастереотопные протоны метиленового звена группы CH₂OCH₃ соединений **4b,g,h**, также как и в спектрах соот-

ветствующих спиртов **3b,g,h**, резонируют как пара однопротонных дублетов с ${}^2J = \sim 14$ Гц.

Молекулярные ионы метанов **4** мало интенсивны, а для соединений **4b,g**, имеющих метоксиметильный фрагмент, вообще отсутствуют: наибольшее значение m/z имеют пики катион-радикалов $[M-CH_3OH]$. Типичная последовательность реакций фрагментации молекулярного иона (или иона $[M-CH_3OH]$) – отщепление радикала R^2CO и следующая за ним перегруппировка с экструзией молекулы кетена. Отметим во всех масс-спектрах этого ряда соединений наличие характеристического пика (фенил)-(5-метил-2-фурил)метильного катиона с m/z 171.

Исследование поведения метанов **4** в кислой среде (уксусная кислота с добавлением соляной кислоты или этанол, насыщенный сухим HCl) показало, что характер протекающих превращений зависит от типа ацильного заместителя у атома азота. Длительное кипячение (до 8 ч) соединений **4b-d,g,h**, имеющих арильный или гетарильный заместитель R^2 , приводит только к продуктам гидролитического раскрытия фуранового кольца **5a-e**, без образования продуктов рециклизации типа **6** (схема 6). Следует отметить, что в реакционной смеси устанавливается равновесие между исходными фуранами **4** и diketонами **5**, причем в уксусной кислоте заметно быстрее, чем в этаноле.

Схема 6



5 a $R = CH_2OMe$, $R^1 = Me$, $R^2 = Ph$, **b** $R = R^1 = R^2 = Ph$, **c** $R = 5\text{-метил-2-фурил}$, $R^1 = R^2 = Ph$, **d** $R = CH_2OMe$, $R^1 = Me$, $R^2 = 2\text{-фурил}$, **e** $R = CH_2OMe$, $R^1 = Me$, $R^2 = 2\text{-теноил}$

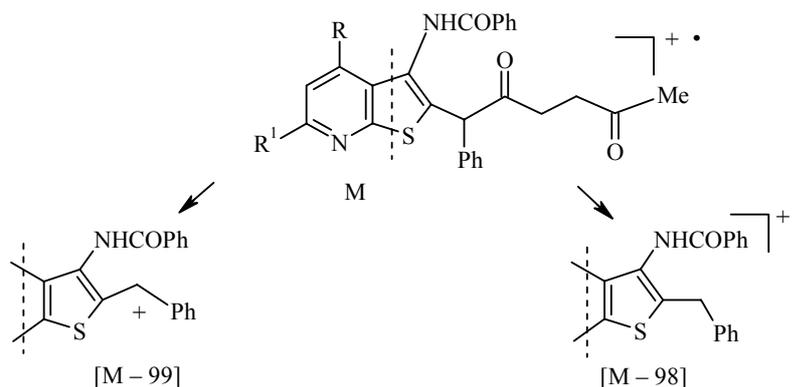
Факт равновесия между исходным и конечным продуктами реакции подтвержден нами экспериментально: в тех же условиях diketон **5b** через небольшое время (~ 1 ч) образует, по данным спектров ЯМР 1H , аналогичную равновесную смесь ($\sim 2 : 3$) соединений **4c** и **5b**.

Diketоны **5a-e** представляют собой бесцветные кристаллические вещества (табл. 1). В ИК спектрах этих соединений присутствуют полосы валентных колебаний трех карбонильных групп: двух кетонных в области $1701\text{--}1716$ и амидной в области $1647\text{--}1682$ cm^{-1} (табл. 2). В спектрах ЯМР 1H имеются два триплетных сигнала метиленовых протонов в области $2.6\text{--}2.9$ м. д., имеющих вицинальную КССВ ${}^3J = 5.8\text{--}6.4$ Гц, и синглетный сигнал протонов ацетильной группы при $2.0\text{--}2.1$ м. д. (табл. 3). Формально диастереотопные протоны метиленового звена

метоксиметильной группы соединений **5a,d,e** резонируют в спектрах ЯМР как гомотопные в виде двухпротонного синглета при 4.7–4.8 м. д. Возможно, это следствие быстро протекающей инверсии асимметрического центра в результате кето-енольной таутомерии с участием атома водорода метинового звена и соседней с ним карбонильной группы.

Молекулярные ионы соединений **5** нестабильны и не фиксируются в масс-спектрах (табл. 4). Они распадаются двумя путями (схема 7) по одной и той же связи между метиновым атомом углерода и соседней карбонильной группой, что свидетельствует о локализации заряда и спина именно на атоме кислорода "внутренней" карбонильной группы.

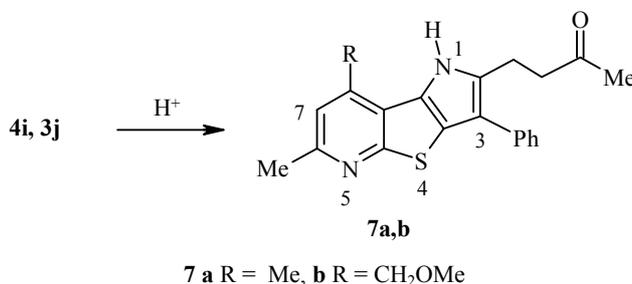
Схема 7



В результате протекают две классические для масс-спектрометрии реакции: диссоциация с отщеплением ацильного радикала и образованием катиона [M-99] и перегруппировка с элиминированием молекулы кетена и образованием нечетноэлектронного фрагмента [M-98]. Последний выбрасывает ацильный радикал, давая устойчивый аминотетарилфенилметильный катион [M-98-R²CO].

В отличие от соединений **4b-d,g,h** ацетиламинопроизводное **4i** в тех же условиях гладко превращается в соответствующий продукт рециклизации и деацетилирования – производное пирролотииенопиридина **7a** (схема 8). Отметим, что подобную трансформацию, включающую две реакции, мы наблюдали ранее для ароматических аналогов [7, 16, 17]. Превращение **4i** → **7a** происходит в этаноле за более короткое время и с более высоким выходом, чем в уксусной кислоте.

