

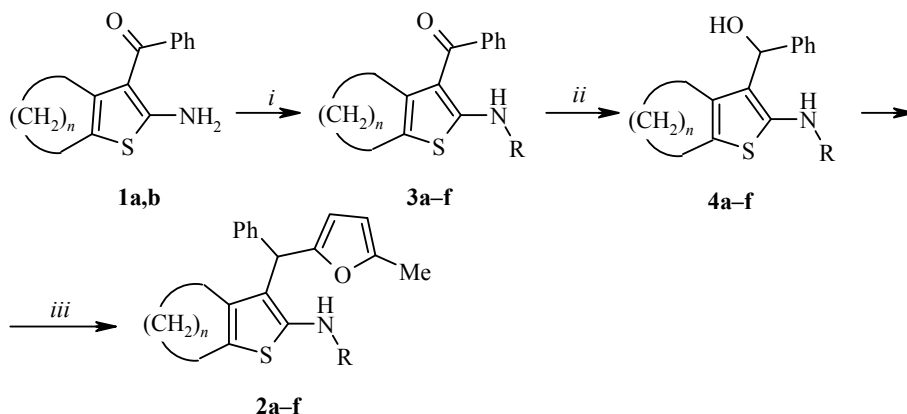
Т. А. Строганова*, В. К. Василин, Е. А. Елизарова

**РАСКРЫТИЕ ФУРАНОВОГО КОЛЬЦА
В 2-R-АМИНО-3-ФУРФУРИЛТИОФЕНАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ**

Предложен новый способ получения производных тиено[2,3-*b*]пиррола на основе катализируемой кислотами рециклизации фуранового кольца в 2-*R*-амино-3-фурфурилтиофенах. Установлено, что направление превращений, протекающих под действием смеси соляной и уксусной кислот, а также строение образующихся соединений зависят от природы защитной группы.

Ключевые слова: 2-амино-3-бензоилтиофены, 2-*R*-амино-3-фурфурилтиофены, тиено[2,3-*b*]пиррол, фурановый цикл, раскрытие, рециклизация.

Продолжая наши исследования по синтетическому использованию производных 2-аминотиофена [1], в данной работе в качестве объекта исследований мы выбрали 2-амино-3-бензоилтиофен. Интерес к этому соединению объясняется тем, что его можно рассматривать как гетероаналог *орто*-аминобензофенонов, которые используются в качестве исходных соединений в синтезе производных индола при рециклизации бензилфуранов [2–4]. Замена ароматических кетонов на гетероциклический аналог даёт возможность получить производные конденсированной гетероциклической системы – тиено[2,3-*b*]пиррола. С этой целью нами на основе 2-амино-3-бензоилтиофенов **1a,b** синтезированы фурилметановые структуры и изучены их превращения в кислой среде.



i: TsCl или RCOCl, пиридин, толуол, кипячение; *ii*: NaBH₄, EtOH+ТГФ;

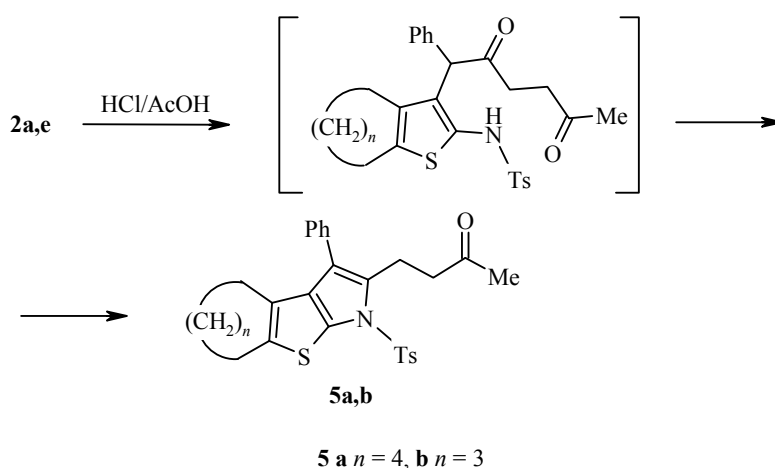
iii: 2-метилфуран, CH₂Cl₂, CF₃COOH.

1a, 2–4 a–d *n* = 4; **1b, 2–4 e,f** *n* = 3; **2–4 a,e** R = Ts, **b,f** R = MeCO, **c** R = PhCO, **d** R = теноил

Тиенилфурилметаны **2** получены в результате последовательности реакций, которая включает ацилирование аминогруппы аминокетонов **1a,b**, восстановление карбонильной функции и алкилирование 2-метилфурана полученными спиртами **4a-f**.

