

С. В. Толкунов, В. С. Толкунов, В. И. Дуленко

АЦИЛИРОВАНИЕ И ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ АРИЛАМИДОВ  
БЕНЗОФУРАН-, БЕНЗОТИОФЕН – И ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНЫХ  
КИСЛОТ.СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФУРО[2,3-*c*]-,  
БЕНЗОТИЕНО[2,3-*c*]- И ИНДОЛО[2,3-*c*]ПИРИЛИЯ И ПИРИДИНОВ

Ацилирование ариламидов бензо[*b*]фуран-, бензо[*b*]тиофен- и индолил-3-уксусных кислот уксусным ангидридом в присутствии 70% хлорной кислоты проходит по  $\alpha$ -положению гетероцикла с образованием ариламидов 2-ацетилбензо[*b*]фуран-, 2-ацетилбензо[*b*]тиофен- и 2-ацетилиндолил-3-уксусных кислот. Последние в зависимости от количества хлорной кислоты, взятой в реакции, циклодегидратируются в 1-метил-3-ариламиногетеро[2,3-*c*]пирилиевые соли и в 1-метил-N-арил-3(2H)гетеро[2,3-*c*]пиридоны.

**Ключевые слова:** ариламиды 2-ацетилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты, ариламиды 2-ацетилбензо[*b*]фуран-3-уксусной кислоты, ариламиды 2-ацетилиндолил-3-уксусной кислоты, 1-метил-3-ариламиногетеро[2,3-*c*]пирилий, 1-метил-N-арил-3(2H)гетеро[2,3-*c*]пиридоны, циклодегидратация.

*o*-Ацилирование и последующая циклодегидратация  $\beta$ -оксоалкильных производных ароматических и гетероциклических систем приводят к конденсированным солям пирилия [1]. Ранее эта реакция была изучена нами в ряду бензофурана, бензотиофена и индола [2–4]. Ацилирование и циклодегидратация ариламидов бензофуран-, бензотиофен- и индолил-3-уксусных кислот до настоящего времени не были изучены. Эти реакции интересны тем, что в молекулах перечисленных выше амидов имеются два реакционных нуклеофильных центра – СО и NH и, соответственно, ацилирование–циклодегидратация может протекать по двум направлениям – с образованием солей пирилия и пиридиновых оснований.

Нами изучено ацилирование ариламидов бензо[*b*]фуран-3-уксусных кислот **1a–e**, бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **2a,b** и индолил-3-уксусных кислот **3a–c** в системе уксусный ангидрид–70% хлорная кислота с различным содержанием хлорной кислоты. Ацилирование протекает по  $\alpha$ -положению гетероцикла. Промежуточно образующиеся ариламиды 2-ацетилгетерил-3-уксусных кислот **4–6** циклодегидратируются в соответствующие перхлораты 1-метил-3-ариламинопирилия **7–9**. Нами обнаружено, что выходы солей пирилия **7–9** зависят от количества хлорной кислоты, взятой в реакции. Максимальные выходы солей пирилия (90%) наблюдаются при двойном избытке хлорной кислоты. Интересно отметить, что группа NH в солях 3-ариламинопирилия не ацилируется даже при длительном выдерживании соединений **7–9** в ацилирующей смеси.

Ацилирование ариламидов индолил-3-уксусных кислот **3a–c**, в отличие от ариламидов бензо[*b*]фуран-3-уксусных кислот **1a–e** и бензо[*b*]тиофен-3-уксусных кислот **2a,b**, проходит со значительным осмолением. Поскольку нам не удалось в чистом виде выделить соответствующие пирилиевые