Схема 8



Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
1	2	3	4	5	6	7
2c	C ₃₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	<u>77.55</u>	<u>4.33</u>	<u>5.53</u>	153–154	85
		77.62	4.34	5.49		
2d	C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	<u>74.63</u>	<u>4.25</u>	<u>5.54</u>	185–186	60
		74.69	4.31	5.44		
2e	C ₃₃ H ₂₁ BrN ₂ O ₂ S	<u>67.33</u>	<u>3.50</u>	<u>4.58</u>	203–204	80
		67.24	3.59	4.75		
2h	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S ₂	<u>62.67</u>	<u>4.37</u>	<u>6.54</u>	169–170	70
		62.54	4.29	6.63		
2i	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	<u>66.75</u>	<u>5.06</u>	<u>8.77</u>	161–162	50
		66.64	4.97	8.64		
2j	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	<u>64.47</u>	<u>4.98</u>	<u>7.82</u>	166–167	45
		64.39	5.12	7.90		
3c	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	<u>77.43</u>	<u>4.58</u>	<u>5.39</u>	257–258	90
		77.32	4.72	5.46		
3d	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	<u>74.52</u>	<u>4.81</u>	<u>5.56</u>	200–201	70
		74.40	4.68	5.42		
3e	C ₃₃ H ₂₃ BrN ₂ O ₂ S	<u>67.13</u>	<u>3.99</u>	<u>4.59</u>	222–223	90
		67.01	3.92	4.74		
3f	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	<u>66.57</u>	<u>4.91</u>	<u>7.50</u>	137–138	85
		66.65	4.79	7.40		
3h	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S ₂	<u>62.33</u>	<u>4.68</u>	<u>6.68</u>	165–166	80
		62.24	4.75	6.60		
3i	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	<u>66.27</u>	<u>5.66</u>	<u>8.66</u>	178–179	73
		66.23	5.58	8.58		
3j	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	<u>64.07</u>	<u>5.56</u>	<u>7.75</u>	133–134	72
		64.02	5.66	7.86		
4a	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	<u>74.25</u>	<u>5.21</u>	<u>6.30</u>	229–230	80
		74.31	5.35	6.19		
4b	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	<u>72.22</u>	<u>5.52</u>	<u>5.93</u>	204–205	75
		72.17	5.43	5.80		
4c	C ₃₈ H ₂₈ N ₂ O ₂ S	<u>79.27</u>	<u>4.85</u>	<u>4.71</u>	198–199	71
		79.14	4.89	4.86		
4d	C ₃₇ H ₂₈ N ₂ O ₃ S	<u>76.64</u>	<u>4.76</u>	<u>4.86</u>	218–219	60
		76.53	4.86	4.82		
4e	C ₃₈ H ₂₇ BrN ₂ O ₂ S	<u>69.73</u>	<u>4.02</u>	<u>4.37</u>	>135 (разл.)	65
		69.62	4.15	4.27		
4f	C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	<u>70.71</u>	<u>5.13</u>	<u>6.40</u>	229–230	95
		70.57	5.01	6.33		
4g	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	<u>68.57</u>	<u>5.01</u>	<u>5.83</u>	144–145	80
		68.62	5.12	5.93		
4h	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₃ S ₂	<u>66.49</u>	<u>4.84</u>	<u>5.81</u>	197–198	82
		66.37	4.95	5.73		
4i	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	<u>70.65</u>	<u>5.78</u>	<u>7.26</u>	187–188	30
		70.74	5.68	7.17		
5a	C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	<u>69.69</u>	<u>5.55</u>	<u>5.69</u>	132–133	27
		69.58	5.64	5.60		

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

5b	C ₃₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ S	<u>76.78</u> 76.74	<u>4.99</u> 5.08	<u>4.63</u> 4.71	169–170	32
5c	C ₃₇ H ₃₀ N ₂ O ₄ S	<u>74.33</u> 74.23	<u>4.97</u> 5.05	<u>4.81</u> 4.68	181–182	25
5d	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ S	<u>66.22</u> 66.10	<u>5.23</u> 5.34	<u>5.64</u> 5.71	121–122	35
5e	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₄ S ₂	<u>63.93</u> 64.01	<u>5.27</u> 5.17	<u>5.59</u> 5.53	171–172	40
7a	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ OS	<u>72.49</u> 72.38	<u>5.91</u> 5.79	<u>7.94</u> 8.04	178–179	67
7b	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	<u>69.88</u> 69.81	<u>5.77</u> 5.86	<u>7.48</u> 7.40	>230 (возг.)	40

Т а б л и ц а 2

ИК спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Соединение	ИК спектр, ν, см ⁻¹
2c	3230 (NH), 1645 (C=O)	4c	3272 (NH), 1652 (C=O)
2d	3369 (NH), 1676 (C=O)	4d	3267 (NH), 3147–3029 (C–H аром), 1645 (C=O)
2e	3209 (NH), 1651 (C=O)	4e	3636–3100 (NH), 3057 (C–H аром), 1665 (C=O)
2h	3354 (NH), 1666 (C=O), 1625 (C=O)	4f	3471–3150 (NH), 3028 (C–H аром), 1650 (C=O)
2i	3245 (NH), 1662 (C=O), 1645 (C=O)	4g	3251 (NH), 3058 (C–H аром), 1672 (C=O)
2j	3431, 3134 (NH), 1697 (C=O), 1635 (C=O)	4h	3286 (NH), 3093–3027 (C–H аром), 1637 (C=O)
3c	3232 (OH), 1630 (C=O)	4i	3272 (NH), 1654 (C=O)
3d	3380 (OH), 1647 (C=O)	5a	3330 (NH), 1710 (C=O кетон), 1668 (C=O амид)
3e	3384 (OH), 3217, 3185 (NH), 1626 (C=O)	5b	3423 (NH), 1716 (C=O кетон), 1701 (C=O кетон), 1682 (C=O амид)
3f	3245 (NH), 1655 (C=O)	5c	3305 (NH), 1710 (C=O кетон), 1647 (C=O амид)
3h	3240 (OH), 1633 (C=O)	5d	3270 (NH), 1714 (C=O кетон), 1673 (C=O амид)
3i	3280–3120 (уш. пик, NH и OH), 1652 (C=O)	5e	3373 (NH), 1701 (C=O кетон), 1655 (C=O амид)
3j	3384 (OH), 3230, 3185 (NH), 1654 (C=O)	7a	3262 (NH), 1715 (C=O)
4a	3278 (NH), 3122–3093 (C–H аром), 1648 (C=O)	7b	3485 (NH), 1712 (C=O)
4b	3278 (NH), 3122–3062 (C–H аром), 1654 (C=O)		

