ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 2003. — № 12. — С. 1785—1793

Посвящается Я. П. Страдыню по случаю его 70-летия
с глубоким уважением и искренней симпатией

Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, Ю. А. Стреленко, С. Н. Тандура, А. Н. Шумский, М. М. Краюшкин

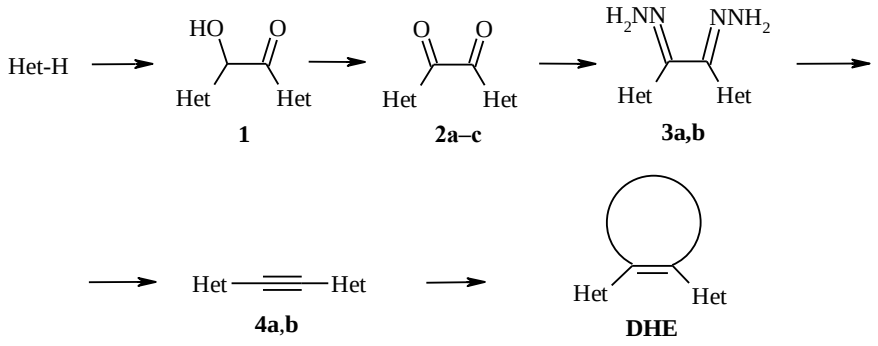
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИТИЕНИЛЭТАНДИОНОВ И ДИТИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ*

С использованием модифицированного метода ацилирования тиофена и его гомологов в присутствии $AlCl_3$ и пиридина синтезированы 1,2-дитиенилэтандионы. Бисгидразоны последних окислением кислородом воздуха в пиридине в присутствии CuCl превращены в дитиенилацетилены.

Ключевые слова: ацилирование по Фриделю–Крафтсу, дитиенилацетилены, 1,2-дитиенилэтандионы, оксалилхлорид, пиридин, тиофены, тиофениевые ионы, хлорид алюминия.

В связи с исследованиями путей синтеза фотохромных дитиенилэтенов с новыми этеновыми мостиками (см. обзор [4]) нами предложена стратегия, принципиальной особенностью которой является образование системы *цис*-дигетарилэтена (DHE) из дигетарилацетилена (схема 1). Схема включает получение теноинов **1**, их окисление в α-дикетоны **2**, превращение дикетонов в озазоны **3** и окисление последних в ацетилены **4**.

Схема 1



2–4 a Het = 2,5-диметил-3-тиенил, **b** Het = 3,5-диметил-2-тиенил, **2c** Het = 5-метил-2-тиенил

* Частично содержание данной статьи изложено в письме в редакцию [1] и тезисах [2, 3].

В настоящей статье излагаются результаты, относящиеся к синтезу дитиенилацетиленов типа **4**. Известное для получения диарилацетиленов окисление бисгидразонов соответствующих α-дикетонов ранее в ряду тиофена не использовалось, а синтезы дитиенилацетиленов осуществлялись практически исключительно с помощью катализируемых соединениями палладия конденсаций галогентиофенов с ацетиленом и его производными (см., например, работы [5, 6]). Учитывая общую направленность исследования, в качестве модельного продукта был избран бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилен (**4a**), а намеченный путь синтеза представлялся весьма рациональным, поскольку как конечные дитиенилацетилены **4**, так и промежуточные теноины **1** и α-дикетоны **2** могли быть использованы в качестве потенциальных предшественников фотохромных дитиенилэтенов. Следует отметить при этом, что в ряду тиофена описаны некоторые примеры как бензоиновой конденсации, так и окисления теноинов в соответствующие α-дикетоны (см., в частности, работу [7]).

Однако получить теноин **1a** ни из 2,5-диметилтиофен-3-карбальдегида в классических условиях бензоиновой конденсации (KCN в этаноле [8]), ни в условиях модифицированной реакции из соответствующего основания Шиффа (KCN в ДМСО [9]) нам не удалось. Продукты бензоиновой конденсации β-тиофенальдегидов обычно образуются с низкими выходами, а в рассматриваемом случае, возможно, эта реакция еще осложняется стерическими затруднениями из-за наличия в положении 2 гетероцикла метильной группы.* Поэтому в дальнейшем мы сосредоточили свои усилия на синтезе дикетонов типа **2** ацилированием оксалилхлоридом гомологов тиофена – 2,5-диметилтиофена (**5a**), 2,4-диметилтиофена (**5b**) и 2-метилтиофена (**5c**).

Ацилирование диметилтиофена **5a** в стандартных условиях реакции Фриделя–Крафтса (в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) в присутствии $AlCl_3$) приводило к дикетону **2a**, однако его выход не превышал 18%, причем наряду с побочными продуктами, строение которых в работе [1] установить не удалось, было возвращено 20–25% исходного диметилтиофена.