## Характеристики синтезированных соединений

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %					Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Выход, % (метод)
		С	Н	Hal	N	S			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1a	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	<u>76.80</u>	<u>5.79</u>	–	<u>5.32</u>	–	159–160	–	75 (А), 77 (Б)
		76.96	5.70	–	5.28	–			
1b	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	<u>77.28</u>	<u>6.21</u>	–	<u>5.15</u>	–	149–150	–	76 (А), 76 (Б)
		77.40	6.13	–	5.01	–			
1c	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	<u>68.00</u>	<u>4.62</u>	<u>11.65</u>	<u>4.55</u>	–	172–173	0.55	70 (А), 75 (Б)
		68.12	4.71	11.83	4.67	–			
1d	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> BrNO <sub>2</sub>	<u>59.15</u>	<u>4.29</u>	<u>23.38</u>	<u>4.21</u>	–	180–181	–	76 (А), 75 (Б)
		59.32	4.10	23.21	4.07	–			
1e	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	<u>73.00</u>	<u>5.67</u>	–	<u>4.59</u>	–	173–174	–	67 (А), 68 (Б)
		73.20	5.80	–	4.74	–			
2a	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NOS	<u>73.05</u>	<u>5.70</u>	–	<u>4.51</u>	<u>10.69</u>	157–158	0.75	65 (А)
		73.19	5.80	–	4.74	10.85			
2b	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>69.62</u>	<u>5.67</u>	–	<u>4.61</u>	<u>10.56</u>	171–172	–	63 (А), 69 (Б)
		69.43	5.50	–	4.50	10.30			
3a	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	<u>77.56</u>	<u>5.57</u>	–	<u>11.31</u>	–	186–187	–	75 (Б)
		76.78	5.64	–	11.19	–			
3b	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	<u>77.38</u>	<u>6.21</u>	–	<u>10.69</u>	–	187–188	–	80 (Б)
		77.25	6.10	–	10.60	–			
3c	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.65</u>	<u>5.67</u>	–	<u>9.83</u>	–	184–185	–	78 (Б)
		72.84	5.75	–	9.99	–			
4a	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	<u>74.37</u>	<u>5.63</u>	–	<u>4.41</u>	–	187–188	–	88
		74.25	5.58	–	4.56	–			
4b	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	<u>74.86</u>	<u>5.83</u>	–	<u>4.21</u>	–	173	0.81	95
		74.75	5.96	–	4.36	–			
4c	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub>	<u>66.85</u>	<u>4.63</u>	<u>10.45</u>	<u>4.17</u>	–	175–176	0.64	80
		66.77	4.72	10.37	4.10	–			
4d	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> BrNO <sub>3</sub>	<u>58.95</u>	<u>4.12</u>	<u>20.56</u>	<u>3.67</u>	–	192–193	0.57	83
		59.08	4.18	20.69	3.63	–			
4e	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	<u>71.36</u>	<u>5.56</u>	–	<u>4.25</u>	–	193	0.93	93
		71.20	5.68	–	4.15	–			
5a	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>71.28</u>	<u>5.53</u>	–	<u>4.21</u>	<u>9.36</u>	205–206	0.86	80
		71.19	5.68	–	4.15	9.50			
5b	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	<u>67.81</u>	<u>5.35</u>	–	<u>4.10</u>	<u>9.26</u>	198–200	–	87
		67.97	5.42	–	3.96	9.07			
6a	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>73.81</u>	<u>5.67</u>	–	<u>9.42</u>	–	235–237	0.42	95
		73.96	5.52	–	9.58	–			
6b	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>74.40</u>	<u>6.02</u>	–	<u>9.03</u>	–	229–230	0.43	98
		74.49	5.92	–	9.14	–			
6c	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>70.65</u>	<u>5.74</u>	–	<u>8.78</u>	–	224–225	–	93
		70.79	5.63	–	8.69	–			
7a	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>6</sub>	<u>58.51</u>	<u>4.24</u>	<u>9.11</u>	<u>3.45</u>	–	224–225 (с разл.)	–	90
		58.55	4.14	9.10	3.59	–			
7b	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>6</sub>	<u>59.43</u>	<u>4.58</u>	<u>8.69</u>	<u>3.57</u>	–	240 (с разл.)	–	86
		59.49	4.49	8.78	3.47	–			
7c	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>	<u>53.67</u>	<u>3.68</u>	<u>16.63</u>	<u>3.44</u>	–	227–228 (с разл.)	–	83
		53.79	3.56	16.71	3.30	–			
7d	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> BrClNO <sub>6</sub>	<u>48.56</u>	<u>3.37</u>	<u>17.13</u>	<u>3.14</u>	–	248–249 (с разл.)	–	90
		48.69	3.23	17.05	2.99	–			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7e	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CINO <sub>7</sub>	<u>57.34</u>	<u>4.48</u>	<u>8.35</u>	<u>3.28</u>	–	223–224	–	85
		57.22	4.32	8.44	3.34	–	(с разл.)	–	
8a	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CINO <sub>5</sub> S	<u>57.32</u>	<u>4.48</u>	<u>8.38</u>	<u>3.25</u>	<u>7.58</u>	240	–	90
		57.21	4.32	8.44	4.34	7.64	(с разл.)	–	
8b	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CINO <sub>6</sub> S	<u>55.23</u>	<u>4.02</u>	<u>8.21</u>	<u>3.15</u>	<u>7.28</u>	232–233	–	97
		55.11	4.16	8.13	3.21	7.36	(с разл.)	–	
9a	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> CIN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>57.55</u>	<u>4.17</u>	<u>9.33</u>	<u>7.51</u>	–	235	–	80
		57.69	4.03	9.46	7.47	–	(с разл.)	–	
9b	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> CIN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>58.76</u>	<u>4.52</u>	<u>8.98</u>	<u>7.13</u>	–	254–255	–	90
		58.69	4.41	9.12	7.20	–	(с разл.)	–	
9c	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> CIN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>56.29</u>	<u>4.15</u>	<u>8.91</u>	<u>7.10</u>	–	233–234	–	96
		56.38	4.23	8.76	6.92	–	(с разл.)	–	
10a	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	<u>78.73</u>	<u>5.35</u>	–	<u>4.66</u>	–	192–193	0.36	100
		78.87	5.23	–	4.84	–	–	–	
10b	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	<u>79.25</u>	<u>5.47</u>	–	<u>4.57</u>	–	193–194	0.33	100
		79.19	5.65	–	4.62	–	–	–	
10c	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> CINO <sub>2</sub>	<u>70.33</u>	<u>4.23</u>	<u>10.78</u>	<u>4.45</u>	–	226–227	0.45	100
		70.48	4.36	10.95	4.33	–	–	–	
10d	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> BrNO <sub>2</sub>	<u>61.83</u>	<u>3.98</u>	<u>21.61</u>	<u>3.68</u>	–	229–230	0.38	100
		61.97	3.83	21.70	3.80	–	–	–	
10e	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	<u>75.37</u>	<u>5.51</u>	–	<u>4.27</u>	–	191–192	0.31	100
		75.22	5.37	–	4.39	–	–	–	
11a	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NOS	<u>75.06</u>	<u>5.49</u>	–	<u>4.52</u>	<u>9.95</u>	214–215	–	100
		75.20	5.36	–	4.38	10.04	–	–	
11b	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>71.45</u>	<u>5.04</u>	–	<u>4.31</u>	<u>9.42</u>	254–255	0.27	100
		71.62	5.11	–	4.18	9.56	(с разл.)	–	
12a	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	<u>78.65</u>	<u>5.27</u>	–	<u>10.34</u>	–	284–285	–	100
		78.81	5.14	–	10.21	–	(с разл.)	–	
12b	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	<u>79.26</u>	<u>5.68</u>	–	<u>9.56</u>	–	290	0.41	100
		79.14	5.59	–	9.71	–	(с разл.)	–	
12c	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>75.14</u>	<u>5.47</u>	–	<u>9.18</u>	–	288–289	0.32	100
		74.98	5.30	–	9.20	–	(с разл.)	–	
13a	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<u>72.78</u>	<u>4.63</u>	–	–	–	160	0.50	100
		72.89	4.71	–	–	–	–	–	
13b	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	<u>67.71</u>	<u>4.44</u>	–	–	<u>13.85</u>	187–188	0.44	100
		67.80	4.38	–	–	13.92	–	–	