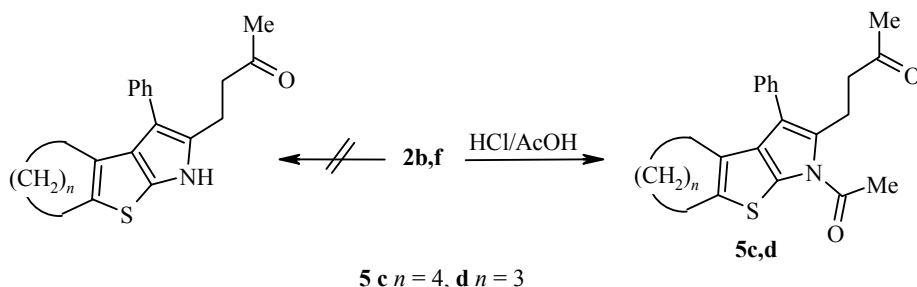
Рециклизацию фуранового кольца в метанах **2a-f** проводили при нагревании в смеси соляной и ледяной уксусной кислот.

Подобно ароматическим аналогам [2, 3], для синтеза производного пиррола мы использовали N-тозилзамещённые метаны **2a,e**. Взаимодействие соединений **2a,e** со смесью кислот приводит к раскрытию фуранового кольца, сопровождающемуся вторичной циклизацией, в результате чего образуются производные тиено[2,3-*b*]пиррола **5a,b**.



При обработке метанов **2b,f** с ацетильной защитной группой можно ожидать образования двух веществ – N-ацетилтиенопиррола и NH-тиенопиррола – продуктов рециклизации фуранового кольца с сохранением или удалением защитной группы. Второй тип рециклизации описан нами ранее для метановых структур ряда тиено[2,3-*b*]пиридина [5].

Найдено, что при взаимодействии соединений **2b,f** со смесью кислот в качестве основных продуктов реакции образуются N-ацетилзамещённые тиено[2,3-*b*]пирролы **5c,d**, т. е. в данном случае раскрытие фуранового кольца и последующее замыкание пиррольного протекают без элиминирования защитной группы.



Т а б л и ц а 1

Физико-химические и спектральные характеристики соединений 2–7

Соединение*	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
2a	$C_{27}H_{27}NO_3S_2$	<u>67.87</u>	<u>5.72</u>	<u>2.95</u>	181–183	62
		67.90	5.70	2.93		
2b	$C_{22}H_{23}NO_2S$	<u>72.31</u>	<u>6.37</u>	<u>3.86</u>	145–146	63
		72.30	6.34	3.83		
2c	$C_{27}H_{25}NO_2S$	<u>75.88</u>	<u>5.86</u>	<u>3.30</u>	Светло-жёлтое масло	79
		75.85	5.89	3.28		
2d	$C_{25}H_{23}NO_2S_2$	<u>69.22</u>	<u>5.37</u>	<u>3.20</u>	125–126	70
		69.25	5.35	3.23		
2e	$C_{26}H_{25}NO_3S_2$	<u>67.41</u>	<u>5.50</u>	<u>2.99</u>	175–176	68
		67.36	5.44	3.02		
2f	$C_{21}H_{21}NO_2S$	<u>71.79</u>	<u>5.96</u>	<u>4.03</u>	133–134	65
		71.77	6.02	3.99		
3a	$C_{22}H_{21}NO_3S_2$	<u>64.23</u>	<u>5.12</u>	<u>3.41</u>	140–142	83
		64.21	5.14	3.40		
3b	$C_{17}H_{17}NO_2S$	<u>68.23</u>	<u>5.69</u>	<u>4.72</u>	123–124	87
		68.20	5.72	4.68		
3c	$C_{22}H_{19}NO_2S$	<u>73.08</u>	<u>5.34</u>	<u>3.86</u>	161–163	91
		73.10	5.30	3.87		
3d	$C_{20}H_{17}NO_2S_2$	<u>65.40</u>	<u>4.68</u>	<u>3.78</u>	158–160	90
		65.37	4.66	3.81		
3e	$C_{21}H_{19}NO_3S_2$	<u>63.49</u>	<u>4.83</u>	<u>3.47</u>	184–186	85
		63.45	4.82	3.52		
3f	$C_{16}H_{15}NO_2S$	<u>67.30</u>	<u>5.36</u>	<u>4.84</u>	128–130	87
		67.34	5.30	4.91		
4a	$C_{22}H_{23}NO_3S_2$	<u>63.90</u>	<u>5.61</u>	<u>3.39</u>	Жёлтое масло	88
		63.90	5.61	3.39		
4b	$C_{17}H_{19}NO_2S$	<u>67.71</u>	<u>6.32</u>	<u>4.63</u>	162–163	89
		67.74	6.35	4.65		
4c	$C_{22}H_{21}NO_2S$	<u>72.72</u>	<u>5.85</u>	<u>3.88</u>	> 150 (разл.)	76
		72.70	5.82	3.85		
4d	$C_{20}H_{19}NO_2S_2$	<u>65.05</u>	<u>5.17</u>	<u>3.82</u>	205–206	94
		65.01	5.18	3.79		
4e	$C_{21}H_{21}NO_3S_2$	<u>63.13</u>	<u>5.30</u>	<u>3.51</u>	> 135 (разл.)	91
		63.13	5.30	3.51		
4f	$C_{16}H_{17}NO_2S$	<u>66.79</u>	<u>5.91</u>	<u>4.90</u>	190–191	88
		66.87	5.96	4.87		
5a	$C_{27}H_{27}NO_3S_2$	<u>67.92</u>	<u>5.73</u>	<u>2.90</u>	189–191	69
		67.90	5.70	2.93		
5b	$C_{26}H_{25}NO_3S_2$	<u>67.43</u>	<u>5.40</u>	<u>3.07</u>	185–187	72
		67.36	5.44	3.02		
5c	$C_{22}H_{23}NO_2S$	<u>72.33</u>	<u>6.36</u>	<u>3.80</u>	138–139	55
		72.30	6.34	3.83		
5d	$C_{21}H_{21}NO_2S$	<u>71.82</u>	<u>5.95</u>	<u>4.04</u>	119–121	58
		71.77	6.02	3.99		
6a	$C_{27}H_{27}NO_3S$	<u>72.81</u>	<u>6.14</u>	<u>3.11</u>	Жёлтое масло	47
		72.78	6.11	3.14		
6b	$C_{25}H_{25}NO_3S_2$	<u>66.52</u>	<u>5.59</u>	<u>3.13</u>	140–142	64
		66.49	5.58	3.10		
7	$C_{15}H_{15}NOS$	<u>70.04</u>	<u>5.81</u>	<u>5.47</u>	155–156	21
		70.01	5.87	5.44		