На наш взгляд, одной из причин низких выходов продуктов ацилирования является образование σ-комплекса типа **A** (схема 2). Как отмечалось в работе [13], при ацилировании активированных соединений ряда тиофена в присутствии $AlCl_3$ образующийся в процессе реакции хлористый водород не выделяется из реакционной среды, а протонирует исходное соединение тиофена, образуя примерно эквимолярное продукту ацилирования количество σ-комплекса типа **A**. Последний при стандартной обработке реакционной смеси превращается в исходный тиофен.

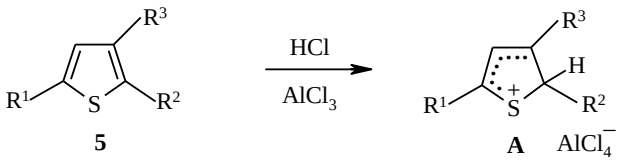
При использовании в качестве конденсирующего агента $SnCl_4$, возможно, из-за низкой устойчивости σ-комплекса реакция протекает до конца и возврата исходного тиофена не наблюдается [13, 14]. Однако

---

* Следует отметить, что позднее в нашей лаборатории на основе схемы, включающей окисление метилкетона диоксидом селена и конденсацию образовавшегося кетоальдегида с тиофеновым соединением [10], был синтезирован теноин **1a**, а его окислением – дикетон **2a** [11]. Соединения **1a** и **2a** были превращены в ряд гетероциклов, несущих два соседних 2,5-диметил-3-тиенильных заместителя, причем некоторые из последних обладали фото-

хромными свойствами [11, 12].

Схема 2



a $R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = H$, **b** $R^1 = R^3 = Me$, $R^2 = H$, **c** $R^1 = Me$, $R^2 = R^3 = H$

необходимо подчеркнуть, что в присутствии этого катализатора даже при высоких температурах (80–100 °C) соединения ряда тиофена не ацилируются хлорангидридами, содержащими электроноакцепторные заместители, такими как хлорацетилхлорид [1, 15], оксалилхлорид [1], дихлорид квадратной кислоты [1], и исходный тиофен практически полностью возвращается. В таких случаях приходится применять более сильную кислоту Льюиса – $AlCl_3$, что, к сожалению, одновременно способствует нежелательному образованию относительно устойчивого σ-комплекса типа **A** и снижает выход конечного продукта.

Ранее нами предложен модифицированный метод ацилирования соединений ряда тиофена в присутствии $AlCl_3$ и пиридина в качестве акцептора HCl, разрушающего упомянутый выше σ-комплекс, что создает возможность повышения выходов целевых продуктов [1]. В настоящей работе изучено влияние этих условий на ацилирование гомологов тиофена **5a**–**c** оксалилхлоридом и показано, что использование пиридина дает возможность подавить образование σ-комплексов **A** и повысить до 45–60% выходы α-дикетонов **2a**–**c**. Состав и строение продуктов **2a**–**c** подтверждены данными элементного анализа и спектров ЯМР. Однако добавки пиридина не предотвращают образования побочных продуктов.

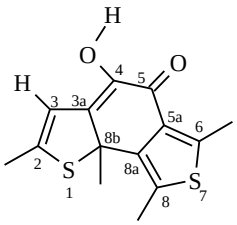
В случае диметилтиофена **5a** удалось выделить и идентифицировать два побочных продукта. Судя по результатам элементного анализа и данным спектров ЯМР, которые обсуждаются ниже, один из них (соединение **6**) является изомером целевого 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиона (**2a**), а другой (продукт **7**) получается из трех молекул соединения **5a** и одной молекулы оксалилхлорида.

Поскольку спектры ЯМР соединений **6** и **7** достаточно сложны, а вырастить кристаллы, пригодные для РСА не удалось, полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сделано на основе совместного анализа всех одномерных и двумерных спектров, включая рассмотрение дальних ССВ ^1H – ^{13}C в спектрах HMBC и взаимодействий протонов через пространство в спектрах NOESY с применением двумерных гетерокорреляционных экспериментов.

