

С. В. Толкунов, М. А. Крючков, В. С. Толкунов, В. И. Дуленко

**РЕАКЦИИ 1,3-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ  
БЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИЛИЯ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ**

Изучены реакции солей бензотиено[2,3-*c*]пирилия с первичными аминами. Показано, что рециклизация протекает по двум направлениям и образование солей бензотиено[2,3-*c*]пиридиния или 1-аминодибензотиофенов определяется природой первичного амина.

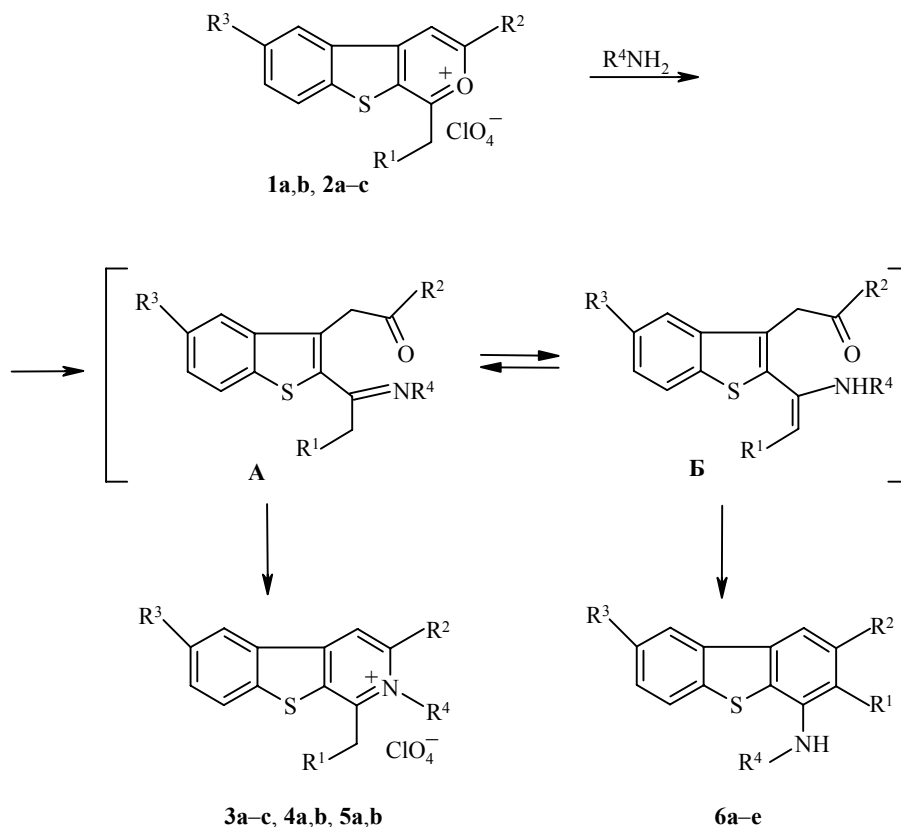
**Ключевые слова:** 1-аминодибензотиофены, перхлораты бензотиено[2,3-*c*]пиридиния, перхлораты бензотиено[2,3-*c*]пирилия, рециклизация.

Рециклизация алкилзамещенных солей пирилия первичными аминами может протекать как с участием  $\alpha$ -алкильных заместителей и приводить к алкиланилинам, так и без затрагивания заместителей – с образованием N-пиридиниевых солей. Взаимодействие моноциклических пирилиевых солей и 1,3-диалкилзамещенных бензо[*c*]пирилиевых солей с первичными аминами приводит к пиридиниевым и изохинолиниевым солям [1, 2]. Напротив, 1-алкил-3-арил- и 1-алкил-3,4-диарилзамещенные бензо[*c*]пирилиевые соли с первичными аминами дают только замещенные нафтил-амины [3]. Реакции аннелированных с гетероциклами солей пирилия с первичными аминами не изучались.