соли, был осуществлен альтернативный подход к их синтезу, заключающийся в циклизации ариламидов 2-ацетилиндолил-3-уксусных кислот **6a–c** в смеси уксусный ангидрид–70% хлорная кислота. Ариламиды 2-ацетилгетерил-3-уксусных кислот **4–6** получены взаимодействием 1-метилгетеро[2,3-*c*]пиронов **10a–c** с анилинами в ДМФА. Циклодегидратация кетоамидов **4a–e**, **5a,b**, **6a–c** в ацилирующей смеси с избытком 70% хлорной кислоты приводит к соответствующим пирилиевым солям **7a–e**, **8a,b**, **9a–c** с выходами более 90%. Синтезированные этим способом перхлораты пирилия **7–9** идентичны солям пирилия, полученным ацилированием ариламидов бензофуран- и бензотиофен-3-уксусных кислот. Строение перхлоратов 1-метил-3-ариламинопирилия **7–9** подтверждено данными элементного анализа и спектров ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 1, 2).

Исследование циклодегидратации кетоамидов **4a–e**, **5a,b**, **6a–c** в ацилирующей смеси с эквивалентным количеством 70% хлорной кислоты показало, что, наряду с пирилиевыми солями **7a–e**, **8a,b**, **9a–c**, в реакционной