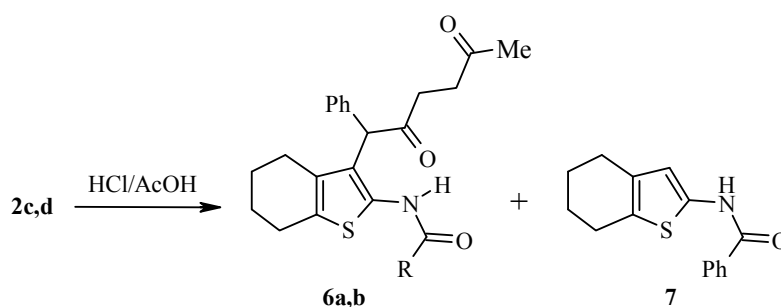
* Для соединений **4a,e** приведены только вычисленные данные.

Спектр ЯМР ^1H соединений 2–7

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)
1	2
2a	1.37–1.67 (4H, м, 2CH_2); 2.07–2.20 (2H, м, CH_2); 2.23 (3H, с, CH_3); 2.37 (3H, с, CH_3); 2.50–2.56 (2H, м, CH_2); 5.61 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 5.65 (1H, с, CH); 5.97 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 6.89 (2H, д, $J = 7.3$, H фенил); 7.19–7.35 (5H, м, H фенил); 7.65 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 9.99 (1H, уш. с, NH)
2b	1.46–1.69 (4H, м, 2CH_2); 1.79–1.90 (1H, м, CH_2); 1.96 (3H, с, CH_3CO); 2.01–2.13 (1H, м, CH_2); 2.24 (3H, с, CH_3); 2.54–2.63 (2H, м, CH_2); 5.69 (1H, с, CH); 5.74 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 5.98 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 7.11 (2H, д, $J = 7.3$, H фенил); 7.17–7.35 (3H, м, H фенил); 9.58 (1H, уш. с, NH)
2c	1.18–1.31 (2H, м, CH_2); 1.52–1.76 (2H, м, CH_2); 2.11–2.27 (5H, м, $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$); 2.60–2.68 (2H, м, CH_2); 5.65 (1H, с, CH); 5.71 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 5.94 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 7.16–7.33 (5H, м, H фенил); 7.42–7.51 (3H, м, H фенил); 7.70 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 9.58 (1H, уш. с, NH)
2d	1.51–1.76 (4H, м, 2CH_2); 1.95–2.17 (2H, м, CH_2); 2.19 (3H, с, CH_3); 2.59–2.70 (2H, м, CH_2); 5.60 (1H, с, CH); 5.76 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 5.92 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 7.12–7.34 (6H, м, H фенил + H-4 тиенил); 7.70 (1H, д, $J = 2.9$, H-5 тиенил); 7.82 (1H, д, $J = 5.1$, H-3 тиенил); 9.63 (1H, уш. с, NH)
2e	1.96–2.01 (2H, м, CH_2); 2.16 (3H, с, CH_3); 2.37 (3H, с, CH_3); 2.32–2.49 (5H, м, $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$); 5.50 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 5.63 (1H, с, CH); 5.81 (1H, д, $J = 2.9$, H фурил); 7.19–7.26 (3H, м, H фенил); 7.28 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 7.51–7.54 (2H, м, H фенил); 7.71 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 9.59 (1H, уш. с, NH)