Нами исследовано взаимодействие 1,3-дизамещенных солей бензотиено[2,3-*c*]пирилия **1**, **2** с первичными аминами. Предполагается, что рециклизация солей пирилия первичными аминами протекает по схеме ANRORC и включает присоединение нуклеофила по положению 1 пирилиевого цикла [4]. Дальнейшее раскрытие пиранового цикла приводит к промежуточному образованию кетиминов **A**, находящихся в равновесии с таутомерной енаминной формой **B**. Образование конечных продуктов – солей бензотиено[2,3-*c*]пиридиния **3–5** и 1-аминодибензотиофенов (**6**), очевидно, определяется соотношением форм **A** и **B** и зависит от природы амина.

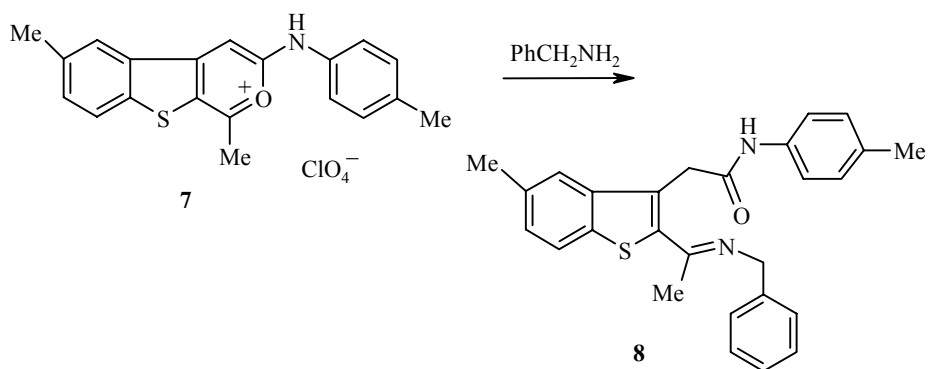
Так, взаимодействие солей пирилия **1a, b** с анилинами приводит к пиридиниевым солям **3b, c** и **4a, b**, тогда как рециклизация солей пирилия **2a, b** метиламином и моноэтаноламином ведет исключительно к 1- $R^4$ -аминобензотиофенам **6b–d**. Реакции солей **1a** и **2c, b** с бензиламином и фурфуриламином приводят к смеси пиридиниевых солей **3a**, **5a, b** и 1- $R^4$ -аминодибензотиофенов **6a, d, e**.

Строение 1- $R^4$ -аминобензотиофенов **6a–e**, установленное по спектрам ЯМР  $^1H$ , подтверждает, что присоединение первичных аминов к солям пирилия **1**, **2** проходит по положению 1. Присутствие в положении 3 пирилиевого цикла ариламиногруппы должно привести к тому, что продукт раскрытия цикла после присоединения амина по  $C_{(1)}$  окажется неспособным



**1 a, b**  $R^1 = H, R^2 = Me, a R^3 = H, b R^3 = Cl$ ; **2 a, c**  $R^1 = H, b R^1 = Me, a-c R^2 = Ph, a, b R^3 = H, c R^3 = Me$ ; **3 a-c**  $R^1 = R^3 = H, R^2 = Me, a R^4 = Bn, b R^4 = p-MeC_6H_4, c R^4 = p-ClC_6H_4$ ; **4 a,b**  $R^1 = H, R^2 = Me, R^3 = Cl, a R^4 = Ph, b R^4 = p-ClC_6H_4$ ; **5 a**  $R^1 = H, b R^1 = Me, a, b R^2 = Ph, a R^3 = Me, b R^3 = H, a, b R^4 = \text{фурфурил}$ ; **6 a-c, e**  $R^1 = H, d R^1 = Me, a R^2 = Me, b-e R^2 = Ph, a-d R^3 = H, e R^3 = Me, a R^4 = Bn, b R^4 = Me, c R^4 = CH_2CH_2OH, d, e R^4 = \text{фурфурил}$

к дальнейшим рециклизациям. Действительно, изучая взаимодействие перхлората 1,6-диметил-3-(4'-толиламино)бензотиено[2,3-*c*]пирилия (**7**) с бензиламино, мы впервые выделили продукт присоединения амина по положению 1 N-(*n*-толил)амид 2-[(1-бензилимино)этил]-5-метилбензотиофен-3-уксусной кислоты (**8**). Образование промежуточных кетиминов такого типа ранее постулировалось Димротом и другими исследователями [1, 4–6].



Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %					Т. пл., °С	Вы- ход, %
		C	H	Cl	N	S		
<b>3a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>4</sub> S	<u>59.61</u>	<u>4.33</u>	<u>8.65</u>	<u>3.31</u>	<u>7.80</u>	270	14
		59.48	4.46	8.80	3.47	7.93		
<b>3b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>4</sub> S	<u>59.36</u>	<u>4.31</u>	<u>8.94</u>	<u>3.33</u>	<u>7.85</u>	243–244	78
		59.48	4.46	8.80	3.47	7.93		
<b>3c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>53.61</u>	<u>3.41</u>	<u>16.88</u>	<u>3.45</u>	<u>7.61</u>	267–268	74
		53.77	3.54	16.75	3.30	7.55		
<b>4a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>53.95</u>	<u>3.41</u>	<u>16.86</u>	<u>3.47</u>	<u>7.60</u>	283	58
		53.77	3.54	16.75	3.30	7.55		
<b>4b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>49.91</u>	<u>3.17</u>	<u>23.35</u>	<u>3.12</u>	<u>7.12</u>	273–274	50
		49.73	3.05	23.23	3.05	6.98		
<b>5a</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub> S	<u>61.52</u>	<u>4.39</u>	<u>7.34</u>	<u>2.73</u>	<u>6.69</u>	248	12
		61.34	4.26	7.56	2.98	6.82		
<b>5b</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub> S	<u>61.52</u>	<u>4.18</u>	<u>7.73</u>	<u>2.81</u>	<u>6.77</u>	173	18
		61.34	4.26	7.56	2.98	6.82		
<b>6a*</b>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClNS	<u>70.57</u>	<u>5.44</u>	<u>10.21</u>	<u>4.23</u>	<u>9.35</u>	171–172	23
		70.69	5.30	10.46	4.12	9.43		
<b>6b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NS	<u>79.02</u>	<u>5.31</u>	–	<u>4.71</u>	<u>11.16</u>	94–95	86
		78.89	5.19	–	4.85	11.07		
<b>6c</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NOS	<u>75.17</u>	<u>5.47</u>	–	<u>4.28</u>	<u>10.21</u>	148–149	90
		75.24	5.33	–	4.39	10.03		
<b>6d*</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> ClNOS	<u>71.15</u>	<u>4.87</u>	<u>8.61</u>	<u>3.60</u>	<u>7.67</u>	175–177	57
		71.02	4.93	8.75	3.45	7.89		
<b>6e</b>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NOS	<u>78.22</u>	<u>5.37</u>	–	<u>3.65</u>	<u>8.82</u>	116	78
		78.05	5.15	–	3.79	8.67		
<b>8</b>	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OS	<u>75.87</u>	<u>6.25</u>	–	<u>6.44</u>	<u>7.60</u>	150–152	91
		76.02	6.14	–	6.57	7.52		

\* Гидрохлориды.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  перхлоратов бензотиено[2,3-*c*]пиридиния 3–5 и 1- $\text{R}^4$ -аминодибензотиофенов ба–е