Т а б л и ц а 3

Спектры ЯМР ¹H синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (J , Гц)
1	2
2c	6.95 (4H, д, $J = 7.3$, <i>o</i> -H 4-, 6-Ph); 7.11–7.60 (12H, м, <i>m</i> -, <i>p</i> -H 4-, 6-Ph, PhCO, PhCN); 7.75 (2H, д, $J = 6.8$, <i>o</i> -H PhCO); 7.92 (1H, с, H-5); 8.30 (2H, д, $J = 7.8$, <i>o</i> -H PhCON); 9.56 (1H, с, NH)
2d	1.81 (3H, с, CH ₃); 6.09 (1H, д, $J = 2.9$, H-4 метилфурил); 7.02 (1H, д, $J = 2.9$, H-3 метилфурил); 7.25–7.65 (11H, м, H аром); 7.78 (2H, д, $J = 2.8$, <i>o</i> -H PhCON); 8.13 (1H, с, H-5); 8.30 (2H, д, $J = 8.3$, <i>o</i> -H PhCO); 10.14 (1H, с, NH)
2e	6.96 (2H, д, $J = 7.3$, <i>o</i> -H C ₆ H ₄ Br-4); 7.22 (2H, т, $J = 8.1$, <i>m</i> -H 6-Ph); 7.30–7.46 (9H, м, H аром.); 7.55 (2H, д, $J = 7.3$, <i>m</i> -H C ₆ H ₄ Br-4); 7.74 (2H, д, $J = 7.3$, <i>m</i> -H PhCO); 7.95 (1H, с, H-5); 8.30 (2H, д, $J = 7.3$, <i>o</i> -H PhCON); 9.70 (1H, с, NH)
2h	2.50 (3H, с, 4-CH ₃); 3.32 (3H, с, OCH ₃); 4.92 (2H, с, OCH ₂); 7.10 (1H, т, $J = 3.9$, H-3 теноил); 7.32–7.49 (5H, м, 2 <i>m</i> -H, <i>p</i> -H PhCO, H-5, H-4 теноил); 7.57 (1H, д, $J = 3.4$, H-5 теноил); 7.77 (2H, д, $J = 7.8$, <i>o</i> -H PhCON); 10.24 (1H, с, NH)
2i	1.50 (3H, с, CH ₃ CO); 2.57 (3H, с, 4-CH ₃); 2.62 (3H, с, 6-CH ₃); 7.19 (1H, с, H-5); 7.52 (2H, т, $J = 7.3$, C ₆ H ₅); 7.62–7.74 (3H, м, C ₆ H ₅); 9.76 (1H, с, NH)
2j	1.52 (3H, с, CH ₃ CO); 2.63 (3H, с, 6-CH ₃); 3.95 (3H, с, OCH ₃); 4.92 (2H, с, OCH ₂); 7.43 (1H, с, H-5); 7.52 (2H, т, $J = 8.1$, C ₆ H ₅); 7.60–7.70 (3H, м, C ₆ H ₅); 9.82 (1H, с, NH)
3c	6.12 (1H, д, $J = 4.4$, C \underline{H} OH); 6.44 (1H, д, $J = 4.4$, OH); 7.06–7.54 (18H, м, H аром.); 7.74 (1H, с, H-5); 8.15–8.26 (2H, м, H PhCO); 9.54 (1H, с, NH)
3d	1.96 (3H, с, CH ₃ метилфурил); 6.00 (1H, д, $J = 4.39$, C \underline{H} OH); 6.22 (1H, уш. с, OH); 6.50 (1H, д, $J = 2.4$, H-4 метилфурил); 6.88 (1H, д, $J = 2.4$, H-3 метилфурил); 7.25 (2H, д, $J = 7.3$, <i>m</i> -H PhCON); 7.36–7.65 (9H, м, H аром.); 7.80 (2H, д, $J = 7.3$, <i>o</i> -H PhCH); 7.96 (1H, с, H-5); 8.20 (2H, д, $J = 6.8$, <i>m</i> -H 6-Ph); 9.97 (1H, с, NH)
3e	6.13 (1H, д, $J = 4.4$, C \underline{H} OH); 6.50 (1H, д, $J = 4.4$, OH); 7.15–7.56 (17H, м, H аром.); 7.76 (1H, с, H-5); 8.19 (2H, д, $J = 6.6$, <i>m</i> -H PhCO); 9.62 (1H, с, NH)
3f	2.47 (6H, с, 4-, 6-CH ₃); 6.02 (1H, д, $J = 4.4$, C \underline{H} OH); 6.36 (1H, д, $J = 4.4$, OH); 6.72 (1H, с, H-3 фурил); 7.02 (1H, с, H-5); 7.17–7.34 (4H, м, 3H Ph, H-4 фурил); 7.37 (2H, д, $J = 6.6$, <i>o</i> -H аром.); 7.95 (1H, с, H-2 фурил); 9.97 (1H, уш. с, NH)
3h	2.6 (3H, с, 6-CH ₃); 3.27 (3H, с, OCH ₃); 4.74 (1H, д, $J = 14.4$, OCH ₂); 4.76 (1H, д, $J = 14.4$, OCH ₂); 6.03 (1H, д, $J = 2.9$, C \underline{H} OH); 6.51 (1H, д, $J = 2.9$, OH); 7.21–7.41 (7H, м, 5 H Ph, H-5, H-4 теноил); 7.91 (1H, д, $J = 4.4$, H-3 теноил); 7.96 (1H, д, $J = 3.4$, H-5 теноил); 10.04 (1H, с, NH)
3i	2.03 (3H, с, CH ₃ CO); 3.35 (6H, с, 4-, 6-CH ₃); 5.98 (1H, д, $J = 3.7$, C \underline{H} OH); 6.36 (1H, д, $J = 3.7$, OH); 7.00 (1H, с, H-5); 7.2–7.4 (5H, м, C ₆ H ₅); 9.51 (1H, с, NH)
3j	2.04 (3H, с, CH ₃ CO); 2.55 (3H, с, 6-CH ₃); 3.35 (3H, с, OCH ₃); 4.75 (1H, д, $J = 14.7$, OCH ₂); 4.77 (1H, д, $J = 14.7$, OCH ₂); 5.96 (1H, д, $J = 3.7$, C \underline{H} OH); 6.40 (1H, д, $J = 3.7$, OH); 7.22–7.42 (6H, м, C ₆ H ₅ , H-5); 9.44 (1H, с, NH)
4a	2.21 (3H, с, CH ₃ метилфурил); 2.5 (6H, с, 4-, 6-CH ₃); 5.85 (1H, с, PhC \underline{H}); 6.01 (1H, д, $J = 3.1$, H-4 метилфурил); 6.06 (1H, д, $J = 3.1$, H-3 метилфурил); 7.06 (1H, с, H-5); 7.26 (2H, д, $J = 7.94$, <i>o</i> -H PhCON); 7.30–7.35 (3H, м, <i>o</i> -, <i>p</i> -H PhCH); 7.51–7.65 (3H, м, <i>m</i> -, <i>p</i> -H PhCON); 7.97 (2H, д, $J = 7.9$, <i>m</i> -H PhCH); 10.13 (1H, с, NH)
4b	2.22 (3H, с, CH ₃ метилфурил); 2.58 (3H, с, 6-CH ₃); 3.28 (3H, с, OCH ₃); 4.76 (1H, д, $J = 14.0$, OCH ₂); 4.79 (1H, д, $J = 14.0$, OCH ₂); 5.86 (1H, с, PhC \underline{H}); 6.0 (1H, д, $J = 2.8$, H-4 метилфурил); 6.10 (1H, д, $J = 2.8$, H-3 метилфурил); 7.3 (6H, м, C ₆ H ₅ , H-5); 7.52–7.66 (3H, м, <i>m</i> -, <i>p</i> -H PhCON); 7.97 (2H, д, $J = 7.4$, <i>o</i> -H PhCH); 10.02 (1H, с, NH)

