

Л. И. Бельский, Г. П. Громова, Б. В. Личицкий,
М. М. Краюшкин

ТРИХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ И *трет*-БУТИЛИРОВАНИЕ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ — РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННОЙ СТАДИЕЙ РЕАРОМАТИЗАЦИИ*

Взаимодействие 2,4-дизамещенных тиофенов с $AlCl_3$ и CCl_4 или *трет*-BuCl протекает через соответствующие электрофильному замещению катионные σ -комплексы, депротонирование которых с образованием 2,3,5-тризамещенных продуктов стерически затруднено, поскольку эта стадия (реароматизация) связана с изменением гибридизации атома C(2) с sp^3 на sp^2 , что приводит к увеличению отталкивания между заместителем R в положении 3 и ставшей копланарной с ним вступившей в положение 2 объемной трихлорметильной или *трет*-бутильной группой. Сделано предположение, что в случае 2,4-диалкилтиофенов, имеющих хотя бы один атом водорода при α -C атоме заместителя, депротонирование возникающих σ -комплексов приводит к соответствующим 3-алкилиден-5-R-2-дихлорметилен-2,3-дигидротиофенам или 2-алкилиден-4-R-5-дихлорметилен-2,5-дигидротиофенам, легко подвергающимся далее олигомеризации, которая и наблюдается для таких соединений в условиях трихлорметилирования. Выделившийся хлористый водород образует с непрореагировавшим 2,4-диалкилтиофеном стабильный 2Н-тиофениевый ион. На примере 2-*трет*-бутил-4-метилтиофена обнаружено образование стабильного иона 2,5-ди-*трет*-бутил-3-метилтиофения, который при обработке водой теряет не протон, а *трет*-бутильную группу, превращаясь в исходный 2,4-диалкилтиофен.

Недавно [1] мы показали, что электрофильное трихлорметилирование может быть успешно использовано для препаративного синтеза не только *о,о'*-дизамещенных бензотрихлоридов, но и образующихся из *м*-ксилола и псевдокумола продуктов, в которых группа CCl_3 экранирована одной метильной группой. Далее было выяснено, что 2,4-дихлортиофен гладко трихлорметилируется действием четыреххлористого углерода в присутствии хлорида алюминия с использованием в качестве растворителя хлористого метилена или избытка CCl_4 , причем с высоким выходом получается 3,5-дихлор-2-трихлорметилтиофен [2]. В указанных условиях 2,5-дихлортиофен частично изомеризуется, так что в этом случае образуется смесь 2,5-дихлор-3-трихлорметил- и 3,5-дихлор-2-трихлорметилтиофенов. Было изучено также электрофильное трихлорметилирование 3-хлор-, 3-бром- и 3,4-дибромтиофенов [3]. При этом показано, что реакция направляется в положение 2, сопровождаясь частичным образованием соответствующих замещенных ди(2-тиенил)дихлорметанов. Трихлорметилирование β -бромтиофенов осложняется обменом брома на хлор в условиях реакции. В рассмотренных случаях стерическое экранирование трихлорметильной группы атомом хлора (или брома) сводит к минимуму нежелательную реакцию «сшивки» с образованием соответствующих производных дитиенил-дихлорметана.

Поскольку ван-дер-ваальсов радиус атома хлора близок к таковому метильной группы, казалось естественным распространить трихлорметилирование на диалкилтиофены. Однако попытка провести эту реакцию

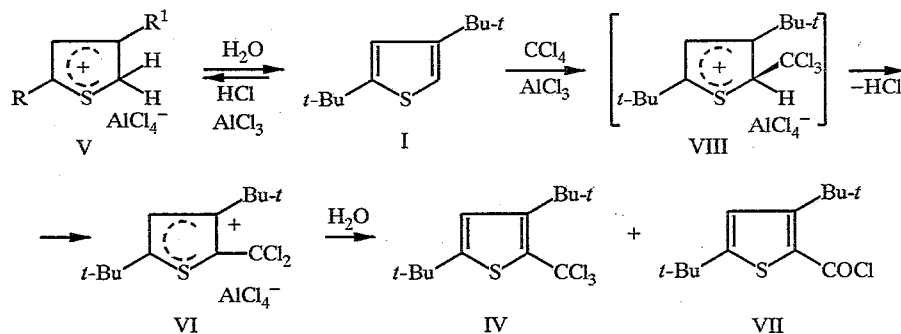
* Посвящается светлой памяти И. Н. Гончаровой.

в аналогичных условиях с 2,4-диалкилтиофенами [4] оказалась успешной только в случае 2,4-ди-*трет*-бутилтиофена (I). Для остальных объектов — 2,4-диметил-, 2,4-диэтил-, 4-изопропил-2-этил-, 4-*трет*-бутил-2-метил-, 4-*трет*-бутил-2-этилтиофена, а также изученных в настоящей работе 2-*трет*-бутил-4-метилтиофена (II) и 2,4-диизопропилтиофена (III) — выделить продукты трихлорметилирования не удалось. Как предполагалось в работе [4], неудача обусловлена происходящей в сравнительно жестких условиях реакции (ок. 40 °С в присутствии эквимольного количества или избытка хлористого алюминия) кислотной олигомеризацией упомянутых 2,4-диалкилтиофенов и, возможно, их «сшивкой» с образованием дитиенилдихлорметанов. При понижении температуры 2,4-диалкилтиофены не вступали в реакцию, и значительная часть исходного соединения возвращалась без изменения.