2f	2.01 (3H, с, CH_3); 2.05–2.26 (7H, м, $2\text{CH}_2 + \text{CH}_3$); 2.64–2.74 (2H, м, CH_2); 5.64 (1H, с, CH); 5.72 (1H, д, $J = 3.0$, H фурил); 5.97 (1H, д, $J = 3.0$, H фурил); 7.03–7.11 (2H, м, H фенил); 7.13–7.33 (3H, м, H фенил); 9.88 (1H, уш. с, NH)
3a	1.53–1.64 (2H, м, CH_2); 1.65–1.77 (2H, м, CH_2); 2.11–2.22 (2H, м, CH_2); 2.32 (3H, с, CH_3); 2.55–2.69 (2H, м, CH_2); 7.28 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 7.41–7.65 (7H, м, H фенил); 10.18 (1H, уш. с, NH)
3b	1.51–1.59 (2H, м, CH_2); 1.68–1.76 (2H, м, CH_2); 1.98 (3H, с, CH_3); 2.02–2.09 (2H, м, CH_2); 2.60–2.67 (2H, м, CH_2); 7.49–7.54 (2H, м, H фенил); 7.59–7.67 (3H, м, H фенил); 10.65 (1H, уш. с, NH)
3c	1.47–1.88 (4H, м, 2CH_2); 2.09–2.25 (2H, м, CH_2); 2.62–2.78 (2H, м, CH_2); 7.42–7.74 (10H, м, H фенил); 11.45 (1H, уш. с, NH)
3d	1.56–1.88 (2H, м, CH_2); 2.40–2.58 (2H, м, CH_2); 2.61–2.79 (2H, м, CH_2); 7.18 (1H, д, $J = 3.0$, $J = 4.9$, H-4 тиенил); 7.44 (2H, д, $J = 7.8$, H-2,6 фенил); 7.55–7.67 (4H, м, H фенил + H-5 тиенил); 7.76 (1H, д, $J = 4.9$, H-3 тиенил); 10.88 (1H, уш. с, NH)
3e	2.16–2.23 (2H, с, CH_2); 2.29 (3H, с, CH_3); 2.34–2.38 (2H, с, CH_2); 2.76–2.80 (2H, с, CH_2); 7.27 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 7.45–7.55 (5H, м, H фенил); 7.59–7.64 (2H, м, H фенил); 10.41 (1H, уш. с, NH)
3f	2.08–2.16 (2H, м, CH_2); 2.18 (3H, с, CH_3); 2.43–2.54 (2H, м, CH_2); 2.72–2.81 (2H, м, CH_2); 7.46–7.62 (5H, м, H фенил); 11.28 (1H, уш. с, NH)
4b	1.42–1.70 (4H, м, 2CH_2); 1.89–2.03 (1H, м, CH_2); 2.07 (3H, с, CH_3); 2.25–2.40 (1H, м, CH_2); 2.51–2.60 (2H, м, CH_2); 5.93 (1H, д, $J = 3.7$, $\text{CH}-\text{OH}$); 5.97 (1H, д, $J = 3.7$, $\text{CH}-\text{OH}$); 7.14–7.37 (5H, м, H фенил); 10.17 (1H, уш. с, NH)
4c	1.55–1.87 (4H, м, 2CH_2); 2.02–2.49 (2H, м, CH_2); 2.53–2.70 (2H, м, CH_2); 5.91 (1H, д, $J = 3.7$, $\text{CH}-\text{OH}$); 6.69 (1H, д, $J = 3.7$, $\text{CH}-\text{OH}$); 7.20–7.39 (5H, м, H фенил); 7.50–7.76 (3H, м, H фенил); 7.85 (2H, д, $J = 8.1$, H фенил); 11.19 (1H, с, NH)