Окончание таблицы 3

4c	2.2 (3H, c, CH ₃ метилфурил); 5.92 (1H, c, PhCH); 6.04 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-4 метилфурил); 6.10 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-3 метилфурил); 7.02–7.55 (18H, м, H аром.); 7.76 (1H, c, H-5); 8.19 (2H, д, <i>J</i> = 6.4, <i>o</i> -H PhCH); 9.65 (1H, c, NH)
4d	1.89 (3H, c, CH ₃ метилфурил-CH); 2.23 (3H, c, CH ₃ 4-метилфурил); 6.02 (1H, c, PhCH); 6.10 (2H, д, <i>J</i> = 2.9, метилфурил-CH); 6.90 (2H, д, <i>J</i> = 2.9, CH ₃ 4-метилфурил); 7.21–7.35 (5H, м, H аром.); 7.41–7.59 (6H, м, H аром.); 7.77 (2H, д, <i>J</i> = 7.3, <i>o</i> -H PhCH); 7.97 (1H, c, H-5); 8.18 (2H, д, <i>J</i> = 6.6, <i>o</i> -H PhCON); 10.08 (1H, c, NH)
4e	2.23 (3H, c, CH ₃ метилфурил); 5.94 (1H, c, PhCH); 6.02 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-4 метилфурил); 6.10 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-3 метилфурил); 7.22–7.58 (17H, м, H аром.); 7.75 (1H, c, H-5); 8.18 (2H, д, <i>J</i> = 5.9, <i>o</i> -H PhCON); 9.57 (1H, c, NH)
4f	2.2 (3H, c, CH ₃ метилфурил); 2.5 (6H, c, 4,6-CH ₃); 5.81 (1H, c, PhCH); 6.02 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-4 метилфурил); 6.06 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-3 метилфурил); 6.71 (1H, д, <i>J</i> = 3.5, H-4 фурил); 7.05 (1H, д, <i>J</i> = 3.5, <i>J</i> = 1.9, H-3 фурил); 7.20–7.38 (6H, м, C ₆ H ₅ , H-5); 7.94 (1H, д, <i>J</i> = 1.9, H-5 фурил); 10.03 (1H, c, NH)
4g	2.22 (3H, c, CH ₃ метилфурил); 2.6 (3H, c, 6-CH ₃); 3.27 (3H, c, OCH ₃); 4.74 (1H, д, <i>J</i> = 14.2, OCH ₂); 4.78 (1H, д, <i>J</i> = 14.2, OCH ₂); 5.82 (1H, c, PhCH); 6.00 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-4 метилфурил); 6.06 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-3 метилфурил); 6.73 (1H, д, <i>J</i> = 1.5, <i>J</i> = 3.9, H-4 фурил); 7.21–7.36 (7H, м, 5H Ph, H-5, H-3 фурил); 7.96 (1H, д, <i>J</i> = 1.5, H-5 фурил); 9.98 (1H, c, NH)
4h	2.22 (3H, c, CH ₃ метилфурил); 2.6 (3H, c, 6-CH ₃); 3.27 (3H, c, OCH ₃); 4.76 (1H, д, <i>J</i> = 14.2, OCH ₂); 4.78 (1H, д, <i>J</i> = 14.2, OCH ₂); 5.82 (1H, c, PhCH); 6.03 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-4 метилфурил); 6.07 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-3 метилфурил); 7.21–7.37 (7H, м, C ₆ H ₅ , H-5, H-4 теноил); 7.88 (1H, д, <i>J</i> = 4.9, H-3 теноил); 7.97 (1H, д, <i>J</i> = 3.9, H-5 теноил); 10.08 (1H, c, NH)