В настоящей работе мы подробнее изучили взаимодействие 2,4-диалкилтиофенов с четыреххлористым углеродом в присутствии хлорида алюминия. При этом методом ЯМР исследовались реакционные смеси до их обработки водой.

Ранее [4] при трихлорметилировании 2,4-ди-*трет*-бутилтиофена (I) после обычной обработки и перегонки в вакууме были выделены исходное соединение I (33%) и 3,5-ди-*трет*-бутил-2-трихлорметилтиофен (IV) (выход 50%), а кубовый остаток, по данным ПМР, содержал трихлорид IV и ди(3,5-ди-*трет*-бутил-2-тиенил)дихлорметан в соотношении ~6 : 1. Мы предположили, что возврат исходного соединения I может быть связан с его протонированием за счет HCl, выделяющегося при реакции (подобно тому, как это наблюдалось ранее при ацилировании тиофена и его гомологов [5]). Действительно, в отличие от продуктов трихлорметилирования 2,4-дихлортиофена, которые и до обработки водой не содержат 3,5-дихлор-2H-тиофениевого иона, при изучении спектров ПМР и ЯМР ^{13}C реакционной смеси, полученной из 2,4-ди-*трет*-бутилтиофена I, CCl_4 и AlCl_3 , было зафиксировано образование продукта протонирования исходного тиофена I — σ -комплекса (Va). Более того, как показано в специальном опыте, этот σ -комплекс может возникать в условиях трихлорметилирования не только за счет выделяющегося хлористого водорода, но и за счет его следов в хлориде алюминия и влаги в среде и аппаратуре. Целевой трихлорид IV до разложения реакционной смеси водой существует в виде комплекса с AlCl_3 (VI). После разложения смеси σ -комплекс Va превращается в 2,4-ди-*трет*-бутилтиофен I, а 3,5-ди-*трет*-бутил- α,α -дихлор-2-тиенилтетрахлоралюминат VI — в трихлорид IV с примесью хлорангидрида 3,5-ди-*трет*-бутил-2-тиофенкарбоновой кислоты (VII).

При исследовании спектров ПМР и ЯМР ^{13}C реакционных смесей, полученных действием CCl_4 — AlCl_3 на 4-*трет*-бутил-2-этилтиофен, а также спектров ПМР смесей, полученных из 2,4-диалкилтиофенов II и III (во всех этих случаях продукты трихлорметилирования обнаружить не удалось), было установлено образование соответствующих продуктов протонирования — σ -комплексов типа V (Vб—г). Характеристики спектров ПМР соединений Va—в приведены в табл. 1, а спектров ^{13}C ЯМР — в табл. 2. Спектр ПМР соединения Vг совпал с приведенным ранее в работе [4].



V а R = R¹ = *t*-Bu; б R = R¹ = *i*-Pr; в R = *t*-Bu, R¹ = Me; г R = Et, R¹ = *t*-Bu

Таблица 1

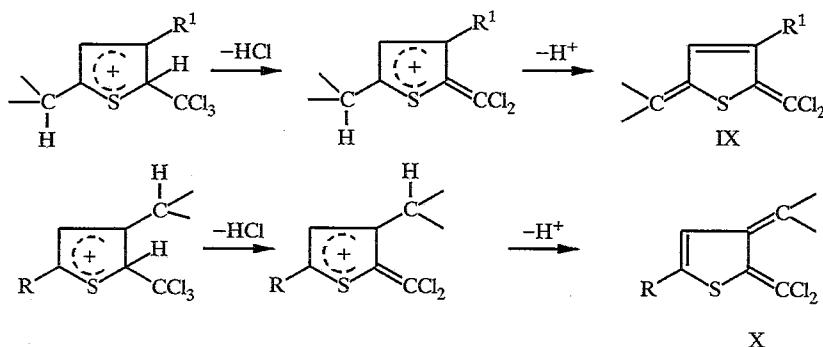
Спектры ПМР 3,5-диалкил-2Н-тиофениевых ионов V*, XVIII
и 3,5-ди-*трет*-бутил- α,α -дихлор-2-тенилтетрахлоралюмината VI

Ион	Химические сдвиги, δ , м. д.								Рас- тво- ри- тель ^{*2}
	2-Н	2- <i>t</i> -Bu	4-Н	3-СН	3-Ме	5-СН	5-СН ₂	5-Ме	
Va	5,03	—	7,55	—	1,37	—	—	1,50	А
	5,15	—	7,72	—	1,52	—	—	1,67	Б
	Перекр.	—	7,67	—	1,48	—	—	1,60	В
Vб	5,10	—	7,62	3,33	1,40	—	—	1,55	В
Vв	5,04	—	7,62	—	2,71	3,72	—	1,50	А
XVIII	4,85	1,22	7,47	—	2,62	—	—	1,46	Б
VI	—	—	7,70	—	1,35	—	—	1,55	В

* Отнесение сигналов в спектрах ионов Va—в согласуется с данными для ионов типа V ($R = \text{Me}$ или Et , $R^1 = t\text{-Bu}$ [4] и $R = R^1 = \text{Me}$ или Et [6]).