1	2
4d	1.52–1.78 (4H, м, 2CH ₂); 2.08–2.19 (1H, м, CH ₂); 2.23–2.33 (1H, м, CH ₂); 2.55–2.65 (2H, м, CH ₂); 5.85 (1H, уш. с, CH–OH); 7.19–7.26 (2H, м, H-4 тиенил + OH); 7.29–7.35 (5H, м, H фенил); 7.65 (1H, д, <i>J</i> = 3.7, H-5 тиенил); 7.86 (1H, д, <i>J</i> = 4.9, H-3 тиенил); 10.85 (1H, уш. с, NH)
4f	1.64–1.87 (2H, м, CH ₂); 2.13 (3H, м, CH ₃); 2.14–2.19 (2H, м, CH ₂); 2.32–2.54 (2H, м, CH ₂); 5.73 (1H, уш. с, CH–OH); 6.19 (1H, уш. с, CH–OH); 7.19–7.41 (5H, м, H фенил); 10.96 (1H, уш. с, NH)
5a	1.56–1.71 (2H, м, CH ₂); 1.75–1.89 (2H, м, CH ₂); 2.10 (3H, с, CH ₃); 2.14–2.24 (2H, м, CH ₂); 2.40 (3H, с, CH ₃); 2.72–2.87 (4H, м, 2CH ₂ CO); 2.89–3.00 (2H, м, CH ₂); 7.15–7.40 (7H, м, H фенил); 7.79 (2H, д, <i>J</i> = 8.1, H фенил)
5b	2.01 (3H, с, CH ₃); 2.21–2.38 (5H, м, CH ₂ + CH ₃); 2.42–2.53 (2H, м, CH ₂); 2.71–2.89 (4H, м, 2CH ₂); 2.93–3.06 (2H, м, CH ₂); 7.21–7.48 (7H, м, H фенил); 7.20 (2H, д, <i>J</i> = 8.1, H фенил)
5c	1.51–1.66 (2H, м, CH ₂); 1.67–1.81 (2H, м, CH ₂); 2.00 (3H, с, CH ₃ CO); 2.08–2.21 (2H, м, CH ₂); 2.63 (3H, с, CH ₃); 2.66–2.77 (4H, м, 2CH ₂ CO); 2.88–3.02 (2H, м, CH ₂); 7.25–7.49 (5H, м, H фенил)
5d	2.03 (3H, с, CH ₃); 2.21–2.39 (2H, м, CH ₂); 2.41–2.55 (2H, м, CH ₂); 2.64 (3H, с, CH ₃); 2.72–2.91 (4H, м, 2CH ₂); 3.01–3.14 (2H, м, CH ₂); 7.29–7.38 (3H, м, H фенил); 7.40–7.51 (2H, м, H фенил)
6a	1.56–1.85 (4H, м, 2CH ₂); 2.08 (3H, с, CH ₃); 2.23–2.39 (2H, м, CH ₂); 2.60–3.08 (6H, 2CH ₂ CO + CH ₂); 5.54 (1H, с, CH); 7.13 (2H, д, <i>J</i> = 6.8, H фенил); 7.19–7.37 (3H, м, H фенил); 7.41–7.65 (3H, м, H фенил); 7.77 (2H, д, <i>J</i> = 6.8, H фенил); 10.03 (1H, уш. с, NH)
6b	1.55–1.84 (4H, м, 2CH ₂); 2.08 (3H, с, CH ₃); 2.17–2.35 (2H, м, CH ₂); 2.56–3.00 (6H, 2CH ₂ CO + CH ₂); 5.46 (1H, с, CH); 7.05–7.36 (6H, м, H фенил + H-4 тиенил); 7.73 (1H, д, <i>J</i> = 2.9, H-5 тиенил); 7.86 (1H, д, <i>J</i> = 4.4, H-3 тиенил); 10.01 (1H, уш. с, NH)
7	1.64–1.86 (4H, м, 2CH ₂); 2.43–2.55 (2H, м, CH ₂); 2.56–2.70 (2H, м, CH ₂); 6.57 (1H, с, H-3 тиенил); 7.48–7.63 (3H, м, H фенил); 7.91–8.01 (2H, м, H фенил); 9.42 (1H, уш. с, NH)

В отличие от рассмотренных выше случаев при взаимодействии *N*-бензоил- и *N*-теноилпроизводных **2c** и **2d** с системой HCl–AcOH происходит только раскрытие фуранового кольца, приводящее к образованию соответствующих 1,4-дикетонов **6a,b**.



6 a R = Ph; **b** R = 2-тиенил

Подобная трансформация отмечена при катализируемой кислотами рециклизации фурилметановых структур, содержащих 2-бензоиламино-тиено[2,3-*b*]пиридиновый фрагмент [5].