4i	2.04 (6H, c, CH ₃ CO, CH ₃ метилфурил); 2.23 (6H, c, 4-, 6-CH ₃); 5.77 (1H, c, PhCH); 6.02 (1H, д, <i>J</i> = 3.2, H-4 метилфурил); 6.04 (1H, д, <i>J</i> = 3.2, H-3 метилфурил); 7.03 (1H, c, H-5); 7.21–7.38 (5H, м, C ₆ H ₅); 9.57 (1H, c, NH)
5a	2.07 (3H, c, CH ₃ CO); 2.63 (2H, т, <i>J</i> = 6.4, CH ₂ CO); 2.82 (2H, т, <i>J</i> = 6.4, CH ₂ CH ₂ CO); 3.3 (3H, c, OCH ₃); 4.76 (2H, c, OCH ₂); 5.71 (1H, c, PhCH); 7.31 (2H, д, <i>J</i> = 10.9, <i>o</i> -H PhCH); 7.55–7.71 (6H, м, H аром.); 8.07 (2H, д, <i>J</i> = 6.4, <i>o</i> -H PhCO); 10.09 (1H, c, NH)
5b	2.07 (3H, c, CH ₃); 2.64 (2H, т, <i>J</i> = 6.4, CH ₂ CO); 2.84 (2H, т, <i>J</i> = 6.4, CH ₂ CH ₂ CO); 5.74 (1H, c, PhCH); 7.02–7.58 (18H, м, H аром.); 7.75 (1H, c, H-5); 8.20 (2H, д, <i>J</i> = 6.4, <i>o</i> -H PhCO); 9.63 (1H, c, NH)
5c	1.86 (1H, c, CH ₃ метилфурил); 2.07 (3H, c, CH ₃ CO); 2.65 (2H, т, <i>J</i> = 5.9, CH ₂ CO); 2.85 (2H, т, <i>J</i> = 5.9, CH ₂ CH ₂ CO); 5.85 (1H, c, PhCH); 6.01 (1H, д, <i>J</i> = 3.7, H-4 метилфурил); 6.9 (1H, д, <i>J</i> = 3.7, H-3 метилфурил); 7.28–7.37 (2H, м, <i>o</i> -H PhCH); 7.44–7.63 (9H, м, H аром.); 7.87 (2H, д, <i>J</i> = 6.6, <i>o</i> -H 6-Ph); 7.95 (1H, c, H-5); 8.18 (2H, д, <i>J</i> = 7.3, <i>o</i> -H PhCO); 10.07 (1H, c, NH)
5d	2.07 (3H, c, CH ₃ CO); 2.63 (2H, т, <i>J</i> = 6.9, CH ₂ CO); 2.81 (2H, т, <i>J</i> = 6.9, CH ₂ CH ₂ CO); 3.28 (3H, c, OCH ₃); 4.74 (2H, c, OCH ₂); 5.69 (1H, c, PhCH); 6.76 (1H, д, <i>J</i> = 3.0, <i>J</i> = 1.5, H-4 фурил); 7.25–7.42 (7H, м, C ₆ H ₅ , H-5, H-3 фурил); 8.00 (1H, д, <i>J</i> = 1.5, H-5 фурил); 9.99 (1H, c, NH)
5e	2.06 (3H, c, CH ₃ CO); 2.63 (2H, т, <i>J</i> = 5.9, CH ₂ CO); 2.78 (2H, т, <i>J</i> = 5.9, CH ₂ CH ₂ CO); 3.3 (3H, c, OCH ₃); 4.75 (2H, c, OCH ₂); 5.69 (1H, c, PhCH); 7.24–7.39 (7H, м, C ₆ H ₅ , H-5, H-4 теноил); 7.92 (1H, д, <i>J</i> = 4.4, H-3 теноил); 8.04 (1H, c, H-5 теноил); 10.09 (1H, c, NH)
7a	2.11 (3H, c, CH ₃ CO); 2.70 (6H, c, 6-, 8-CH ₃); 2.92 (2H, т, <i>J</i> = 7.3, CH ₂ CH ₂ CO); 3.12 (2H, т, <i>J</i> = 7.3, CH ₂ CO); 7.06 (1H, c, H-7); 7.25–7.29 (2H, м, C ₆ H ₅); 7.43–7.57 (3H, м, C ₆ H ₅); 11.46 (1H, c, NH)
7b	2.13 (3H, c, CH ₃ CO); 2.59 (3H, c, 8-CH ₃); 2.94 (2H, т, <i>J</i> = 6.6, CH ₂ CH ₂ CO); 3.09 (2H, т, <i>J</i> = 6.6, CH ₂ CO); 3.46 (3H, c, OCH ₃); 4.93 (2H, c, OCH ₂); 7.27–7.33 (2H, м, C ₆ H ₅); 7.45–7.53 (4H, м, 3 H аром., H-7); 11.33 (1H, c, NH)