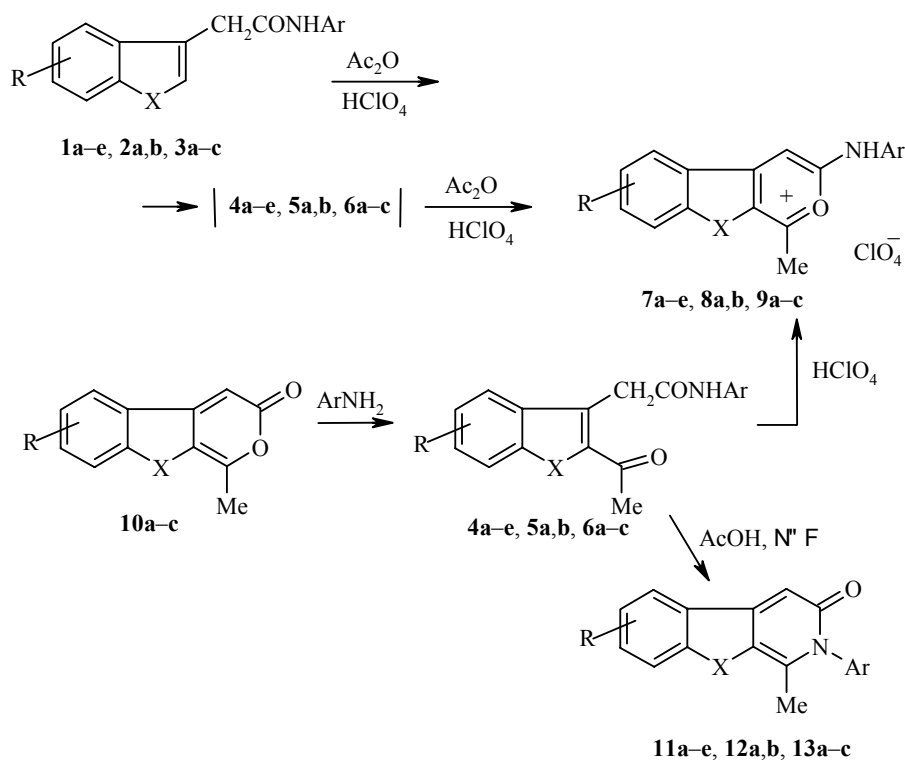
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)					
	R, заместитель в Ar (3H, с)	CH <sub>3</sub> (3H, с)	CH <sub>2</sub> (2H, с)	H аром. в Het	H аром. в Ar	NH (NH в Het); (1H, с)
1	2	3	4	5	6	7
<b>1a</b>	2.41 (6-CH <sub>3</sub> )	–	3.73	7.08 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H), 7.37 (1H, с, 2-H), 7.54 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H), 7.81 (2H, с, 7-H)	7.00 (1H, т, $J = 8.0$ , 4'-H), 7.28 (2H, т, $J = 8.0$ , 3',5'-H), 7.60 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H)	10.12
<b>1b</b>	2.20 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.42 (6-CH <sub>3</sub> )	–	3.71	7.14 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H), 7.36 (1H, с, 2-H), 7.56 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H), 7.80 (1H, с, 7-H)	7.04 (2H, д, $J = 8.0$ , 3',5'-H), 7.52 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H)	10.06
<b>1c</b>	2.42 (6-CH <sub>3</sub> )	–	3.72	7.08 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H), 7.36 (1H, с, 2-H), 7.60 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H), 7.81 (1H, с, 7-H)	7.34 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H), 7.61 (2H, д, $J = 8.0$ , 3',5'-H)	10.37
<b>1d</b>	2.40 (6-CH <sub>3</sub> )	–	3.72	7.08 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H), 7.37 (1H, с, 2-H), 7.57 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H), 7.81 (1H, с, 7-H)	7.52 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H), 7.54 (2H, д, $J = 8.0$ , 3',5'-H)	10.41
<b>1e</b>	2.41 (6-CH <sub>3</sub> ), 3.71 (4'-OCH <sub>3</sub> )	–	3.68	7.08 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H), 7.36 (1H, с, 2-H), 7.54 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H), 7.80 (1H, с, 7-H)	6.87 (2H, д, $J = 8.9$ , 3',5'-H), 7.51 (2H, д, $J = 8.9$ , 2',6'-H)	10.12
<b>2a</b>	2.23 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.42 (5-CH <sub>3</sub> )	–	3.86	7.20 (1H, д, $J = 8.2$ , 6-H), 7.53 (1H, с, 2-H), 7.69 (1H, с, 4-H), 7.83 (1H, д, $J = 8.2$ , 7-H)	7.09 (2H, д, $J = 8.2$ , 3',5'-H), 7.48 (2H, д, $J = 8.2$ , 2',6'-H)	10.14
<b>2b</b>	2.43 (5-CH <sub>3</sub> ), 3.71 (4'-OCH <sub>3</sub> )	–	3.85	7.21 (1H, д, $J = 8.2$ , 6-H), 7.53 (1H, с, 2-H), 7.70 (1H, с, 4-H), 7.85 (1H, д, $J = 8.2$ , 7-H)	6.88 (2H, д, $J = 8.6$ , 3',5'-H), 7.51 (2H, д, $J = 8.6$ , 2',6'-H)	10.11