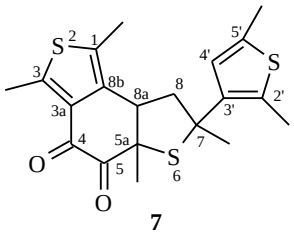
В спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** метильным заместителям соответствуют две группы сигналов: в интервале 13.4–18.0 (2-CH_3, 6-CH_3, 8-CH_3) и при 36.9 м. д. (8b-CH_3). Наличие корреляции в спектре NOESY

между группами 8-CH_3 и 8b-CH_3 свидетельствует об их сближенности, что согласуется с приведенной ниже структурой 4-гидрокси-2,6,8,8b-тетраметил-5,8b-дигидробензоди[2,1-*b*:3,4-*c*]тиофен-5-она (**6**). ИК спектр (в $CHCl_3$) содержит полосы 3428 (OH) и 1612 $см^{-1}$ (C=O), положение которых не изменяется при разбавлении, что свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи O–H···O=C.

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **7** имеются две группы сигналов метильных протонов: четыре синглета в области 2.3–2.8 м. д. (1-CH_3, 3-CH_3, 2'-CH_3, 5'-CH_3) и два практически полностью перекрывающихся синглета (5-CH_3 и 7-CH_3) при 1.55 м. д., в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются четыре сигнала в области 12.7–15.9 и два при 24.6 и 31.5 м. д. Согласно этим данным четыре метильные группы связаны с гетероциклами, а две оставшиеся находятся в алифатической части молекулы. Три протона при 3.62, 3.01 и 2.01 м. д. образуют спиновую систему AMX: из данных спектров COSY и HSQC следует, что они находятся в положениях 8 (2H) и 8a (1H). Из-за перекрывания сигналов протонов групп 5a-CH_3 и 7-CH_3 оказалось невозможным определить их пространственное (*цис*- или *транс*-)расположение по отношению к протону 8a-H. Приведенные данные согласуются со структурой 7-(2',5'-диметил-3'-тиенил)-1,3,5a,7-тетраметил-4,5,5a,7,8,8a-гексагидробензо[1,2-*c*;3,4-*b*]дитиофен-4,5-диона (**7**).



6



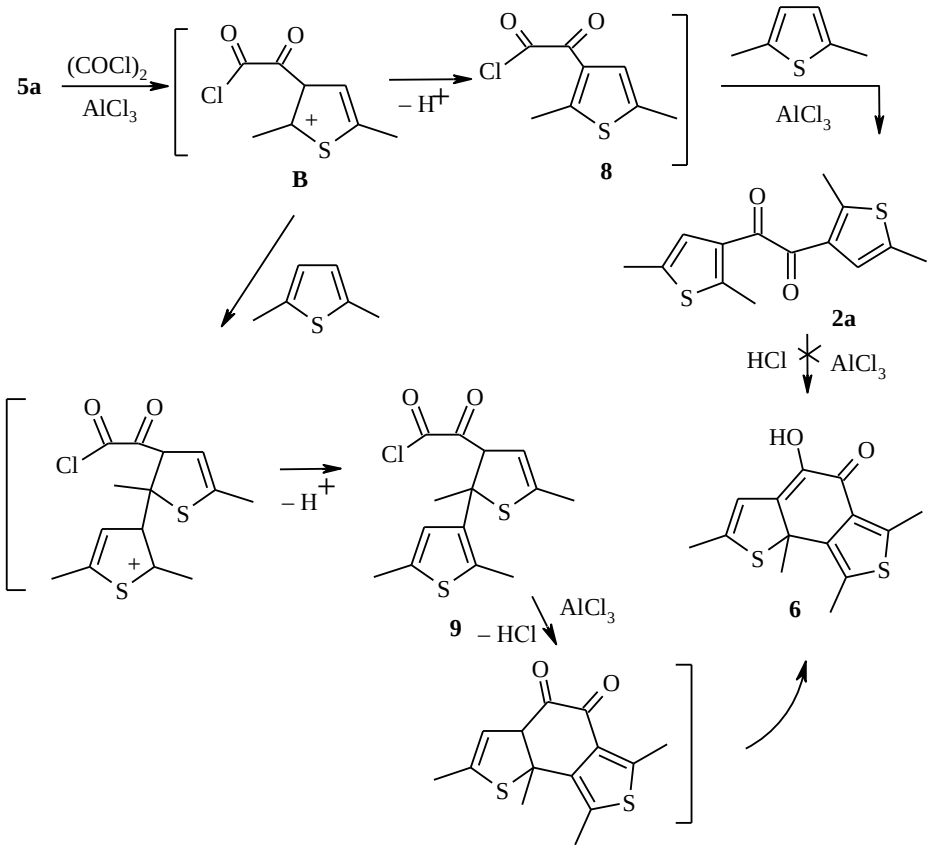
7

Вероятные пути образования соединений **2a**, **6** и **7** приведены на схемах 3 и 4. Атака активного комплекса оксалилхлорида с $AlCl_3$ может направляться в свободное β-положение или в замещенное метильной группой α-положение молекулы диметилтиофена **5a**, что приводит, соответственно, к σ-комплексам **B** (схема 3) и **C** (схема 4). Соединения **2a** и **6** образуются из тиофениевого иона **B**, а соединение **7** – из иона **C**.