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)			
	Алифатические протоны			Ароматические протоны
	1- $\text{CH}_3$ (1- $\text{C}_2\text{H}_5$ ) [4'- $\text{CH}_3$ ]	3- $\text{CH}_3$ (6- $\text{CH}_3$ ) [2- $\text{CH}_3$ ]	$\text{NR}^4$ , $\text{NHR}^4$	
<b>3a</b>	3.03	2.84	6.03 ( $\text{CH}_2$ )	7.10 (2H, м, 2'-, 6'-H); 7.40 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H); 7.78 (1H, т, 7-H); 7.90 (1H, т, 6-H); 8.35 (1H, д, $J_{56} = 8.4$ , 5-H); 8.65 (1H, д, $J_{78} = 8.4$ , 8-H); 8.94 (1H, с, 4-H)
<b>3b</b>	3.70 [2.28]	2.55	–	7.44 (2H, д, $J_{32} = 8.2$ , 3'-, 5'-H); 7.69 (2H, д, $J_{23} = 8.2$ , 2'-, 6'-H); 7.76 (1H, т, 7-H); 7.88 (1H, т, 6-H); 8.40 (1H, д, $J_{87} = 8.0$ , 8-H); 8.75 (1H, д, $J_{56} = 8.0$ , 5-H); 9.05 (1H, с, 4-H)
<b>3c</b>	2.69	2.50	–	7.76–8.00 (2H, м, 6-, 7-H); 7.79 (2H, д, $J_{32} = 8.2$ , 3'-, 5'-H); 7.90 (2H, д, $J_{23} = 8.2$ , 2'-, 6'-H); 8.40 (1H, д, $J_{87} = 8.0$ , 8-H); 8.75 (1H, д, $J_{56} = 8.0$ , 5-H); 9.05 (1H, с, 4-H)
<b>4a</b>	2.68	2.48	–	7.69–7.84 (5H, м, 2'-, 3'-, 4'-, 5'-, 6'-H); 7.97 (1H, д, д, $J_{78} = 8.8$ , $J_{75} = 2.1$ , 7-H); 8.44 (1H, д, $J_{87} = 8.8$ , 8-H); 8.90 (1H, д, $J_{57} = 2.1$ , 5-H); 9.05 (1H, с, 4-H)
<b>4b</b>	2.70	2.49	–	7.77 (2H, д, $J_{32} = 8.1$ , 3'-, 5'-H); 7.89 (2H, д, $J_{23} = 8.1$ , 2'-, 6'-H); 7.97 (1H, д, $J_{78} = 8.7$ , 7-H); 8.45 (1H, д, $J_{87} = 8.7$ , 8-H); 8.91 (1H, с, 5-H); 9.09 (1H, с, 4-H)
<b>5a</b>	2.55	(2.35)	4.43 ( $\text{CH}_2$ )	7.08 (12H, м)
<b>5b</b>	(1.00, 2.98, $J = 7.1$ )	–	5.05 ( $\text{CH}_2$ )	7.50–7.25 (13H)
<b>6a*</b>	–	2.31	4.51 ( $\text{CH}_2$ ); 6.56 (NH)	7.20–7.48 (9H, м); 7.51 (1H, с, 4-H); 8.00 (1H, д, $J = 8.4$ , 8-H); 8.20 (1H, д, $J = 8.4$ , 5-H)
<b>6b</b>	–	–	3.80 (д, $J = 5.4$ , $\text{CH}_3$ ); 5.65 (к, NH)	6.85 (1H, с, 2-H); 7.27–7.54 (5H, м); 7.80–7.82 (2H, м, 6-, 7-H); 7.85 (1H, с, 4-H); 8.10 (1H, д, $J_{87} = 8.4$ , 8-H); 8.36 (1H, д, $J_{56} = 8.4$ , 5-H)
<b>6c</b>	–	–	3.45 (2H, м, $\text{CH}_2\text{NH}$ ); 3.68 (2H, м, $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.95 (т, $J = 5.6$ , OH); 5.49 (т, $J = 5.5$ , NH)	6.96 (1H, с, 2-H); 7.30–7.60 (5H, м); 7.75–7.86 (2H, м, 6-, 7-H); 7.90 (1H, с, 4-H); 8.10 (1H, д, $J_{87} = 8.4$ , 8-H); 8.38 (1H, д, $J_{56} = 8.4$ , 5-H)
<b>6d</b>	–	[2.15]	4.55 (2H, д, $J = 6.3$ , $\text{CH}_2$ ); 6.25 (т, NH)	6.15 (1H, с, 4- $\text{H}_{\text{фуран}}$ ); 6.25 (1H, с, 3- $\text{H}_{\text{фуран}}$ ); 7.30–7.59 (7H, м, $\text{H}_{\text{фенил}}$ ); 7.59 (1H, с, 5- $\text{H}_{\text{фуран}}$ ); 7.79 (1H, с, 4-H); 7.90 (1H, д, $J_{87} = 8.4$ , 8-H); 8.22 (1H, д, $J_{56} = 8.4$ , 5-H)
<b>6e</b>	–	(2.49)	4.57 (2H, д, $J = 6.3$ , $\text{CH}_2$ ); 6.25 (т, NH)	6.38 (2H, м, 3-, 4- $\text{H}_{\text{фуран}}$ ); 7.03 (1H, с, 2-H); 7.31–7.49 (5H, м, $\text{H}_{\text{фенил}}$ ); 7.59 (1H, с, 5- $\text{H}_{\text{фуран}}$ ); 7.74 (1H, с, 4-H); 7.76 (1H, д, $J_{78} = 7.4$ , 7-H); 7.88 (1H, д, $J_{87} = 7.4$ , 8-H); 8.22 (1H, с, 5-H)