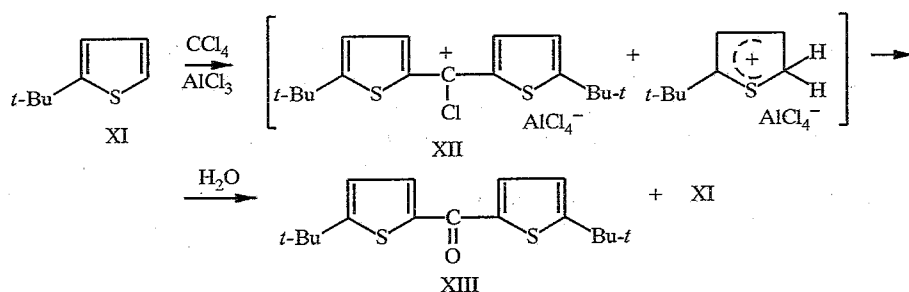
^{*2} А — $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CDCl}_3$, Б — CD_2Cl_2 , В — $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CDCl}_3$.

Депротонирование σ -комплекса (VIII), возникающего при трихлорметилировании ди-*трет*-бутилтиофена I, и образование трихлорида IV связано со специфическими стерическими затруднениями, поскольку требует изменения гибридизации атома C(2) от sp^3 к sp^2 , что должно привести к копланарной (или стремящейся к копланарности) системе с *орто*-расположенными *трет*-бутильной и близкой к ней по объему трихлорметильной группами. Возможно, происходящее до обработки смеси водой дегидрохлорирование катиона VIII и превращение его в резонансно-стабилизированный ион VI снимает часть энергии напряжения. Учитывая сохранение в случае 4-*трет*-бутил-2-этилтиофена и 2,4-диалкилтиофенов II и III отмеченных выше для соединения I затруднений при отщеплении протона из геминального узла, можно предположить, что подобное дегидрохлорирование имеет место и для этих диалкилтиофенов. Однако образовавшийся при этом ион типа VI имеет возможность при обработке смеси водой отщепить протон от заместителя в положении 5 (Et или $i\text{-Pr}$) или 3 (Me или $i\text{-Pr}$), имеющего по крайней мере один атом водорода при углероде, связанном с тиофеновым циклом. При таком депротонировании должны образоваться нестабильные 2-алкилиден-4- R^1 -5-дихлорметилен-2,5-дигидротиофены (IX) или 3-алкилиден-5- R -2-дихлорметилен-2,3-дигидротиофены (X), которые и могут быть источниками продуктов олигомеризации:



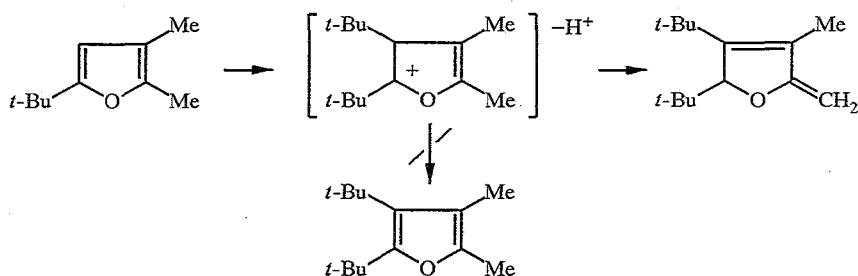
Возможно, продуктам олигомеризации соединений типа IX и X при их исследовании с помощью ПМР принадлежат «дополнительные» к сигналам иона V плохо разрешенные пики в сильном поле, которые появляются в спектрах реакционных смесей после нескольких суток выдерживания при комнатной температуре (например, сигналы ~4,5, 2,8...3,0, ~2,2, 0,8...0,9 м. д. в смеси, полученной из 4-*трет*-бутил-2-этилтиофена). Однако интерпретировать эти сигналы не удалось.

Образование ненасыщенных соединений, подобных IX и X, которые лишены ароматичности и легко подвергаются олигомеризации, возможно не только в случае 2,4-диалкилтиофенов. Подобные превращения в условиях трихлорметилирования могут претерпевать любые алкилтиофены с подходящим расположением заместителей. Так, единственными продуктами, идентифицированными в реакционных смесях при попытках трихлорметилирования 2,5-диметил- и 2-метилтиофена, были соответствующие 2Н-тиофениевые ионы, которые при обработке водой превращались в исходные алкилтиофены; наряду с последними в значительных количествах получались также продукты олигомеризации. В то же время 2-*трет*-бутилтиофен (XI) гладко превращается в соответствующий продукт «сшивки» (XII) и 5-*трет*-бутил-2Н-тиофениевый ион (Vд, R = *t*-Bu, R¹ = H), которые в результате гидролиза дают ди(5-*трет*-бутил-2-тиенил)кетон (XIII) и исходный тиофен XI.