Из иона **B** при депротонировании получается хлорангидрид **8**, который далее ацилирует вторую молекулу диметилтиофена **5a** с образованием целевого продукта **2a**. При аномальном течении процесса ион **B** выступает в качестве алкилирующего агента, что приводит к хлорангидриду **9**, который циклизуется в соединение **6**. Отметим, что дикетон **2a** в присутствии $AlCl_3$ и HCl не превращается в его изомер **6** (схема 3).

Можно предположить, что при атаке положения 2 молекулы диметилтиофена **5a** образуется σ-комплекс **C**, реакция которого со второй молекулой диметилтиофена **5a** приводит к хлорангидриду **10**. Последний циклизуется в дикетон **11**, который подвергается протонированию в β-положение дигидротиофенового фрагмента и превращается в катионный реагент **12**,

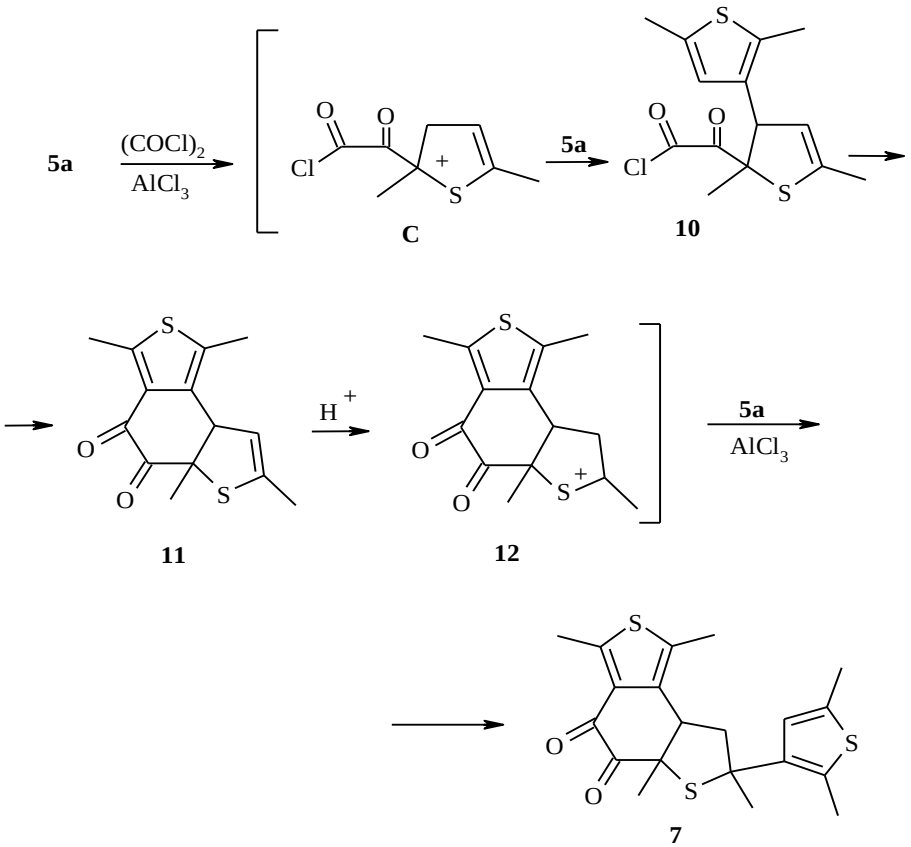
Схема 3



"алкилирующий" диметилтиофен **5a** с образованием аномального продукта **7** (схема 4). При использовании более слабой кислоты Льюиса – $TiCl_4$ – выходы дикетона и побочных продуктов **6** и **7** почти не изменяются.

В аналогичных условиях – в присутствии $AlCl_3$ в дихлорэтане – ацилирование диметилтиофена **5b** сопровождалось значительным осмолением. Для подавления побочных процессов была сделана попытка уменьшить полярность растворителя, чтобы предотвратить образование σ-комплекса **A** и побочных продуктов, подобных соединениям **6** и **7**. Понижение полярности среды ведет к понижению энергии сольватации и потому – к росту активационных барьеров изучаемых реакций. При использовании смеси дихлорэтана и гептана выход соединения **2a** из диметилтиофена **5a** уменьшился, что можно объяснить конкурирующим ацилированием по положениям 2 и 3. Напротив, с диметилтиофеном **5b** из-за наличия свободного положения 2 гладко образуется только дикетон **2b**. Предложенная модификация ацилирования по реакции Фриделя–Крафтса сильными ацилирующими агентами, на примере дихлорида квадратной кислоты успешно использовалась в нашей лаборатории [16, 17].