<b>3a</b>	–	–	3.69	6.98 (1H, т, $J=7.5$ , 6-H), 7.07 (1H, т, $J=7.5$ , 5-H), 7.24 (1H, д, $J=2.0$ , 2-H), 7.36 (1H, д, $J=8.0$ , 7-H), 7.62 (1H, д, $J=8.0$ , 4-H)	7.10 (1H, т, $J=8.0$ , 4'-H), 7.30 (2H, т, $J=8.0$ , 3',5'-H), 7.56 (2H, д, $J=8.0$ , 2',6'-H)	9.95 (10.92)
<b>3b</b>	2.20 (4'-CH <sub>3</sub> )	–	3.69	6.98 (1H, т, $J=7.5$ , 6-H), 7.07 (1H, т, $J=7.5$ , 5-H), 7.24 (1H, д, $J=2.0$ , 2-H), 7.36 (1H, д, $J=8.0$ , 7-H), 7.62 (1H, д, $J=8.0$ , 4-H)	7.09 (2H, д, $J=8.4$ , 3',5'-H), 7.53 (2H, д, $J=8.4$ , 2',6'-H)	9.95 (10.92)
<b>3c</b>	3.70 (4'-OCH <sub>3</sub> )	–	3.69	6.98 (1H, т, $J=7.5$ , 6-H), 7.07 (1H, т, $J=7.5$ , 5-H), 7.24 (1H, д, $J=2.0$ , 2-H), 7.35 (1H, д, $J=8.0$ , 7-H), 7.61 (1H, д, $J=8.0$ , 4-H)	6.85 (2H, д, $J=9.0$ , 3',5'-H), 7.51 (2H, д, $J=9.0$ , 2',6'-H)	9.93 (10.90)
<b>4a</b>	2.46 (6-CH <sub>3</sub> )	2.57	4.19	7.17 (1H, д, $J=8.0$ , 5-H), 7.47 (1H, с, 7-H), 7.68 (1H, д, $J=8.0$ , 4-H)	7.02 (1H, т, $J=8.0$ , 4'-H), 7.27 (2H, т, $J=8.0$ , 3',5'-H), 7.57 (2H, д, $J=8.0$ , 2',6'-H)	10.16
<b>4b</b>	2.20 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.42 (6-CH <sub>3</sub> )	2.53	4.15	7.14 (1H, д, $J=8.0$ , 5-H), 7.45 (1H, с, 7-H), 7.66 (1H, д, $J=8.0$ , 4-H)	7.04 (2H, д, $J=8.0$ , 3',5'-H), 7.42 (2H, д, $J=8.0$ , 2',6'-H)	10.06
<b>4c</b>	2.45 (6-CH <sub>3</sub> )	2.56	4.12	7.18 (1H, д, $J=8.1$ , 5-H), 7.36 (1H, с, 7-H), 7.70 (1H, д, $J=8.1$ , 4-H)	7.34 (2H, д, $J=8.0$ , 2',6'-H), 7.61 (2H, д, $J=8.0$ , 3',5'-H)	10.37
<b>4d</b>	2.45 (6-CH <sub>3</sub> )	2.57	4.12	7.16 (1H, д, $J=8.1$ , 5-H), 7.40 (1H, с, 7-H), 7.70 (1H, д, $J=8.1$ , 4-H)	7.34 (2H, д, $J=8.0$ , 2',6'-H), 7.55 (2H, д, $J=8.0$ , 3',5'-H)	10.20
<b>4e</b>	2.48 (6-CH <sub>3</sub> ), 3.71 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.57	4.14	7.16 (1H, д, $J=8.1$ , 5-H), 7.44 (1H, с, 7-H), 7.66 (1H, д, $J=8.1$ , 4-H)	6.82 (2H, д, $J=8.9$ , 3',5'-H), 7.46 (2H, д, $J=8.9$ , 2',6'-H)	9.95
<b>5a</b>	2.22 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.43 (5-CH <sub>3</sub> )	2.61	4.36	7.38 (1H, д, $J=8.3$ , 6-H), 7.86 (1H, д, $J=8.3$ , 7-H), 7.92 (2H, с, 4-H)	7.08 (2H, д, $J=8.0$ , 3',5'-H), 7.46 (2H, д, $J=8.0$ , 2',6'-H)	10.19
<b>5b</b>	2.43 (5-CH <sub>3</sub> ), 3.70 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.61	4.32	7.37 (1H, д, $J=8.4$ , 6-H), 7.84 (1H, д, $J=8.4$ , 7-H), 7.90 (1H, с, 4-H)	6.86 (2H, д, $J=8.8$ , 3',5'-H), 7.44 (2H, д, $J=8.8$ , 2',6'-H)	10.15