С целью получения дополнительной информации о трихлорметилировании в ряду тиофена нами был предпринят синтез некоторых производных тиофена, заместители в которых не содержат атома водорода при углероде, связанном с тиофеновым циклом, что должно было исключить возможность дегидрохлорирования с образованием аналогов соединений IX и X — 5-*трет*-бутил-2-метокситиофена (XIV) и 5-*трет*-бутил-2-(метилтио)тиофена (XV). Эфир XIV был гладко получен *трет*-бутированием 2-метокситиофена, однако ввести в реакцию трихлорметилирования этот продукт не удалось. Объяснить неудачу можно тем, что в используемых условиях субстрат существует в виде *πν*-комплекса с хлоридом алюминия, в котором, как показывают данные спектров ЯМР ¹³C, тиофеновый цикл сильно дезактивирован, причем оба свободных положения кольца стерически экранированы объемными заместителями — группировкой MeO·AlCl₃ и *трет*-бутильной группой. Сульфид XV был получен *трет*-бутированием 2-(метилтио)тиофена в виде смеси с изомерными 4-*трет*-бутил-2-(метилтио)тиофеном (XVI) и 3-*трет*-бутил-2-(метилтио)тиофеном (XVII) в соотношении ~3,5 : 2 : 1. Попытка получения из этой смеси индивидуального сульфида XV с использованием C-протонирования, как это делалось при получении 2,4-ди-*трет*-бутилтиофена [11], не удалась. Не удалось провести и трихлорметилирование смеси сульфидов XV—XVII, что, по крайней мере для двух основных компонентов, можно объяснить причинами, приведенными выше для эфира XIV.

Отрыву протона не из геминального узла, а от алкильного заместителя, по-видимому, благоприятствует отсутствие пространственных затруднений, которые могли бы возникнуть при переходе к продукту типа IV с орто-расположенными объемными группами *t*-Bu (Me, *i*-Pr) и CCl₃. Подобного рода ситуация описана для *трет*-бутирования 5-*трет*-бутил-2,3-диметилфурана, которое приводит не к 4,5-ди-*трет*-бутил-2,3-диметилфурану, а к 4,5-ди-*трет*-бутил-3-метил-2-метилен-2,5-дигидрофурану [12].



Учитывая близость по объему трихлорметильной и *трет*-бутильной групп, нельзя исключить проявления стерических препятствий на стадии реароматизации при *трет*-бутировании. Так, попытка *трет*-бутирования 2-*трет*-бутил-4-метилтиофена II привела к возврату исходного соединения. Однако в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C реакционной смеси до разложения водой были обнаружены сигналы, принадлежащие σ-комплексу (XVIII), возникающему при *трет*-бутировании соединения II (см. табл. 1 и 2), а также тиофениевому иону Vв — продукту α-С-протонирования исходного тиофена II. Образование последнего могло бы происходить за счет следов воды и хлористого водорода в используемых растворителе (CH₂Cl₂ или CD₂Cl₂) и хлориде алюминия. Однако, несмотря на предпринятые меры предосторожности, получить ионы Vв и XVIII в

Таблица 2

Спектры ЯМР ¹³C 3,5-диалкил-2H-тиофениевых ионов V, XVIII* и 3,5-ди-*трет*-бутил-α,α-дихлор-2-тенилтетрахлоралюмината VI*²

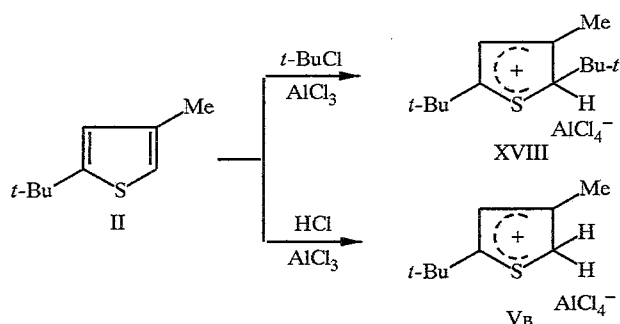
Ион	Химические сдвиги, δ, м. д.											Растворитель* ³
	2-С	3-С	4-С	5-С	2-СMe	2-Ме	3-СMe	3-Ме	5-СMe	5-Ме	CCl ₂	
Va	55,9	200,5	134,7	210,7	—	—	39,9	29,2	43,1	30,7	—	А
Vб	56,6	—	137,2	—	—	—	40,0	30,2	32,8	12,5	—	Б
Vв	59,2	198,8	139,1	245,5	—	—	—	41,6	44,4	30,4	—	Б
XVIII	87,0	200,3	140,4	248,0	24,9	22,5	—	36,2	44,4	30,0	—	Б
VI	146,2	159,7	139,1	183,3	—	—	38,3	29,5	41,6	29,8	219,9	В

* При отнесении сигналов использованы данные для 2,3,4,5-тетраметил-2H- и 2,2,3,4,5-пентаметилтиофениевых ионов [7], а также 2,5-диметил-2H-тиофениевого иона [8]. Сигналы атомов C(3) и C(5) иона V (R = Et, R¹ = *t*-Bu) идентифицировать не удалось.

*² При отнесении сигналов использованы данные для 2-тиенил (диалкил) карбокатионов [9] и α,α-дихлорбензилтетрахлоралюмината [10].

*³ А — ClCH₂CH₂Cl + CDCl₃, Б — CD₂Cl₂, В — CH₂Cl₂ + CD₂Cl₂.