Масс-спектр соединений 2–7

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1	2
2a	477 [M] ⁺ (5), 323 (11), 322 (98), 295 (19), 280 (16), 279 (12), 278 (21), 264 (12), 240 (26), 91 (27), 65 (13), 43 (18)
2b	365 [M] ⁺ (50), 323 (41), 322 (77), 308 (22), 307 (44), 306 (66), 295 (20), 291 (13), 290 (29), 288 (18), 282 (15), 281 (30), 280 (28), 279 (28), 278 (16), 267 (23), 266 (100), 265 (28), 264 (60), 263 (40), 254 (15), 253 (27), 252 (22), 251 (23), 250 (16), 249 (19), 247 (54), 246 (69), 244 (18), 242 (26), 241 (56), 240 (81), 231 (18), 225 (28), 212 (20), 205 (14), 198 (16), 178 (12), 171 (24), 152 (12), 91 (14), 43 (22)
2c	427 [M] ⁺ (100), 323 (13), 322 (50), 307 (10), 306 (21), 264 (11), 240 (10), 106 (25), 105 (95), 95 (34), 77 (85), 57 (11), 43 (32), 41 (11)
2d	433 [M] ⁺ (25), 390 (33), 111 (100), 79 (14), 65 (15), 60 (16), 59 (45), 58 (11), 56 (16), 55 (19), 45 (23), 43 (56)
2e	463 [M] ⁺ (8), 309 (16), 308 (99), 281 (21), 266 (18), 265 (11), 264 (24), 250 (12), 226 (28), 91 (30), 65 (15), 43 (28)
2f	351 [M] ⁺ (92), 309 (13), 308 (43), 293 (20), 292 (24), 276 (21), 267 (13), 266 (17), 264 (12), 253 (13), 233 (12), 232 (28), 228 (10), 227 (40), 226 (100), 217 (12), 171 (16), 128 (12), 115 (12), 101 (21), 77 (16), 45 (15), 43 (52), 42 (37), 41 (22)
3a	411 [M] ⁺ (8), 257 (26), 256 (99), 229 (10), 228 (51), 222 (12), 195 (11), 105 (99), 92 (12), 91 (68), 78 (13), 77 (100), 65 (42), 62 (13), 51 (28), 39 (24)
3b	299 [M] ⁺ (32), 258 (13), 257 (82), 256 (100), 229 (11), 228 (39), 200 (10), 105 (28), 59 (12), 43 (28), 42 (14)
3c	361 [M] ⁺ (30), 256 (21), 228 (11), 106 (46), 105 (100), 104 (10), 101 (10), 77 (68), 59 (10), 51 (15), 43 (25)
3d	367 [M] ⁺ (73), 262 (11), 256 (17), 112 (17), 111 (100), 105 (18), 82 (14), 77 (1), 59 (15), 43 (22), 42 (15)
3e	397 [M] ⁺ (2), 242 (37), 105 (88), 91 (52), 78 (12), 77 (100), 65 (33), 51 (24), 44 (19), 39 (18)
3f	285 [M] ⁺ (26), 244 (19), 243 (100), 242 (54), 214 (25), 182 (10), 165 (15), 138 (14), 106 (32), 105 (36), 77 (20), 76 (36), 51 (14), 43 (26)
4b	301 [M] ⁺ (5), 283 (13), 242 (17), 241 (55), 240 (100), 239 (15), 212 (25), 211 (18), 198 (62), 166 (10), 127 (10), 115 (10), 91 (16), 76 (37), 71 (11), 60 (16), 59 (50), 55 (21), 51 (34), 44 (25), 43 (60), 42 (22)
4c	363 [M] ⁺ (4), 347 (10), 346 (17), 345 (73), 242 (18), 241 (29), 240 (57), 239 (14), 198 (19), 106 (33), 105 (100), 77 (65), 59 (20), 55 (10), 43 (32), 42 (19), 39 (13)
4d	351 [M–18] ⁺ (39), 241 (17), 240 (72), 239 (14), 198 (38), 113 (14), 112 (16), 111 (100), 83 (21), 77 (18), 43 (41)
4f	287 [M] ⁺ (9), 269 (17), 228 (19), 227 (61), 226 (100), 225 (17), 198 (21), 197 (14), 184 (64), 152 (13), 115 (10), 91 (14), 76 (33), 71 (13), 60 (12), 59 (54), 55 (23), 51 (33), 44 (20), 43 (63), 42 (16)
5a	477 [M] ⁺ (33), 324 (23), 323 (50), 322 (100), 280 (27), 279 (19), 267 (132), 266 (56), 265 (18), 264 (28), 262 (19), 251 (14), 203 (15), 156 (13), 152 (16), 124 (16), 101 (55), 98 (17), 92 (20), 91 (56), 76 (21), 70 (15), 65 (43), 63 (14), 60 (22), 59 (85), 58 (30), 57 (57), 56 (28), 55 (43), 53 (26), 51 (24), 45 (30), 43 (67)
5b	463 [M] ⁺ (71), 311 (15), 310 (13), 309 (84), 308 (65), 307 (27), 291 (33), 290 (13), 289 (21), 276 (15), 268 (10), 267 (49), 266 (95), 265 (73), 264 (33), 263 (14), 253 (51), 252 (64), 251 (86), 250 (79), 249 (21), 248 (15), 239 (16), 238 (25), 236 (20), 235 (12), 233 (48), 232 (30), 231 (33), 230 (19), 218 (27), 217 (13), 216 (20), 204 (19), 190 (25), 189 (13), 178 (25), 177 (15), 165 (25), 105 (31), 91 (100), 76 (51), 65 (47), 64 (20), 59 (14), 48 (13), 45 (34), 43 (58), 42 (19), 41 (16)