Т а б л и ц а 4

Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)
1	2
2c	510 (32), 405 (15), 105 (100), 76 (35), 43 (27)
2d	514 (30), 409 (17), 105 (100), 101 (38), 77 (27), 59 (38) 43 (24)
2e	588* (48), 483 (28), 105 (94), 77 (100), 60 (16), 55 (22), 43 (27)
2h	422 (57), 317 (48), 311 (24), 295 (10), 285 (15), 111 (100), 105 (81), 76 (29), 59 (21), 43 (18), 42 (11)
2i	324 (29), 281 (100), 121 (11), 105 (13), 59 (25), 43 (49)
2j	354 (63), 312 (66), 311 (56), 298 (27), 297 (82), 279 (34), 249 (65), 175 (33), 105 (100), 77 (91), 59 (36), 43 (62), 42 (42)
3c	510 [M-H ₂] (1), 496 [M-16] (46), 391 [M-121] (48), 389 ([M-H ₂ -121]), 178 (13), 105 (100), 101 (30), 77 (51), 55 (24), 43 (53), 42 (44)
3d	500 [M-16] (28), 395 [M-121] (100), 393 [M-H ₂ -121] (20), 105 (82), 77 (38), 59 (40), 57 (17), 55 (12), 43 (41)
3e	574* [M-16] (15), 469* [M-121] (33), 105 (100), 91 (46), 77 (95), 59 (41), 43 (64)
3f	378 (5), 360 [M-H ₂ O] (3), 267 [M-111] (100), 190 [M-111] (61), 105 (38), 95 (73), 77 (36), 51 (12), 39 (35)
3h	406 [M-H ₂ O] (27), 392 [M-CH ₃ OH] (14), 376 [M-CH ₂ O] (24), 281 [M-CH ₃ OH-111] (13), 111 (100), 105 (48), 95 (10), 77 (11), 57 (19), 43 (38)
3i	326 (0.7), 308 [M-H ₂ O] (20), 293 [M-H ₂ O-CH ₃] (40), 267 [M-59] (100), 265 [M-59-H ₂] (98), 251 [M-H ₂ O-CH ₃ NCO] (12), 105 (21), 101 (10), 80 (38), 76 (17), 59 (24), 43 (59), 42 (43)
3j	338 [M-H ₂ O] (15), 323 [M-H ₂ O-CH ₃] (45), 308 [M-H ₂ O-CH ₂ O] (25), 297 [M-59] (28), 281 [M-H ₂ O-CH ₃ NCO] (100), 265 (43), 91 (45), 77 (45), 59 (71), 43 (69)
4a	452 (7), 347 (42), 332 (19), 331 (13), 305 (13), 183 (10), 171 (14), 155 (11), 141 (12), 107 (14), 105 (100), 101 (21), 83 (13), 78 (13), 77 (74), 60 (14), 57 (36), 56 (13), 55 (25), 43 (19)
4b	450 [M-CH ₃ OH] (50), 407 (13), 377 [M-105] (6), 345 [M-CH ₃ OH-105] (13), 302 (10), 171 (5), 105 (100), 77 (34), 59 (40), 43 (35)
4c	576 (46), 472 (100), 457 (11), 180 (16), 105 (27), 101 (34), 95 (27), 76 (15), 59 (35), 57 (16), 55 (15), 43 (41), 42 (21), 41 (20)
4d	580 (8), 475 (100), 433 (23), 171 (17), 141 (12), 105 (97), 101 (36), 84 (20), 83 (25), 78 (10), 77 (61), 73 (13), 70 (10), 60 (12), 59 (35), 58 (14), 57 (29), 56 (25), 55 (26), 43 (43), 42 (27), 41 (18), 39 (19), 38 (14)
4e	654* (8), 613* (17), 549* (56), 507* (9), 171 (5), 105 (100), 101 (11), 59 (30), 58 (30), 57 (13), 56 (16), 51 (13), 45 (15), 44 (36), 43 (51)
4f	442 (71), 425 (11), 399 (19), 347 (86), 332 (69), 305 (22), 272 (13), 268 (13), 171 (17), 105 (13), 101 (55), 98 (31), 95 (98), 93 (15), 82 (14), 70 (15), 69 (17), 59 (100), 57 (55), 56 (36), 55 (26), 53 (15), 45 (10), 43 (88), 41 (37), 39 (47)
4g	440 [M-CH ₃ OH] (100), 411 (41), 397 (27), 377 (12), 372 (17), 370 (12), 329 (13), 301 (14), 171 (9), 149 (11), 105 (29), 95 (86), 76 (12), 59 (50), 57 (31), 56 (17), 55 (22), 43 (57), 42 (36), 41 (18), 39 (30), 38 (21)
4h	488 (0.5), 456 [M-CH ₃ OH] (78), 413 (24), 377 (16), 345 (15), 329 (14), 301 (10), 171 (8), 111 (100), 105 (15), 82 (16), 59 (15), 39 (11)
4i	390 (82), 374 (12), 347 (100), 332 (88), 305 (49), 303 (18), 291 (28), 289 (18), 271 (11), 265 (19), 229 (12), 184 (17), 183 (10), 178 (20), 171 (37), 165 (11), 155 (12), 141 (32), 139 (10), 127 (15), 115 (13), 105 (25), 101 (16), 76 (14), 59 (21), 53 (16), 51 (10), 44 (29), 43 (54), 42 (40), 41 (26)

Окончание таблицы 4

1	2
5a	402 [M-98] (65), 372 (12), 371 (29), 297 (16), 265 (13), 105 (100), 95 (21), 77 (8), 76 (75), 59 (31), 57 (13), 55 (13), 53 (12), 43 (33), 42 (11), 39 (12)
5b	496 [M-98] (44), 495 [M-99] (12), 391 [M-98-105] (22), 105 (100), 101 (15), 95 (11), 82 (16), 76 (38), 59 (24), 57 (16), 43 (35), 42 (24), 41 (18), 39 (16)
5c	500 [M-98] (12), 499 [M-99] (22), 396 (23), 395 (21), 105 (100), 101 (35), 99 (22), 83 (21), 78 (14), 77 (75), 59 (31), 57 (27), 56 (15), 55 (27), 43 (27), 42 (20), 40 (11), 39 (14), 38 (14)
5d	392 [M-98] (20), 391 [M-99] (16), 360 [M-98-CH ₃ OH] (100), 95 (42), 59 (13), 44 (12), 43 (16)
5e	408 [M-98] (12), 377 [M-98-CH ₃ O] (21), 376 [M-98-CH ₃ OH] (36), 297 [M-98-111] (18), 265 (15), 252 (11), 181 (10), 180 (14), 179 (29), 164 (21), 113 (21), 111 (100), 101 (17), 99 (24), 91 (11), 84 (15), 83 (16), 81 (12), 77 (11), 71 (17), 59 (29), 57 (19), 56 (17), 55 (10), 53 (13), 46 (12), 45 (44), 41 (20)
7a	348 (44), 291 (100), 151 (15), 145 (15), 128 (29), 115 (30), 101 (26), 89 (11), 76 (26), 66 (11), 59 (16), 58 (40), 57 (12), 51 (24), 45 (14), 44 (12), 43 (56), 42 (29), 41 (26)
7b	378 (100), 346 (5), 321 (98), 303 (37), 289 (66), 274 (29), 101 (44), 59 (62), 43 (72)