соотношении ниже 4 : 3 не удалось. Вероятно, основным источником HCl служит *трет*-бутилхлорид. Известно, что при умеренных температурах (имеются данные, начиная с 61 °C) происходит обратимый распад *трет*-бутилхлорида на изобутилен и хлористый водород [13–15]. Дегидрохлорирование *трет*-бутилхлорида под действием AlCl₃, приводящее к смеси различных хлорзамещенных углеводородов, весьма энергично протекает уже при 0 °C [16, 17]. По-видимому, в нашем случае из-за пространственных затруднений образование σ -комплекса XVIII идет сравнительно медленно и с ним успешно конкурирует дегидрохлорирование *трет*-бутилхлорида.



Структура 2,5-ди-*трет*-бутил-3-метил-2Н-тиофениевого иона XVIII, образующегося при алкилировании соединения II, благоприятна для отщепления *t*-Bu⁺ из положения 2. Подобное отщепление происходит настолько легко, что *трет*-бутильная группа была предложена в качестве защитной при региоселективном синтезе ароматических соединений [18]. Напротив, депротонирование σ -комплекса XVIII и из геминального узла, и из метильной группы весьма неблагоприятно, поскольку в первом случае должны были бы возникнуть стерические препятствия, а во втором утрачивалась бы ароматичность, что существенно более невыгодно, чем для менее ароматичного фуранового аналога [12] (см. выше). Отметим в этой связи, что ранее при депротонировании 2,5-диметил-3-*трет*-бутил-2Н-тиофениевого иона — продукта протонирования 2,5-диметил-3-*трет*-бутилтиофена — наблюдалось даже частичное отщепление *трет*-бутильной группы, находящейся в β -положении тиофенового цикла [6]. Можно полагать, что такому отщеплению, приводящему к 2,5-диметилтиофену, в котором в отличие от 2,5-диметил-3-*трет*-бутилтиофена отсутствует стерическое отталкивание между заместителями в положениях 2 и 3, предшествует гидридный 1,2-сдвиг из геминального узла.

Изложенные данные позволяют понять некоторые особенности трихлорметилирования и *трет*-бутилирования 2,4-диалкилтиофенов как реакций электрофильного замещения со стерически затрудненной стадией реароматизации. В дальнейшем, как мы надеемся, можно будет получить более полное представление о круге таких реакций, требований к строению участвующих в них соединений и природе образующихся продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены на радиоспектрометре Bruker AC-200 (растворитель см. ниже).

2-*трет*-Бутил-4-метилтиофен (II). К 11,35 г (85 ммоль) безводного AlCl₃ при перемешивании постепенно добавляют раствор 6,4 г (5 мл, 57 ммоль) 3-тиофенальдегида в 80 мл сухого CH₂Cl₂. К полученному раствору добавляют по каплям раствор 5,27 г (6,2 мл, 57 ммоль) *трет*-бутилхлорида в 20 мл сухого CH₂Cl₂. Смесь кипятят при перемешивании 1 ч, далее выдерживают ~16 ч при комнатной температуре, после чего выливают на лед с соляной кислотой. Органический

слой отделяют, водный экстрагируют CH_2Cl_2 . Экстракт, объединенный с органическим слоем, промывают водой, раствором соды, водой, сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя перегонкой в вакууме выделяют 5,2 г (выход 54%) 5-*трет*-бутил-3-тиофенальдегида, $T_{\text{кип}}$ 94...105 °C/5 мм рт. ст. Спектр ПМР (CDCl_3): 9,68 (1H, с, CHO); 7,82 (1H, с, 2-H); 7,13 (1H, с, 4-H); 1,25 м. д. (3H, с, 3-Me). Приведенные характеристики альдегида согласуются с лит. данными [19]. Кроме указанного продукта выделена кипящая ниже (73...94 °C/5 мм рт. ст.) фракция, 1,25 г (13%), также использованная для восстановления.

К раствору 3,75 г (3,75 мл, 75 ммоль) гидразингидрата в 20 мл диэтиленгликоля добавляют по каплям раствор 6,3 г (37,5 ммоль) 5-*трет*-бутил-3-тиофенальдегида в 20 мл диэтиленгликоля, смесь нагревают 5 мин на водяной бане, после чего добавляют раствор 8,4 г (150 ммоль) в 10 мл воды. Реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают при кипячении (~100 °C) 1 ч, при этом наблюдается выделение азота. Продукт отгоняют с паром, отгон экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния, эфир упаривают. Перегонкой остатка в вакууме выделяют 2,7 г (выход 47%) 2-*трет*-бутил-4-метилтиофена (II), $T_{\text{кип}}$ 94...100 °C/40 мм рт. ст. Спектр ПМР (CDCl_3): 6,73 (1H, с, 5-H); 6,70 (1H, с, 3-H); 2,25 (3H, с, 4-Me); 1,42 м. д. (9H, с, 2-CMe₃). Найдено, %: C 69,88; 70,15; H 9,13; 9,29; S 20,76; 20,60. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}$. Вычислено, %: C 70,07; H 9,15; S 20,78.