1	2	3	4	5	6	7
<b>6a</b>	–	2.63	4.18	7.04 (1H, т, $J = 8.0$ , 6-H), 7.24 (1H, т, $J = 8.0$ , 5-H), 7.46 (1H, д, $J = 8.0$ , 7-H), 7.75 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H)	7.10 (1H, т, $J = 8.0$ , 4'-H), 7.30 (2H, т, $J = 8.0$ , 3',5'-H), 7.56 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H)	10.07, (10.64)
<b>6b</b>	2.22 (4'-CH <sub>3</sub> )	2.63	4.18	7.06 (1H, т, $J = 8.0$ , 6-H), 7.28 (1H, т, $J = 8.0$ , 5-H), 7.46 (1H, д, $J = 8.0$ , 7-H), 7.75 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H)	7.08 (2H, д, $J = 8.0$ , 3',5'-H), 7.46 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H)	10.07, (10.64)
<b>6c</b>	3.70 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.63	4.16	7.07 (1H, т, $J = 8.0$ , 6-H), 7.29 (1H, т, $J = 8.0$ , 5-H), 7.45 (1H, д, $J = 8.0$ , 7-H), 7.75 (1H, д, $J = 8.0$ , 4-H)	6.85 (2H, д, $J = 8.7$ , 3',5'-H), 7.48 (2H, д, $J = 8.7$ , 2',6'-H)	10.03 (11.62)
<b>7b</b>	2.35 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.50 (7-CH <sub>3</sub> )	2.74	–	7.45 (1H, д, $J = 8.0$ , 6-H), 7.48 (1H, с, 8-H), 7.58 (1H, с, 4-H), 8.29 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H)	7.34 (2H, д, $J = 8.0$ , 3',5'-H), 7.45 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H)	12.23
<b>7c</b>	2.54 (7-CH <sub>3</sub> )	2.79	–	7.40 (1H, д, $J = 8.0$ , 6-H), 7.61 (2H, м, 4,8-H), 8.34 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H)	7.61 (4H, м, 2',3',5',6'-H)	12.38
<b>7e</b>	2.52 (7-CH <sub>3</sub> ), 3.80 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.74	–	7.36 (1H, д, $J = 8.0$ , 6-H), 7.47 (1H, с, 8-H), 7.60 (1H, с, 4-H), 8.31 (1H, д, $J = 8.0$ , 5-H)	7.10 (2H, д, $J = 8.8$ , 3',5'-H), 7.49 (2H, д, $J = 8.8$ , 2',6'-H)	12.19
<b>8a</b>	2.41 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.52 (6-CH <sub>3</sub> )	2.81	–	7.49 (1H, д, $J = 8.0$ , 7-H), 7.75 (1H, с, 4-H), 8.07 (1H, д, $J = 8.0$ , 8-H), 8.44 (1H, с, 5-H)	7.40 (2H, д, 3',5'-H $J = 8.0$ ), 7.54 (2H, д, $J = 8.0$ , 2',6'-H)	12.38
<b>8b</b>	2.46 (6-CH <sub>3</sub> ), 3.81 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.75	–	7.46 (1H, д, $J = 8.0$ , 7-H), 7.70 (1H, с, 4-H), 8.00 (1H, д, $J = 8.0$ , 8-H), 8.36 (1H, с, 5-H)	7.10 (2H, д, $J = 8.6$ , 3',5'-H), 7.50 (2H, д, $J = 8.6$ , 2',6'-H)	12.25
<b>9a</b>	–	2.91	–	7.21 (1H, т, $J = 8.0$ , 7-H), 7.31 (1H, д, $J = 8.0$ , 8-H), 7.60 (1H, с, 4-H), 7.73 (1H, т, $J = 8.0$ , 6-H), 8.31 (1H, д, $J = 7.8$ , 5-H)	7.45–7.53 (5H, м, 2',3',4',5',6'-H)	11.56 (11.85)
<b>9b</b>	2.34 (4'-CH <sub>3</sub> )	2.86	–	7.21 (1H, т, $J = 8.0$ , 7-H), 7.49 (1H, д, $J = 8.0$ , 8-H), 7.56 (1H, с, 4-H), 7.74 (1H, т, $J = 8.0$ , 6-H), 8.31 (1H, д, $J = 7.8$ , 5-H)	7.29 (2H, д, $J = 8.6$ , 3',5'-H), 7.42 (2H, д, $J = 8.6$ , 2',6'-H)	11.59 (11.90)