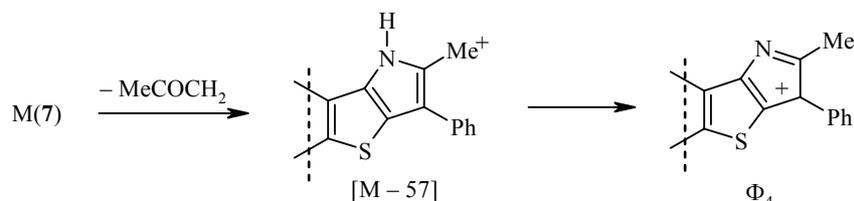
* Приведены пики легкого изотопа ⁷⁹Br.

Соединение **7b** получено из соответствующего спирта **3j** при попытке синтеза метана **4j** в диоксане в присутствии HClO₄. При этом быстро образуется значительное количество продукта рециклизации и деацетилирования **7b** в смеси с промежуточным метаном **4j**, выделить который из реакционной смеси не удалось.

Пирролотienoпиридины **7a,b** – бледно-желтые кристаллические вещества (табл. 1). В ИК спектрах имеется одна узкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний кетонной карбонильной группы в области 1700–1712 см⁻¹ (табл. 2). Метиленовые протоны 3-оксобутильного заместителя резонируют в виде двух триплетов с вицинальной КССВ 5.5–7.5 Гц в области 2.9–3.1 м. д., а протоны концевой метильной группы – в виде синглета (2.1 м. д.). Сигнал протона группы NH находится в слабом поле (11.3–11.5 м. д.).

Молекулярные ионы соединений **7** достаточно устойчивы (табл. 4). Характерный процесс их фрагментации – простой разрыв β-углерод–углеродной связи в 3-оксобутильном заместителе, который приводит к катиону "бензильного" типа [M-57] (схема 9), возможно, изомеризирующемуся в еще более устойчивый ион Φ₄.

Схема 9



Интенсивность иона [M-57] в спектре максимальна, его фрагментация не приводит к сколько-нибудь сравнимым по устойчивости ионам. Конку-

рентный иону [M–57] ацетонильный катион с m/z 57 имеет интенсивность менее 20%.

Таким образом, рассмотренные выше превращения соединений **4** в кислой среде свидетельствуют о том, что характер защитной ацильной группы у аминного азота определяет возможность или невозможность протекания циклизации, следующей за протолитическим раскрытием фуранового кольца. Возможно, в данном случае проявляется различие в основности бензоил- и ацетиламидов, что в итоге приводит к разному результату реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Инфралюм ФТ-2 (суспензия в вазелиновом масле), спектры ЯМР ^1H – на приборе Bruker AC 200 (200 МГц) в DMCO-d_6 и CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MAT INCO S50 с прямым вводом образца в источник ионов (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионизационной камеры 50–180 °С).

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществлялся методом ТСХ на пластинах Sorbfil, элюент хлористый метилен–ацетон–петролейный эфир, 4.5 : 7 : 14, проявитель – пары иода или брома.

N-(2-Бензоил-4,6-дизамещенные[2,3-*b*]пиридин-3-ил)амиды 2a,b,f,g синтезируют как описано ранее [15].

N-(2-Бензоил-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-3-ил)бензамид (2c). К горячему раствору 3 г (7.4 ммоль) амина **1c** в 50 мл хлорбензола добавляют 1.2 г (8.8 ммоль) хлористого бензоила. Реакционную смесь кипятят 16 ч. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Получают 3.2 г бесцветных кристаллов соединения **2c**.

Соединения 2d,e получают аналогично исходя из аминов **1d,e**, теноилзамещенное **2h** – из амина **1h** и хлорангидрида тиофен-2-карбоновой кислоты, соединения **2i,j** – из аминов **1i,j** и ацетилхлорида в диоксане.

N-{2-[Гидрокси(фенил)метил]-4,6-дизамещенные[2,3-*b*]пиридин-3-ил}амиды 3a,b,g получают восстановлением кетонов **2a,b,g** NaBH_4 по методике [15].

N-{2-[Гидрокси(фенил)метил]-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-3-ил}бензамид (3c). Растворяют 2.7 г (5.3 ммоль) соединения **2c** в 50 мл этанола при нагревании и постоянном перемешивании. К полученному раствору порциями добавляют 0.24 г (6.4 ммоль) NaBH_4 . Реакционную массу выдерживают 3 ч при 60–70 °С, затем охлаждают и выливают при интенсивном перемешивании в 250–300 мл H_2O . Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2.4 г соединения **3c** в виде бесцветных кристаллов.

Соединения 3d-f,h-j получают аналогично из соответствующих ацилпроизводных **2d-f,h-j**.