2,4-Диизопропилтиофен (III). К суспензии 2,41 г (18 ммоль) безводного AlCl_3 в 10 мл сухого CH_2Cl_2 , содержащего 1,25 г (1,5 мл, 16 ммоль) изопропилхлорида, при -70 °C и перемешивании добавляют раствор в 10 мл сухого CH_2Cl_2 2,0 г (16 ммоль) смеси (~70 : 30) 2- и 3-изопропилтиофена, полученной изопропилированием тиофена по методике работы [20]. Реакционную массу выдерживают 5 ч при -70 °C, далее ~16 ч при комнатной температуре, кипятят 5 ч, вновь выдерживают ~16 ч при комнатной температуре, после чего обрабатывают водным ацетоном (1 : 1), затем избытком воды. Органический слой отделяют, водный — экстрагируют CH_2Cl_2 . Объединенный с органическим слоем экстракт промывают водой, раствором КОН, водой, сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя перегонкой остатка в вакууме выделяют 1,0 г (выход 37,5%) фракции с $T_{\text{кип}}$ 130...140 °C/70 мм рт. ст., содержащей, по данным спектра ПМР, ~85% соединения III и ~15% 2,3-диизопропилтиофена (IIIa). При исключении кипячения реакционной смеси выход аналогичной фракции повышается до 54%, однако содержание в ней целевого 2,4-изомера III существенно снижается и она содержит также неидентифицированные примеси. Ранее соединение III было синтезировано по близкой методике, но с более низким выходом, исходя из моноизопропил-2H-тиофениевых ионов [21].

Соединение III. Спектр ПМР (CDCl_3): 6,76 (2H, уш. с, 3-H и 5-H); 3,25 (1H, м, 2-CHMe₂); 2,95 (1H, м, 4-CHMe₂); 1,35 (6H, т, 2-CHMe₂, $J = 7$ Гц); 1,26 м. д. (6H, т, 4-CHMe₂, $J = 7$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3): 153,1 (C₍₄₎); 149,3 (C₍₂₎); 122,1 (C₍₃₎); 115,1 (C₍₅₎); 30,1 и 29,9 (CHMe₂); 24,8 и 23,6 м. д. (CH₃).

Соединение IIIa. Спектр ПМР (CDCl_3): 7,00 (1H, уш. д, $J = \sim 5$ Гц, 5-H); 6,62 (1H, уш. д, $J = \sim 5$ Гц, 4-H); 3,33 (1H, м, 5-CHMe₂); 3,08 (1H, м, 4-CHMe₂); 1,35 и 1,26 м. д. (сигналы накладываются на сигналы группы CHMe₂ изомера III). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3): 148,3 (C₍₂₎); 142,0 (C₍₃₎); 120,4 (C₍₅₎); 118,4 (C₍₄₎); 27,8 и 27,5 (CHMe₂); 25,4 и 24,1 м. д. (CH₃).

5-*трет*-Бутил-2-метокситиофен (XIV). К суспензии 9,3 г (70 ммоль) AlCl_3 в 15 мл CH_2Cl_2 одновременно добавляют растворы 7,2 г (63 ммоль) 2-метокситиофена [22] в 15 мл CH_2Cl_2 и 5,9 г (63 ммоль) *трет*-бутилхлорида в 8 мл CH_2Cl_2 , поддерживая температуру реакционной смеси в пределах -65...-70 °C. Смесь выдерживают 1 ч при той же температуре и далее 2 сут — при ~20 °C. После обычной обработки перегонкой выделяют 7 г (выход 56%) продукта XIV, $T_{\text{кип}}$ 125...130 °C (60 мм рт. ст.). Спектр ПМР (CDCl_3): 6,48 (1H, д, $J = \sim 4$ Гц, 4-H); 6,03 (1H, д, $J = \sim 4$ Гц, 3-H); 3,90 (3H, с, MeO); 1,40 м. д. (9H, с, CMe₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3): 163,8 (C₍₂₎); 143,5 (C₍₅₎); 117,9 (C₍₄₎); 102,7 (C₍₃₎); 60,1 (MeO); 34,3 (CMe₃); 32,3 м. д. (CCH₃). Параметры спектров ЯМР соединения XIV соответствуют литературным данным [23]. Для раствора комплекса XIV · AlCl_3 (получен смешением эквимольных количеств компонентов в нейтральном растворителе с выдерживанием до растворения AlCl_3). Спектр ПМР (CDCl_3): 6,87 (1H, д, $J = \sim 4$ Гц, 4-H); 6,59 (1H, д, $J = \sim 4$ Гц, 3-H); 4,65 (3H, с, MeO); 1,40 м. д. (9H, с, CMe₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3): 154,5 (C₍₅₎); 151,7 (C₍₂₎); 119,0 (C₍₄₎); 118,1 (C₍₃₎); 74,3 (MeO); 34,8 (CMe₃); 31,9 м. д. (CCH₃).

трет-Бутилирование 2-(метилтио)тиофена. К суспензии 22,5 г (0,17 моль) безводного AlCl_3 в 45 мл CH_2Cl_2 добавляют при -70 °C и перемешивании раствор 15,7 г (0,17 моль) *трет*-бутилхлорида в 15 мл CH_2Cl_2 , затем по каплям — раствор 10,9 г (0,08 моль) 2-(метилтио)тиофена [24]. Смесь выдерживают 1 ч при -70 °C и оставляют на 2 сут при ~20 °C. Далее реакционную

массу выливают на лед, органический слой отделяют, водный экстрагируют хлористым метиленом. Объединенный с органическим слоем экстракт промывают водой, 1% раствором КОН и водой, сушат над $MgSO_4$. После упаривания растворителя остаток перегоняют в вакууме и выделяют 10,6 г (выход 68%) фракции с $T_{кип}$ 125...170 °C/40 мм рт. ст., содержащей, по данным спектра ПМР, 5-*трет*-бутил-2-(метилтио)тиофен (XV), 4-*трет*-бутил-2-(метилтио)тиофен (XVI) и 3-*трет*-бутил-2-(метилтио)тиофен (XVII) в соотношении ~3,5 : 2 : 1. Повторной перегонкой выделяют образец для анализа с $T_{кип}$ 132 °C/30 мм рт. ст. Найдено, %: С 58,65; 58,71; Н 7,59; 7,69; S 33,76; 33,61. $C_9H_{14}S_2$. Вычислено, %: С 58,01; Н 7,57; S 34,41.