\* Спектры гидрохлоридов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборе Gemini-200 (200 МГц) в  $\text{DMCO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

1,3-Дизамещенные перхлораты бензотиено[2,3-*c*]пиридия **1a,b**, **2a–c** получены по методикам [7, 8].

**Получение перхлоратов N-арил-1,3-диметилбензотиено[2,3-*c*]пиридиния (3)** (общая методика). К раствору 5 ммоль ариламина в уксусной кислоте прибавляют 5 ммоль соответствующих перхлоратов пиридия **1a,b**. Смесь нагревают на водяной бане 1 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и сушат. Получают соединения **3b,c**, **4a,b**. Кристаллизуют из метанола.

**Взаимодействие перхлоратов бензотиено[2,3-*c*]пиридия с алифатическими аминами.** К суспензии 5 ммоль замещенных перхлоратов пиридия в спирте добавляют 5.1 ммоль соответствующего первичного амина и нагревают 1 ч, охлаждают. Выпавший осадок перхлоратов пиридиния **3a**, **5a,b** отфильтровывают, промывают ацетоном, эфиром, сушат. Кристаллизуют из метанола. Фильтрат упаривают, разбавляют водой и осадок 1- $\text{R}^4$ -аминодибензотиофенов **6a–e** отфильтровывают. Кристаллизуют из изопропилового спирта.

**N-(*n*-Толлил)амид 2-[(1-бензилимино)этил]-5-метилбензотиофен-3-уксусной кислоты (8).** К суспензии 5 ммоль перхлората 1,6-диметил-3-(4'-толиламино)бензотиено[2,3-*c*]пиридия **7** в 25 мл изопропилового спирта прибавляют 2.5 мл бензиламина и кипятят 1 ч. Охлаждают и к реакционной смеси прибавляют 25 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Кристаллизуют из смеси бензол–гексан, 1:3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.15 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.42 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 2.49 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ ); 4.13 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 4.79 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 6.91 (2H, д,  $J = 8.0$ , 3'-, 5'-H); 7.03 (2H, д,  $J = 8.0$ , 2'-, 6'-H); 7.24–7.31 (5H, м, H); 7.46 (1H, д,  $J = 8.2$ , 6-H); 7.80 (1H, д,  $J = 8.2$ , 7-H); 7.86 (1H, с, 4-H); 10.48 (1H, с, NH).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **72**, 331 (1960).
2. Г. Н. Дорофеев, Е. И. Садекова, В. В. Гончарова, *ХГС*, 1308 (1970).
3. Е. В. Кузнецов, Г. Н. Дорофеев, *ХГС*, 1437 (1971).
4. Г. П. Сафарян, И. В. Щербакова, Г. Н. Дорофеев, Е. В. Кузнецов, *ХГС*, 1608 (1981).
5. С. В. Верин, Д. Э. Тосунян, Е. В. Кузнецов, *ХГС*, 1468 (1991).
6. В. И. Теренин, Л. Г. Юдин, Р. С. Сагитуллин, В. Н. Торочешников, В. И. Дуленко, Ю. А. Николокин, А. Н. Кост, *ХГС*, 73 (1983).
7. В. И. Дуленко, С. В. Толкунов, Н. Н. Алексеев, *ХГС*, 1351 (1981).
8. С. В. Толкунов, *ХГС*, 1335 (1998).

Институт физико-органической химии  
и углехимии им. Л. М. Литвиненко  
НАН Украины, Донецк 83114  
e-mail: [tolkunov@uvika.dn.ua](mailto:tolkunov@uvika.dn.ua)

Поступило в редакцию 11.10. 2001