1	2
5c	365 [M] ⁺ (39), 324 (15), 323 (45), 305 (15), 280 (18), 267 (19), 266 (100), 264 (14), 250 (11), 238 (27), 237 (10), 204 (11), 43 (43)
5d	351 [M] ⁺ (35), 309 (30), 266 (17), 254 (13), 253 (32), 252 (100), 251 (22), 250 (11), 224 (12), 190 (13), 177 (11), 165 (19), 116 (10), 105 (32), 76 (23), 59 (19), 55 (11), 43 (50), 42 (32), 41 (17)
6a	445 [M] ⁺ (27), 348 (13), 347 (24), 346 (100), 240 (12), 111 (18), 106 (23), 105 (99), 101 (16), 99 (13), 95 (14), 82 (11), 77 (79), 71 (12), 59 (40), 55 (10), 43 (34), 42 (21), 41 (13), 39 (16)
6b	451 [M] ⁺ (48), 353 (22), 352 (69), 268 (36), 242 (11), 212 (12), 113 (25), 112 (19), 111 (100), 99 (17), 59 (14), 55 (12), 45 (12), 43 (28)
7	258 [M] ⁺ (14), 257 (74), 152 (10), 118 (10), 106 (55), 105 (100), 51 (36), 45 (11), 42 (13), 41 (15)

Следует отметить, что в случае тиофенов **2c,d** раскрытие фуранового кольца сопровождается весьма необычным превращением: так, при обработке соединения **2c** кроме diketона **6a** из реакционной смеси методом колоночной хроматографии выделен незамещённый по положению 3-бензоиламинотиофен **7**. Его образование, вероятно, происходит за счёт протонирования по положению 3 тиофенового кольца, что приводит к отщеплению устойчивого фенилфурилметильного катиона, который представляет собой хорошо уходящую группу. Для соединения **2d** образование подобного соединения наблюдалось только методом ТСХ, выделить его не удалось.

Таким образом, нами изучено поведение фурилметановых структур, полученных на основе 2-амино-3-бензоилтиофена, под действием кислот и установлено, что на направление реакции и строение образующихся продуктов влияет природа защитной группы. Предложены условия для получения новых производных тиено[2,3-*b*]пиррола на основе рециклизации 2-*R*-амино-3-фурфурилтиофенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записывали на приборах Bruker AC-200 (200 МГц) и Bruker AM300 (300 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 и Сорбфил (ООО "Сорбполимер"), проявители – пары иода, брома, 2,4-динитрофенилгидразин. Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки КСК (ООО "Сорбполимер") (50–100 мк).

3-Бензоил-2-тозиламидотиофены 3a,e. К смеси 3.9 ммоль аминокетона **1a,b** и 1.04 мл (13 ммоль) пиридина порциями добавляют 1.04 г (5.5 ммоль) TsCl. При этом наблюдается постепенное растворение кристаллов исходного вещества и разогрев реакционной смеси. После внесения всего TsCl реакционную смесь выдерживают 40 мин при 45–55 °С, а затем выливают в воду, избыток пиридина нейтрализуют добавлением щавелевой кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из смеси CH₂Cl₂–петролейный эфир, получая тозилные производные **3a,e** в виде бледно-жёлтых кристаллов с выходами 1.34 и 1.32 г соответственно.

Ацилирование соединений 1a,b (общая методика). К раствору 10 ммоль аминокетона **1a,b** в 30 мл толуола добавляют 12 ммоль хлорангидрида соответствующей карбоновой кислоты и кипятят 2 ч 30 мин до окончания реакции (контроль ТСХ). Полученный раствор упаривают в вакууме до половины исходного объёма, добавляют петролейный эфир и оставляют на кристаллизацию. Выпавшие кристаллы очищают перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 –петролейный эфир и получают продукты ацилирования **3c,d** в виде ярко-жёлтых кристаллов.

N-Ацетилпроизводные 3b,f синтезируют аналогичным образом, используя 20 ммоль ацетилхлорида. Длительность реакции 2 ч.