Схема 4



Дитиенилэтандионы **2** далее превращаются в бисгидразоны **3**, причем реакция проходит в две стадии: в первой – образование моногидразона (без кислотного катализа – его исключительное образование), а во второй – превращение его в бисгидразон (озазон), которое является более медленной реакцией по сравнению с первой. В случае бис(3,5-диметилтиен-2-ил)этан-1,2-диона (**2b**), по-видимому, из-за стерических затруднений вторая стадия проходит гораздо медленнее, чем для его изомера **2a** (за 50 ч против 11 ч в случае дикетона **2a**). Озазоны **3** легко окисляются кислородом воздуха (по методике работы [18] используется кислород) в присутствии CuCl в пиридиновом растворе, превращаясь в соответствующие дитиенилацетилены **4**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на приборах Bruker AC-200, WM-250 и AM-300 в $CDCl_3$ или в ДМСО-d_6 (в случае бисгидразонов **3a**,**b**) относительно сигнала растворителя, химические сдвиги даны в δ-шкале относительно ТМС. При установлении структуры соединения **7** спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно). Двумерные эксперименты HSQC, HMBC, NOESY проводили по стандартным методикам фирмы Bruker. Время смешивания в эксперименте NOESY составляло 1 с. ИК спектры соединения **6** получали на спектрометре Specord-80 для растворов в $CHCl_3$ (концентрации ~100, 5 и 3 ммоль/л). Масс-спектры ЭУ регистрировали на приборе Kratos с прямым вводом образца в ионный источник, энергия ионизации 70 эВ.

Продукты ацилирования 2-метил- и 2,5-диметилтиофена разделяли хроматографией на колонке (диаметр 2, высота 30 см), заполненной ~80 мл силикагеля Merk (0.063 – 0.200 меш), элюент петролейный эфир (т. кип. 40–70 °С) – этилацетат, 20:1 (а), 15:1 (б), 10:1 (в). Температуры плавления определяли на столике Кофлера и не корректировали.

Ацилирование 2-метилтиофена (5c). К суспензии 3.34 г (25 ммоль) $AlCl_3$ в 10 мл 1,2-ДХЭ при температуре около –20 °С последовательно прибавляют по каплям раствор 0.71 г (5.6 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл ДХЭ, а также раствор 1.2 г (12.2 ммоль) 2-метилтиофена **5c** и 0.88 г (11 ммоль) пиридина в 5 мл ДХЭ. Смесь выдерживают 10 мин при –20 °С, далее поднимают за 20 мин температуру до 0 °С и выливают массу на лед. Продукты экстрагируют хлористым метиленом, экстракт промывают водой до нейтральной реакции и сушат над $MgSO_4$. Остаток после отгонки растворителя (1.7 г масла с кристаллами) очищают колоночной хроматографией (элюент а) и получают 0.83 г (59.4%) **ди(5-метил-2-тиенил)этан-1,2-диона** (**2c**). Т. пл. 80–82 °С. (т. пл. 86–87 °С [18]). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.60 (6H, с, 2 CH_3); 6.87 (2H, д, $J \approx 4$, 4-H и 4'-H); 7.86 (2H, д, $J \approx 4$, 3-H и 3'-H).

Ацилирование 2,5-диметилтиофена (5a). А. К взвеси 1.19 г (8.9 ммоль) $AlCl_3$ в 5 мл 1,2-ДХЭ при –20 °С добавляют 0.36 мл пиридина в 5 мл ДХЭ, затем 1 г (8.9 ммоль) диметилтиофена **5a** в 5 мл ДХЭ. К полученной смеси при той же температуре за 40 мин прибавляют по каплям 0.68 г (5.35 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл ДХЭ. Температуру реакционной массы поднимают за 70 мин до 5 °С и выливают ее на лед. Органический слой отделяют, а водный – экстрагируют хлороформом. Объединенные органический слой и экстракт промывают водой, раствором соды, водой до нейтральной реакции и сушат над $MgSO_4$. После упаривания хлороформа получают 1.01 г вязкого масла, из которого колоночной хроматографией (элюент в) последовательно выделяют 0.56 г дикетона **2a** (выход на тиофен **5a** 47%), 0.09 г (7.5%) продукта **6**, 0.10 г (7.5%) соединения **7** и 0.28 г неидентифицированной смеси (остаток после упаривания последнего элюата).