Сульфид XV. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 6,94 (1H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 4-Н); 6,70 (1H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 3-Н); 2,50 (3H, с, MeS); 1,40 м. д. (9H, с, CMe_3).

Сульфид XVI. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,10 (1H, уш. с, 5-Н); 6,95 (1H, уш. с, 3-Н); 2,55 (3H, с, MeS); 1,32 м. д. (9H, с, CMe_3).

Сульфид XVII. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,23 (1H, д, $J = \sim 5,5$ Гц, 5-Н); 7,00 (1H, д, $J = \sim 5,5$ Гц, 4-Н); 2,50 (3H, с, MeS); 1,50 м. д. (9H, с, CMe_3).

Взаимодействие 2,4-диалкилтиофенов с CCl_4 и $AlCl_3$. К 0,67 г (5 ммоль) безводного $AlCl_3$ в 10 мл CH_2Cl_2 добавляют при ~ 20 °C и перемешивании раствор 0,77 г (0,5 мл, 5 ммоль) CCl_4 в 10 мл CH_2Cl_2 . Полученную суспензию выдерживают 10...15 мин и затем при ~ 20 °C и перемешивании добавляют в течение 1 ч по каплям раствор 4,8 ммоль 2,4-диалкилтиофена в 5 мл CH_2Cl_2 , далее отбирают пробу раствора и снимают спектр ЯМР. После 1...2-часовой (в случае соединения I) или 3-суточной выдержки (для остальных 2,4-диалкилтиофенов) при комнатной температуре смесь выливают на лед. Органический слой отделяют, водный экстрагируют хлористым метиленом, объединенный экстракт промывают водой, 1% раствором NaOH и водой, сушат над $CaCl_2$, отгоняют растворитель и снимают спектр ЯМР остатка. Во всех случаях обнаружены исходные 2,4-диалкилтиофены. После трихлорметилирования ди-*трет*-бутилтиофена I разгонкой выделена смесь с $T_{кип}$ 140...150 °C/1 мм рт. ст., содержащая трихлорид IV и хлорангидрид VII в соотношении ~3 : 1 (по данным ПМР) наряду с небольшим количеством исходного соединения I.

3,5-Ди-*трет*-бутил-2-трихлорметилтиофен (IV). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 6,91 (1H, с, 4-Н); 1,55 (9H, с, 5- CMe_3); 1,37 м. д. (9H, с, 3- CMe_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 154,9 ($C_{(3)}$); 148,8 ($C_{(5)}$); 137,5 ($C_{(2)}$), 127,2 ($C_{(4)}$), 92,8 (CCl_3), 36,2 и 35,3 (CMe_3), 32,9 и 32,2 м.д. (CH_3).

Хлорангидрид 3,5-ди-*трет*-бутилтиофен-2-карбоновой кислоты (VII). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 6,98 (1H, с, 4-Н); 1,63 (9H, с, 5- CMe_3); 1,40 м. д. (9H, с, 3- CMe_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 168,7 (CO), 163,2 ($C_{(3)}$), 157,9 ($C_{(5)}$), 128,3 ($C_{(2)}$), 126,5 ($C_{(4)}$), 35,4 и 34,5 (CMe_3), 31,4 и 29,5 м.д. (CH_3).

Реакция 2-*трет*-бутилтиофена с CCl_4 и $AlCl_3$. А. К суспензии 4,0 г (29 ммоль) безводного $AlCl_3$ в 50 мл CH_2Cl_2 и 2,9 мл (4,6 г, 30 ммоль) CCl_4 добавляют по каплям при ~ 20 °C раствор 4,0 г (28 ммоль) 2-*трет*-бутилтиофена [6] в 20 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь выдерживают 1 ч при той же температуре, после чего выливают на лед с соляной кислотой и далее обрабатывают, как описано в предыдущем опыте. После упаривания растворителя получают 3,5 г (выход 41%) ди(5-*трет*-бутил-2-тиенил)кетона (XIII). $T_{пл}$ 132...133 °C (из гексана). Аналитический образец с $T_{пл}$ 136 °C получен перекристаллизацией соединения XIII из водного спирта. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,72 (2H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 3- и 3'-Н); 6,93 (2H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 4- и 4'-Н); 1,42 м. д. (18H, с, 2 CMe_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 178,7 (CO); 166,5 ($C_{(5)}$ и $C_{(5')}$); 139,8 ($C_{(2)}$ и $C_{(2')}$); 133,1 ($C_{(3)}$ и $C_{(3')}$); 122,7 ($C_{(4)}$ и $C_{(4')}$); 35,2 (CMe_3); 32,2 м. д. (CH_3). Найдено, %: С 66,84; 67,23; Н 7,48; 7,52; S 20,63; 20,68. $C_{17}H_{22}S_2O$. Вычислено, %: С 66,62; Н 7,24; S 20,92.