N-{2-[(5-Метил-2-фурил)(фенил)метил]-4,6-диметилтиено[2,3-*b*]пиридин-3-ил}бензамид (4a). К раствору 0.2 г (5 ммоль) спирта **3a** и 0.67 мл (7.5 ммоль) силивана в 20 мл диоксана добавляют 0.3 мл катализатора, приготовленного из 2 мл (3.3 ммоль) 70% хлорной кислоты, 5.3 мл (5.6 ммоль) уксусного ангидрида и 3 мл (5.2 ммоль) уксусной кислоты. Полученную смесь кипятят 4 ч до полного расхода исходного спирта (контроль – ТСХ), затем выливают в 100 мл воды и нейтрализуют сухим NaHCO_3 до $\text{pH} \approx 7$. Выпавший кристаллический осадок

отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают с силикагелем из смеси этилацетат–петролейный эфир, 2 : 1. Получают 0.18 г соединения **3a** в виде бесцвет-

ных кристаллов.

Соединения 4b–i получают аналогично из спиртов **3b–i**.

N-[2-(2,5-Диоксо-1-фенилгексил)-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-3-ил]-бензамид (5b). К раствору 1.0 г (1.7 ммоль) соединения **4c** в 20 мл ледяной уксусной кислоты приливают 1 мл конц. HCl и смесь кипятят 3 ч. После установления равновесия **4c** ↔ **5b** (контроль – ТСХ) реакционную массу выливают в 50 мл воды и нейтрализуют сухим NaHCO₃ до pH ≈ 7. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают и сушат. Получают 0.96 г бесцветных кристаллов смеси соединений **4c** и **5b** (по данным ЯМР ¹H), из которой хроматографией на колонке (2 × 20 см, силикагель 40–100 меш, элюент ацетон–петролейный эфир–хлористый метилен, 7 : 28 : 4.5) выделяют 0.32 г продукта **5b** в виде бесцветных кристаллов.

Соединения 5a, c–e получают аналогично из амидов **4b, d, g, h**.

4-(6,8-Диметил-3-фенил-1H-пирроло[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)бутан-2-он (7a). А. Раствор 0.5 г (1.28 ммоль) соединения **4i** в 10 мл уксусной кислоты и 0.5 мл HCl выдерживают 18 ч при 40–50 °С (контроль – ТСХ). Затем реакционную массу выливают в 100 мл воды и нейтрализуют сухим NaHCO₃ до pH ≈ 7. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из спирта с добавлением активированного угля. Получают 0.2 г (45%) соединения **7a** в виде бесцветных кристаллов.

Б. Раствор 0.7 г (1.8 ммоль) соединения **4i** в 20 мл этилового спирта, насыщенного сухим HCl, кипятят 5 ч (контроль – ТСХ), затем выливают в 70 мл воды и нейтрализуют сухим NaHCO₃ до pH ≈ 7. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из хлороформа с добавлением силикагеля. Получают 0.42 г (67%) соединения **7a** в виде бледно-желтых кристаллов.

4-(6-Метил-8-метоксиметил-3-фенил-1H-пирроло[2',3':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин-2-ил)бутан-2-он (7b). Раствор 0.8 г (2.2 ммоль) спирта **3j**, 0.3 мл (3.4 ммоль) сильвана, 0.3 мл катализатора (см. синтез соединения **4a**) в 30 мл диоксана кипятят 5 ч до исчезновения исходного спирта. Реакционную массу выливают в 100 мл воды, нейтрализуют сухим NaHCO₃. Выпавший осадок – смесь метана **4j** и индолотиенопиридина **7b** – растворяют в 20 мл спирта, насыщенного сухим HCl, и кипятят 12 ч до исчезновения метана **4j**. После охлаждения раствор выливают в 100 мл воды, нейтрализуют сухим NaHCO₃. Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола и получают 0.33 г целевого продукта **7b** в виде бледно-желтых кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Бутин, В. Т. Абаев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1436 (2001).
2. А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Т. Абаев, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 1250 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 1073 (1998)].
3. А. V. Butin, V. V. Mel'chin, V. T. Abaev, W. Bender, A. S. Pilipenko, G. D. Krapivin, *Tetrahedron*, **62**, 8045 (2006).
4. А. V. Butin, Т. А. Stroganova, I. V. Lodina, G. D. Krapivin, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2031 (2001).
5. А. В. Бутин, Г. Д. Крапивин, В. Е. Заводник, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 616 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 524 (1993)].
6. В. Т. Абаев, А. В. Гутнов, А. В. Бутин, *ХГС*, 603 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 529 (1998)].
7. А. V. Butin, S. K. Smirnov, Т. А. Stroganova, W. Bender, G. D. Krapivin, *Tetrahedron*, **63**, 474 (2007).

8. V. T. Abaev, A. S. Dmitriev, A. V. Gutnov, S. A. Podelyakin, A. V. Butin, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 1195 (2006).
9. A. S. Dmitriev, V. T. Abaev, W. Bender, A. V. Butin, *Tetrahedron*, **63**, 9437 (2007).
10. A. V. Butin, A. S. Dmitriev, O. N. Kostyukova, V. T. Abaev, I. V. Trushkov, *Synthesis*, 2208 (2007).
11. A. V. Butin, V. T. Abaev, V. V. Mel'chin, A. S. Dmitriev, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8439 (2005).
12. V. T. Abaev, A. V. Gutnov, A. V. Butin, V. E. Zavodnik, *Tetrahedron*, **56**, 8933 (2000).
13. V. P. Litvinov, L. A. Rodinovskaya, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, A. Senning, *Sulfur Reports*, **13**, 1 (1992).
14. В. К. Васи́лин, М. М. Липунов, Л. Д. Ко́нюшкин, Е. А. Кайгоро́дова, Г. Д. Крапи́вин, *XTC*, 1582 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1368 (2006)].
15. М. М. Липунов, Е. С. Костенко, Е. А. Кайгоро́дова, С. И. Фирганг, Г. Д. Крапи́вин, *Изв. вузов, Химия и химическая технология*, **48**, 81 (2005).
16. A. V. Butin, S. K. Smirnov, T. A. Stroganova, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 623 (2006).
17. A. V. Butin, S. K. Smirnov, I. V. Trushkov, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 20 (2008).

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

Поступило 01.04.2008
После доработки 30.07.2008