1,2-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандион (2a). Т. пл. 64.5–65.5 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2.38 (6H, с, 2 CH_3); 2.73 (6H, с, 2 CH_3); 6.92 (2H, с, 2 H_{Het}). Найдено, %: C 60.55; H 5.20; S 22.71. $C_{14}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: C 60.40; H 5.07; S 23.03.

4-Гидрокси-2,6,8,8b-тетраметил-5,8b-дигидробензо[2,1-*b*:3,4-*c*]дитиофен-5-он (6). Т. пл. 123–124 °С. ИК спектр ($CHCl_3$), ν, см$^{-1}$: 3428 (OH), 1612 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 1.82 (3H, с, 8b-CH_3); 2.19 (3H, с, 2-CH_3); 2.43 (3H, с, 8-CH_3); 2.74 (3H, с, 6-CH_3); 6.31 (1H, с, 3-H); 6.85 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 13.43 (8-CH_3); 15.39 (6-CH_3); 18.02 (2-CH_3); 36.87 (8b-CH_3); 58.88 ($C_{(8b)}$); 115.65 ($C_{(3)}$); 127.61 ($C_{(6)}$); 129.66 ($C_{(8)}$); 138.82 ($C_{(8a)}$); 140.33 ($C_{(2)}$); 143.40 ($C_{(3a)}$); 146.96 ($C_{(5a)}$); 150.63 ($C_{(4)}$); 177.71 (CO). Найдено, %: C 60.16; H 5.02; S 22.21. $[M]^+$ 278. $C_{14}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: C 60.40; H 5.07; S 23.03. M 278.39.

7-(2',5'-Диметил-3'-тиенил)-1,3,5a,7-тетраметил-4,5,5a,7,8,8a-гексагидробензо-[1,2-*c*:3,4-*b*]дитиофен-4,5-дион (7). Т. пл 160–162 °С (из бензола). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.55 (6H, с, 5a-CH_3 и 7-CH_3); 2.03 (1H, д. д, ^2J = 13.4, $^3J_1$ = 11.1, 8-H_A); 2.36 (3H, с, 5'-CH_3); 2.38 (3H, с, 1-CH_3); 2.42 (3H, с, 2'-CH_3); 2.75 (3H, с, 3-CH_3); 3.01 (1H, д. д, ^2J = 13.4, $^3J_2$ = 4.9, 8-H_M); 3.62 (1H, д. д, $^3J_2$ = 11.1, $^3J_1$ = 4.9, 8a-H_X); 6.74 (1H, с, 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 12.48 (1-CH_3); 14.88 (5'-CH_3); 15.15 (2'-CH_3); 15.59 (3-CH_3); 24.45 (5a-CH_3); 31.17 (7-CH_3); 50.12 ($C_{(8)}$); 52.71 ($C_{(8a)}$); 56.60 ($C_{(7)}$); 65.43 ($C_{(5a)}$); 124.82 ($C_{(4')}$); 130.90 ($C_{(1)}$); 131.22 ($C_{(2')}$); 131.60 ($C_{(3a)}$); 134.12 ($C_{(5')}$); 134.60 ($C_{(8b)}$); 142.10 ($C_{(3')}$); 152.10 ($C_{(3)}$); 177.40 ($C_{(4)}$=O); 195.73 ($C_{(5)}$=O). Найдено, %: C 61.52; H 5.83; S 24.21. $[M]^+$ 390. $C_{20}H_{22}O_2S_3$. Вычислено, %: C 61.50; H 5.68; S 24.63. M 390.59.

Б. К взвеси 1.19 г (8.9 ммоль) $AlCl_3$ в 2 мл гептана при –20 °С прибавляют 1 г (8.9 ммоль) диметилтиофена **5a** в 2 мл гептана и далее по каплям (за 40 мин) 0.68 г (5.35 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл гептана. Температуру поднимают за 10 мин до –10 °С, перемешивают при этой температуре 4 ч 42 мин и выдерживают реакционную смесь ~15 ч при –18 °С. Затем к реакционной массе добавляют 5 мл ДХЭ, смесь перемешивают 50 мин при –10 °С, поднимают температуру за 20 мин до –5 °С, перемешивают при этой температуре 40 мин, выдерживают смесь 3 ч 30 мин при –1 °С и ~15 ч при –18 °С, после чего выливают на лед, обрабатывают, как описано в методике А и получают 1.18 г вязкого масла, из которого колоночной хроматографией (элюент в) выделяют 0.35 г дикетона **2a** (выход на тиофен **5a** 30%), 0.39 г смеси продуктов, 0.20 г (15%) соединения **7** и 0.24 г остатка.