Б. В аналогичном опыте, проведенном с использованием в качестве растворителя 5 мл $SiCH_2CH_2Cl$ и без обработки реакционной массы водой, из 0,2 г (1,4 ммоль) тиофена XI получают смесь, содержащую ди(5-*трет*-бутил-2-тиенил)хлорметилтетрахлоралюминат XII и тетрахлоралюминат 5-*трет*-бутил-2H-тиофения в соотношении ~1 : 2 (по данным ПМР). Спектр ПМР соли XII ($SiCH_2CH_2Cl + CDCl_3$): 8,43 (2H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 3- и 3'-Н); 7,50 (2H, д, $J = 4,5$ Гц, 4- и 4'-Н); 1,45 м. д. (18H, с, 2 CMe_3).

Спектр ПМР соли Vd ($SiCH_2CH_2Cl + CDCl_3$): 8,85 (1H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 3-Н); 7,91 (1H, д, $J = \sim 4,5$ Гц, 4-Н); 5,20 (2H, с, два 2-Н); 1,55 м. д. (9H, с, 3 CMe_3). Приведенный спектр иона Vg согласуется с данными работы [6].

Взаимодействие 2-*трет*-бутил-4-метилтиофена с *трет*-бутилхлоридом и $AlCl_3$. К суспензии 1,4 г (10,5 ммоль) безводного $AlCl_3$ в 10 мл CH_2Cl_2 , содержащих 0,98 г (10,5 ммоль) *трет*-бутилхлорида, добавляют при ~ 20 °C и перемешивании раствор 1,3 г (8,5 ммоль) 2-*трет*-бутил-4-метилтиофена II в 5 мл CH_2Cl_2 ; при этом наблюдается повышение температуры смеси на 5...6 °C.

Смесь выдерживают ~1 ч без нагревания, после чего выливают на лед и далее подвергают обычной обработке. Перегонкой выделено только исходное соединение II. В аналогичном опыте из 40 мг (0,26 ммоль) тиофена II, 24 мг (0,26 ммоль) *t*-BuCl и 87,5 мг (0,65 ммоль) AlCl₃ в 0,5 мл CD₂Cl₂ получена реакционная смесь, которая без обработки водой, как показывают спектры ЯМР (табл. 1 и 2), содержит тетралоралюминаты 2,5-ди-*трет*-бутил-3-метил-2H-тиофения XVIII и 5-*трет*-бутил-3-метил-2H-тиофения Vb.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belen'kii L. I., Brokhovetskii D. B., Krayushkin M. M. // Chem. Scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 81.
2. Belen'kii L. I., Gromova G. P., Krayushkin M. M. // Gazz. chim. ital. — 1990. — Vol. 120. — P. 365.
3. Громова Г. П., Бельский Л. И., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1046.
4. Бельский Л. И., Громова Г. П., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1040.
5. Бельский Л. И., Якубов А. П., Гольдфарб Я. Л. // ЖОрХ. — 1975. — Т. 11. — С. 424.
6. Belen'kii L. I., Yakubov A. P. // Tetrahedron. — 1984. — Vol. 40. — P. 2471.
7. Hogeveen H., Kellog R. M., Kuindersma K. A. // Tetrah. Lett. — 1973. — N 40. — P. 3929.
8. Ляховецкий Ю. И. // Дис.... канд. хим. наук. — М.: ИХЭОС, 1982. — С. 26.
9. Olah G. A., Berrier A. L., Prakash G. K. S. // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 3903.
10. Rachenla U. S., Daniel T., Rajamohanan P. R., Ayyangar N. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 7659.
11. Краюшкин М. М., Локтионов А. А., Бельский Л. И. // ХГС. — 1988. — № 8. — С. 1037.
12. Wiersum U. E., Wynberg H. // Tetrah. Lett. — 1967. — N 31. — P. 2951.
13. Brearley D., Kistiakovsky G. B., Stauffer C. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1936. — Vol. 58. — P. 43.
14. Kistiakovsky G. B., Stauffer C. H. // J. Amer. Soc. — 1937. — Vol. 59. — P. 165.
15. Howlett K. E. // J. Chem. Soc. — 1951. — N 6. — P. 1409.
16. Schlubach H. H., Franzen V. // Ann. — 1953. — Bd 583. — S. 93.
17. Condon F. E. // J. Org. Chem. — 1956. — Vol. 21. — P. 761.
18. Tashiro M. // Synthesis. — 1979. — N 12. — P. 921.
19. Lunazzi L., Mangini A., Placucci G., Spagnolo P., Tiecco M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1972. — N 2. — 192.
20. Бельский Л. И., Якубов А. П., Бессонова И. А. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 364.
21. Belen'kii L. I., Yakubov A. P. // Tetrahedron. — 1986. — Vol. 42. — P. 759.
22. Sice J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 3697.
23. Hinrichs H., Margaretha P. // Chem. Ber. — 1992. — Bd 125. — S. 2311.
24. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Курмалова М. Л. // ЖОрХ. — 1959. — Т. 29. — С. 2034.