3-Гидроксифенилметил-2-тозиламидотиофены 4a,e. К перемешиваемому раствору 5 ммоль кетона **3a,e** в смеси 8 мл ТГФ и 20 мл этанола при охлаждении ледяной водой порциями добавляют 0.76 г (20 ммоль) мелко растёртого NaBH_4 . Реакционную смесь выдерживают при перемешивании на охлаждающей бане 40–60 мин до полного расходования исходного кетона (контроль ТСХ), после чего выливают в 100 мл воды и постепенно приливают 10 мл этилацетата. Выпавшее жёлтое масло экстрагируют этилацетатом (3 × 30 мл). Объединённые экстракты сушат Na_2SO_4 , растворитель отгоняют в вакууме и получают спирты **4a,e** в виде масла с выходом 1.83 и 1.81 г соответственно. Поскольку вещества являются очень лабильными и при хранении и попытке очистки разрушаются, их используют на следующей стадии сразу после получения без дополнительной очистки.

Восстановление соединений 3b–d,f (общая методика). К раствору 5 ммоль кетона **3b–d,f** в смеси 8 мл ТГФ и 20 мл этанола порциями добавляют 0.76 г (20 ммоль) мелко растёртого NaBH_4 . После этого реакционную смесь доводят до кипения и оставляют на 15 мин при комнатной температуре. Затем смесь выливают в 100 мл холодной воды, добавляют фосфорную кислоту до слабокислой среды (рН ~6) и перемешивают до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из смеси этилацетат–петролейный эфир, получая спирты **4b–d,f** в виде бледно-жёлтых кристаллов.

Синтез фурилметанов 2a–f (общая методика). К раствору 3 ммоль спирта **4a–f** в 70 мл CH_2Cl_2 добавляют 1.0 г безводного сульфата натрия, 0.27 мл (3 ммоль) 2-метилфурана и 0.6 мл CF_3COOH . Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 45 мин–4.0 ч до полного исчезновения спирта **4**, контролируя ход реакции методом ТСХ. По окончании реакции раствор декантируют, промывают холодным раствором NaHCO_3 и сушат безводным Na_2SO_4 . Растворитель упаривают в вакууме до 1/3 объёма, добавляют петролейный эфир и оставляют на кристаллизацию. Выпавший осадок перекристаллизовывают из смеси CH_2Cl_2 –петролейный эфир и получают соединения **2a–f** в виде белых кристаллов.

Взаимодействие соединений 2a–f с соляной кислотой в ледяной уксусной кислоте. К раствору 3 ммоль соединения **2a–f** в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 3 мл соляной кислоты. Полученную смесь выдерживают при 60–65 °С до полной конверсии соединений **2a–f** (ТСХ), затем выливают в 150 мл ледяной воды, нейтрализуют до рН ~6 добавлением 20% водного раствора NaOH , а затем сухого NaHCO_3 . Для соединений **2a,e** выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из смеси CH_2Cl_2 –петролейный эфир и получают 0.98 г 4-[1-тозил-3-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1H-[1]бензотиено[2,3-*b*]пиррол-2-ил]бутан-2-она (**5a**) в виде бежевых кристаллов и 1.0 г 4-[1-тозил-3-фенилциклопента[4,5]тиено[2,3-*b*]пиррол-2-ил]бутан-2-она (**5b**) в виде розоватых кристаллов.

В случае соединений **2b–d,f** смесь после нейтрализации экстрагируют этилацетатом (5 × 20 мл), экстракты сушат Na_2SO_4 , растворитель упаривают в вакууме, остатки хроматографируют на силикагеле, используя в качестве элюентов следующие системы: CH_2Cl_2 –петролейный эфир, 2:1 (для **2b,f**); CH_2Cl_2 –ацетон–петролейный эфир, 4:0.5:10 (для **2c**); CH_2Cl_2 –ацетон–петролейный эфир, 11:1:8

(для **2d**).

Выходы, физико-химические и спектральные характеристики соединений **5a-d**, **6a,b** и **7** приведены в табл. 1–3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. К. Василин, Мохамед Абдель-Монейм Махмуд, Г. Д. Крапивин, *XTC*, 1745 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1503 (2006)].
2. A. V. Butin, T. A. Stroganova, I. V. Lodina, G. D. Krapivin, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2031 (2001).
3. A. V. Butin, S. K. Smirnov, T. A. Stroganova, W. Bender, G. D. Krapivin, *Tetrahedron*, **63**, 474 (2007).
4. S. K. Smirnov, A. V. Butin, T. A. Stroganova, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 623 (2006).
5. Д. Ю. Косулина, В. К. Василин, Т. А. Строганова, Е. А. Сбитнева, А. В. Бутин, Г. Д. Крапивин, *XTC*, 1380 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 1105 (2009)].

Кубанский государственный
технологический университет,
Кафедра органической химии,
Краснодар 350072, ул. Московская, 2, Россия
e-mail: stroganova@kubstu.ru
e-mail: tatka_s@mail.ru

Поступило 16.08.2010