В. К перемешиваемому раствору 0.68 г (5.35 ммоль) оксалилхлорида и 1.69 г (8.9 ммоль) $TiCl_4$ в 10 мл ДХЭ при температуре от –25 до –30 °С за 1 ч 12 мин прибавляют 1 г (8.9 ммоль) диметилтиофена **5a**. Реакционную смесь бордово-красного цвета перемешивают 1 ч 20 мин при –21 до –23 °С, далее за 10 мин поднимают температуру до –4 °С, перемешивают при этой температуре 20 мин, выливают на лед, обрабатывают по методике А и получают 1.04 г темного масла, из которого колоночной хроматографией (элюенты последовательно а, б, в) выделяют 0.54 г дикетона **2a** (выход на тиофен **5a** 47%), 0.03 г (2.5%) изомера **6**, 0.09 г смеси продуктов, 0.12 г (9%) соединения **7** и 0.26 г остатка.

Ацилирование 2,4-диметилтиофена (5b). К взвеси 3.32 г (24.9 ммоль) $AlCl_3$ в 10 мл гептана при температуре от –20 до –30 °С последовательно прибавляют 1.40 г (12.48 ммоль) 2,4-диметилтиофена в 5 мл гептана, 10 мл ДХЭ и 0.95 г (7.49 ммоль) оксалилхлорида в 10 мл гептана; смесь перемешивают 2 ч 18 мин при –20 °С, выливают на лед и обрабатывают по методике А. Остаток после упаривания хлороформа перекристаллизовывают из спирта и получают 0.77 г (44%) дикетона **2b**, т. пл. 150–151 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2.51 (6H, с, 5- и 5'-CH_3); 2.54 (6H, с, 3- и 3'-CH_3); 6.72 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 15.80 (5- и 5'-CH_3); 17.39 (3- и 3'-CH_3); 127.97 ($C_{(5)}$); 131.35 ($C_{(4)}$); 150.74 ($C_{(2)}$); 151.82 ($C_{(3)}$); 184.06 (C=O). Найдено, %: C 60.38; H 4.96; S 22.29. $C_{14}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: C 60.40; H 5.07; S 23.03.

Бисгидразон 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиона (3a). К раствору 4.97 г (17.9 ммоль) дикетона **2a** в 40 мл этанола последовательно прибавляют 8.94 г (179 ммоль) гидразингидрата и каталитическое количество TsOH. Полученную смесь кипятят 11 ч, затем выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, высушивают на воздухе. Получают 3.33 г (60.8%) озазона **3a**, т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2.17 (6H, с, 5- и 5'-CH_3); 2.38 (6H, с, 2- и 2'-CH_3); 6.04 (4H, уш. с, 2 NH_2); 6.45 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 14.07 (CH_3); 5.32 (CH_3); 125.43 ($C_{(4)}$); 128.43 ($C_{(2)}$); 135.40 ($C_{(3)}$); 137.49 ($C_{(5)}$); 146.08 (N=<u>C</u>–<u>C</u>=N). Найдено, %: C 55.01; H 6.14; N 17.95; S 20.63. $C_{14}H_{18}N_4S_2$. Вычислено, %: C 54.87; H 5.92; N 18.28; S 20.93.

Бисгидразон 1,2-бис(3,5-диметил-2-тиенил)этандиона (3b). К раствору 0.80 г (2.87 ммоль) дикетона **2b** в 10 мл этанола последовательно прибавляют 1.15 г (23 ммоль) гидразингидрата и каталитическое количество TsOH, полученную смесь кипятят 30 ч, добавляют 0.51 г гидразингидрата и кипятят еще 20 ч. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, высушивают на воздухе. Получают 0.49 г (55%) озазона **3b**. Т. пл. 214–216 °С (из смеси спирт–бензол, ~1:1). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 1.94 (6H, с, 5- и 5'-CH_3); 2.42 (6H, с, 3- и 3'-CH_3); 6.35 (4H, уш. с, 2 NH_2); 6.68 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 13.59 (2 CH_3); 14.68 (2 Me); 126.18 ($C_{(4)}$ и $C_{(4')}$); 129.71 ($C_{(3)}$ и $C_{(3')}$); 133.41 ($C_{(5)}$ и $C_{(5')}$); 135.39 ($C_{(2)}$ и $C_{(2')}$); 142.90 (N=<u>C</u>–<u>C</u>=N). Найдено, %: C 55.14; H 6.13. $C_{14}H_{18}N_4S_2$. Вычислено, %: C 54.87; H 5.92.