<b>10a</b>	2.42 (7-CH <sub>3</sub> )	2.42	–	6.56 (1H, c, 4-H), 7.50 (1H, c, 8-H), 7.61 (1H, д, <i>J</i> = 8.2, 6-H), 7.93 (1H, д, <i>J</i> = 8.2, 5-H)	–	–
<b>10b</b>	2.40 (6-CH <sub>3</sub> )	2.40	–	6.78 (1H, c, 4-H), 7.42 (1H, д, <i>J</i> = 8.2, 7-H), 7.63 (1H, д, <i>J</i> = 8.2, 8-H), 7.96 (1H, c, 5-H)	–	–
<b>11a</b>	2.48 (7-CH <sub>3</sub> )	2.12	–	6.74 (1H, c, 4-H), 7.14 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 6-H), 7.59 (1H, c, 8-H), 7.88 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.24–7.55 (5H, м, 2',3',4',5',6'-H)	–
<b>11b</b>	2.39 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.47 (7-CH <sub>3</sub> )	2.10	–	6.80 (1H, c, 4-H), 7.19 (1H, c, 8-H), 7.34 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 6-H), 7.94 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.16 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 3',5'-H), 7.34 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 2',6'-H)	–
<b>11c</b>	2.46 (7-CH <sub>3</sub> )	2.10	–	6.82 (1H, c, 4-H), 7.17 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 6-H), 7.39 (1H, c, 8-H), 7.95 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.37 (2H, д, <i>J</i> = 8.6, 3',5'-H), 7.61 (2H, д, <i>J</i> = 8.6, 2',6'-H)	–
<b>11d</b>	2.47 (7-CH <sub>3</sub> )	2.11	–	6.83 (1H, c, 4-H), 7.18 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 6-H), 7.39 (1H, c, 8-H) 7.95 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.31 (2H, д, <i>J</i> = 7.5, 3',5'-H), 7.75 (2H, д, <i>J</i> = 7.5, 2',6'-H)	–
<b>11e</b>	2.45 (7-CH <sub>3</sub> ), 3.81 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.09	–	6.79 (1H, c, 4-H), 7.16 (1H, д, <i>J</i> = 7.8, 6-H), 7.37 (1H, c, 8-H), 7.94 (1H, д, <i>J</i> = 7.8, 5-H)	7.06 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, 3',5'-H), 7.20 (2H, д, <i>J</i> = 8.4, 2',6'-H)	–
<b>12a</b>	2.38 (4'-CH <sub>3</sub> ), 2.42 (6-CH <sub>3</sub> )	2.08	–	7.10 (1H, c, 4-H), 7.38 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 7-H), 7.72 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 8-H), 8.02 (1H, c, 5-H)	7.15 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 3',5'-H), 7.33 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 2',6'-H)	–
<b>12b</b>	2.43 (6-CH <sub>3</sub> ), 3.82 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.12	–	7.03 (1H, c, 4-H), 7.42 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 7-H), 7.76 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 8-H), 8.04 (1H, c, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.10 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, 3',5'-H), 7.22 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, 2',6'-H)	–
<b>13b</b>	2.36 (4'-CH <sub>3</sub> )	2.14	–	6.82 (1H, c, 4-H), 7.00 (1H, т, <i>J</i> = 8.0, 7-H), 7.25 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 8-H), 7.44 (1H, т, <i>J</i> = 8.0, 6-H), 7.87 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.10 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 3',5'-H), 7.29 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 2',6'-H)	(10.41)
<b>13c</b>	3.84 (4'-OCH <sub>3</sub> )	2.20	–	6.87 (1H, c, 4-H), 7.03 (1H, т, <i>J</i> = 7.6, 7-H), 7.29 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 8-H), 7.48 (1H, т, <i>J</i> = 7.6, 6-H), 8.02 (1H, д, <i>J</i> = 8.0, 5-H)	7.08 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, 3',5'-H), 7.20 (2H, д, <i>J</i> = 8.8, 2',6'-H)	(10.53)



**1, 4** X = O, R = 6-Me; **a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**e** Ar = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2, 5**, X = S, R = 5-Me, **a** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**3, 6, 9** X = NH, R = H; **a** Ar = Ph; **b** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **c** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **7, 11** X = O,  
R = 7-Me, **a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **d** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**e** Ar = 4-CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **8, 12** X = S, R = 6-Me, **a** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**10 a** X = O, R = 7-Me, **b** X = S, R = 6-Me, **c** X = NH, R = H; **13** X = NH, R = H; **a** Ar = Ph,  
**b** Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

смеси содержатся соответствующие 1-метил-N-арил-3(2H)гетеро[2,3-*c*]-пиридоны **11–13**. Так, хроматографическое исследование состава реакционной смеси (после выделения пирилиевой соли) на примере циклодегидратации 2-ацетил-6-метил-(4-метилфениламида)бензо[*b*]фуран-3-уксусной кислоты (**4b**) 70% хлорной кислоты в уксусном ангидриде показало, что, кроме пирилиевой соли **7b** (выход 40%), в смеси присутствуют 16.5% исходного кетоамида **4b** и 26% 1,7-диметил-2-N-(4-метилфенил)-3(2H)-бензофура[2,3-*c*]пиридон (**11b**). Другое направление циклодегидратации кетоамидов **4–6** реализуется при нагревании их в уксусной кислоте в присутствии триэтиламина. При этом с хорошими выходами образуются 1-метил-N-арил-3(2H)гетеро[2,3-*c*]пиридоны **11–13**.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на приборе Gemini-200 (200 МГц), растворитель ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Контроль за чистотой полученных продуктов осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе толуол–этанол, 4:1. Анализ продуктов реакции проводили методом ВЭЖХ, хроматограф фирмы Laboratory pristroje (Praha), детектор – дифференциальный рефрактометр RIDK-102, колонка 3 × 150 мм, неподвижная фаза Seragon C<sub>18</sub>, подвижная фаза – метанол–вода, 7:3.



Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

6-Метилбензо[*b*]фуран-3-уксусная и 5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусная кислоты получены по методикам [5, 6].

**Получение ариламидов (1a–e, 2a,b, 3a–c)** (общая методика). А. К раствору хлорангидрида 6-метилбензо[*b*]фуран-3-уксусной кислоты или хлорангидрида 5-метилбензо[*b*]тиофен-3-уксусной кислоты, полученного из 0.01 моль соответствующей кислоты и  $\text{PCl}_3$  по стандартной методике, в 20 мл бензола при охлаждении прибавляют 1 мл пиридина и 0.01 моль соответствующего ариламина. Выдерживают при комнатной температуре 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водным спиртом, гексаном. Кристаллизуют из изопропилового спирта. Получают ариламиды **1a–e, 2a,b**.

Б. К раствору 0.01 моль соответствующей гетерил-3-уксусной кислоты в безводном диоксане прибавляют 1.62 г (0.01 моль) карбонилдимидазола. Раствор перемешивают 1.5 ч при комнатной температуре и прибавляют 0.01 моль ариламина. Смесь выдерживают 4 ч и выливают в 50 мл 5% раствора  $\text{NaHCO}_3$ . Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, кристаллизуют из изопропилового спирта. Получают ариламиды **1a–e, 2a,b, 3a–c**.

**Получение солей пирилия (7a–e, 8a,b, 9a–c)** (общая методика). К раствору 0.01 моль ариламидов **1a–e, 2a,b** или 0.01 моль соответствующих кетоамидов **4–6** в 10 мл уксусного ангидрида прибавляют при охлаждении 2 мл 70% хлорной кислоты. Смесь выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром, сушат. Кристаллизуют из уксусной кислоты. Получают соли пирилия **7a–e, 8a,b, 9a–c**.

**1,7-Диметилбензофуоро[2,3-*c*]пирон-3 (10a)** получают из борфторида 1,7-диметил-3-оксибензофуоро[2,3-*c*]пирилия [7] по методике, аналогичной получению **10c** [8].

**1,6-Диметилбензотиено[2,3-*c*]пирон-3 (10b)** получают из борфторида 1,6-диметил-3-оксибензотиено[2,3-*c*]пирилия по методике, аналогичной получению **10c** [8].

**Получение ариламидов 2-ацетилгетерил-3-уксусных кислот (4a–e, 5a,b, 6a–c)** (общая методика). А. К раствору 0.01 моль пирона **10a** в изопропиловом спирте (для пиранов **10b,c** в ДМФА) добавляют 0.15 моль ариламина. Смесь кипятят 0.5 ч (для **10b,c** кипятят 2 ч), охлаждают и выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают ариламиды **4a–e, 5a,b, 6a–c**. Соединения **4a–e** кристаллизуют из изопропилового спирта; **5a,b, 6a–c** кристаллизуют из водного ДМФА.

**Получение 1-метил-N-арил-3(2H)гетеро[2,3-*c*]пиридонов-3 (11a–e, 12a,b, 13a–c)** (общая методика). К раствору 0.01 моль ариламида 2-ацетилгетерил-3-уксусных кислот **4a–e, 5a,b, 6a–c** в уксусной кислоте добавляют 0.05 моль триэтиламина. Смесь кипятят 1.5 ч, охлаждают, выливают в воду и добавляют раствор аммиака до  $\text{pH} \geq 7$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Кристаллизуют из спирта. Получают пиридоны **11a–e, 12a,b, 13a–c**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. П. Страдынь, *XTC*, 1412 (1981).
2. В. И. Дуленко, С. В. Толкунов, Н. Н. Алексеев, *XTC*, 1351 (1981).
3. В. И. Дуленко, С. В. Толкунов, Н. Н. Алексеев, *XTC*, 37 (1983).
4. В. И. Дуленко, С. В. Толкунов, *XTC*, 889 (1987).
5. В. В. Dey, Y. Sankaranarayanan. *J. Indian. Chem. Soc.*, 687 (1934).
6. F. Sauter, F. Ecker, *Monatsh. Chem.*, **99**, 610 (1968).
7. С. В. Толкунов, М. Н. Кальницкий, Е. А. Земская, *XTC*, 1552 (1991).
8. H. Pleninger, W. Muller, K. Weinerth, *Chem. Ber.*, **97**, 667 (1964).

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 01.03.2001