1,2-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилен (4a). Через интенсивно перемешиваемую взвесь 2.15 г (21.7 ммоль) хлорида меди(I) в 20 мл безводного пиридина в течение 1 ч пропускают ток сухого воздуха, после чего прибавляют четырьмя порциями раствор 3.33 г (10.9 ммоль) бисгидразона **3a** в 35 мл сухого пиридина (каждую последующую порцию добавляют после перехода коричневой окраски реакционной массы в зеленую). Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, пропуская ток сухого воздуха, выдерживают при той же температуре 16 ч, после чего пиридин упаривают, к остатку добавляют 64 мл 2 н. раствора HCl, водный раствор экстрагируют эфиром (6 × 5 мл), экстракт последовательно промывают водой, насыщенными растворами $NaHCO_3$ и NaCl, снова водой до нейтральной реакции, высушивают над $MgSO_4$. Остаток после упаривания (2.55 г) перекристаллизовывают из этанола и получают 2.16 г (80.7%) продукта **4a**. Т. пл. 66–67 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2.43 (6H, с, 2- и 2'-CH_3); 2.53 (6H, с, 5- и 5'-CH_3); 6.69 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 14.46 (2 CH_3); 15.22 (2 CH_3); 86.06 (C≡C); 119.63 ($C_{(2)}$ и $C_{(2')}$); 127.21 ($C_{(4)}$ и $C_{(4')}$); 135.72 ($C_{(5)}$ и $C_{(5')}$); 140.55 ($C_{(3)}$ и $C_{(3')}$). Найдено, %: C 68.28; H 5.86; S 25.32. $[M]^+$ 246. $C_{14}H_{14}S_2$. Вычислено, %: C 68.25; H 5.73; S 26.03. M = 246.40.

1,2-Бис(3,5-диметил-2-тиенил)ацетилен (4b) получают аналогично соединению **4a** из 0.20 г бисгидразона **3b**. Выход продукта **4b** после перекристаллизации из этанола 86.6%. Т. пл. 62–64 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2.28 (6H, с, 2- и 2'-CH_3); 2.44 (6H, с, 5- и 5'-CH_3); 6.53 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 15.15 (2 CH_3); 15.46 (2 CH_3); 87.66 (C≡C); 116.34 ($C_{(5)}$ и $C_{(5')}$); 127.81 ($C_{(4)}$ и $C_{(4')}$); 140.45 ($C_{(2)}$ и $C_{(2')}$); 142.48 ($C_{(3)}$ и $C_{(3')}$). Найдено, %: C 67.78; H 5.58; S 25.88. $C_{14}H_{14}S_2$. Вычислено,%: C 68.25; H 5.73; S 26.03.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-33150, № 02-03-06216 и № 03-03-065).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. З. Ширинян, Н. В. Костерина, А. В. Колотаев, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 261, 431 (2000).
2. А. В. Колотаев, А. Н. Шумский, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, *5-я Молодежная школа по органической химии*, Тез. докл., Екатеринбург, 2002, 244.
3. Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, М. М. Краюшкин, *13-я Международная конференция по химии соединений фосфора (ICCPC-XIII). 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений* (*ISPM-IV*). *Сб. науч. трудов,* Санкт-Петербург, 2002, 18.
4. М. М. Краюшкин, *ХГС*, 19 (2001).
5. M. Pal, N. G. Kundu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 449 (1996).
6. E. S. Ng, I. Novak, L. Wang, H. H. Huang, W. Huang, *Tetrahedron*, **53**, 13339 (1997).
7. R. D. Schuetz, G. P. Nilles, *J. Org. Chem.*, **36**, 2486 (1971).
8. В. Айд, И. С. Бак, *Органические реакции*, сб. 4, Изд-во иностр. лит., Москва, 1951, 229.
9. J. S. Walia, L. Gallot, J. Sigh, M. S. Chattha, M. Sayanarayana, *J. Org. Chem.*, **37**, 135 (1972).
10. K. Uchida, G. Masuda, Y. Aoi, K. Nakayama, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1071 (1999).
11. С. Н. Иванов, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, А. Ю. Мартынкин, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 89 (2001).
12. М. М. Краюшкин, С. Н. Иванов, А. Ю. Мартынкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2315 (2001).
13. Л. И. Беленький, А. П. Якубов, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **11**, 424 (1975).
14. Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, В. И. Шведов, *ЖОХ*, **30**, 534 (1960).
15. Я. Л. Гольдфарб, А. П. Якубов, Л. И. Беленький, *ЖОрХ*, **6**, 2518 (1970).
16. М. М. Краюшкин, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, А. Ю. Шадронов, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1392 (2002).
17. М. М. Краюшкин, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, А. Ю. Шадронов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1396 (2002).
18. J. Tsuji, H. Takahashi, T. Kajimoto, *Tetrahedron Lett.*, 4573 (1973).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: libel@ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 25.06.2003