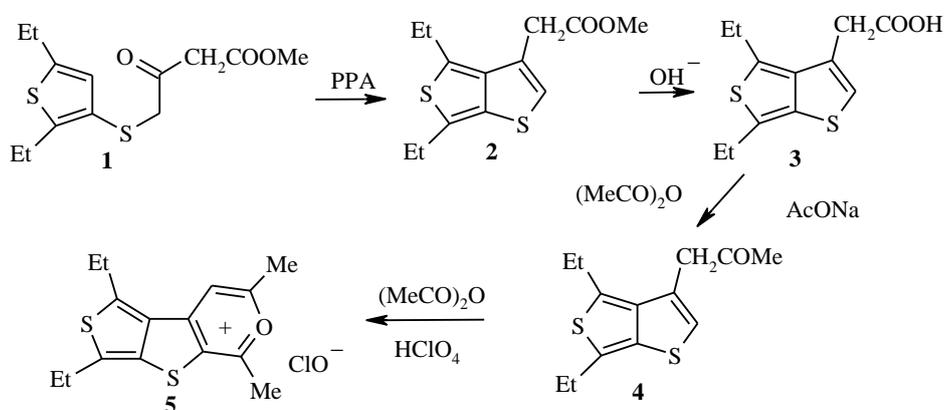


НОВАЯ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА – КАТИОН ТИЕНО[3',4': 4,5] ТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИЛИЯ

Ключевые слова: тиено[3,4-*c*]тиофен-3-уксусная кислота, ацилирование, тиено[3',4': 4,5]тиено[2,3-*c*]пирилий.

В продолжение наших работ по синтезу конденсированных солей пирилия получена новая гетероциклическая система – перхлорат тиено[3',4':4,5]тиено[2,3-*c*]пирилия. Для его синтеза применен подход, который ранее успешно был использован для синтеза катионов тиено[2',3':4,5]-тиено[2,3-*c*]- и тиено[2',3':5,4]тиено[3,2-*c*]пирилия [1]. Циклизацией метилового эфира γ -(2,5-диэтил-3-тиенилмеркапто)ацетоуксусной кислоты (**1**) в полифосфорной кислоте получен метиловый эфир тиено[3,4-*b*]тиофен-3-уксусной кислоты (**2**). Эфир **2** последовательно превращен в тиено[3,4-*b*]тиофен-3-уксусную кислоту (**3**) и ацетонильное производное **4**. Гетероциклизация 3-ацетонил-4,6-диэтилтиено[3,4-*b*]тиофена (**4**) в системе уксусный ангидрид – 70% хлорная кислота приводит к новой гетероароматической системе – перхлорату тиено[3',4':4,5]тиено[2,3-*c*]пирилия.



Метиловый эфир γ -(2,5-диэтил-3-тиенилмеркапто)ацетоуксусной кислоты (1**)** получают из 2,5-диэтил-3-меркаптотиофена и метилового эфира γ -хлорацетоуксусной кислоты по методу [1]. Выход 64%, т. кип. 170–175 °C/ 2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (в ДМСО- d_6 , 200 МГц), δ , м. д.: 1.20 (3H, т, 5- CH_2CH_3); 1.27 (3H, т, 2- CH_2CH_3); 2.43 (2H, к, 2- CH_2CH_3); 2.60 (2H, к, 5- CH_2CH_3); 3.36 (2H, с, SCH_2); 3.56 (3H, с, COOCH_3); 5.55 (1H, с, =CH енольной формы); 6.93 (1H, с, 4-H). Найдено, %: С 54.3; Н 6.4; S 22.1. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 54.5; Н 6.3; S 22.4.

Метиловый эфир 4,6-диэтилтиено[3,4-*c*]тиофен-3-уксусной кислоты (2**)** получают циклизацией метилового эфира **1** в ПФК. Выход 49%, т. кип. 160–165 °C/ 2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (в ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.35 (6H, м, 4- CH_2CH_3 и 6- CH_2CH_3); 2.41 (2H, к, 4- CH_2CH_3); 2.74 (2H, к, 6- CH_2CH_3); 3.48 (3H, с, COOCH_3); 3.60 (2H, с, CH_2), 7.10 (1H, с, 2-H). Найдено, %: С 58.0; Н 6.3; S 24.1. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 58.2; Н 6.0; S 23.9.

4,6-Диэтилтиено[3,4-*c*]тиофен-3-уксусная кислота (3**)** получают гидролизом метилового эфира **2**. Выход 86%, т. пл. 140–141 °C (из гептана). Спектр ЯМР ^1H (в ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.35 (6H, м, 4- CH_2CH_3 и 6- CH_2CH_3); 2.41 (2H, к, 4- CH_2CH_3); 2.74 (2H, к, 6- CH_2CH_3); 3.67 (2H, с, CH_2), 7.10 (1H, с, 2-H), 12.10 (1H, с, COOH). Найдено, %: С 56.5; Н 5.4; S 25.5. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.7; Н 5.6; S 25.2.

3-Ацетонил-4,6-диэтилтиено[3,4-*c*]тиофен (4**)** получают из кислоты **3** по методике [1]. Выход 46%, т. кип. 150–155 °C/ 1 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (в ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.35 (6H, м, 4- CH_2CH_3 и 6- CH_2CH_3); 2.15 (3H, с, CH_3); 2.41 (2H, к, 4- CH_2CH_3); 2.74 (2H, к, 6- CH_2CH_3); 3.66 (2H, с, CH_2); 7.10 (1H, с, 2-H). Найдено, %: С 61.6; Н 6.5; S 25.7. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 61.9; Н 6.4; S 25.4.

Перхлорат 1,3-диметил-5,7-диэтилтиено[3',4':4,5]тиено[2,3-*c*]пирилия (5**)** получают ацилированием **4** уксусным ангидридом в присутствии 70% хлорной кислоты. Выход 64%,

т. пл. 180 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (в ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.28 (6H, м, 4- CH_2CH_3 и 6- CH_2CH_3); 2.65 (2H, к, 4- CH_2CH_3); 2.85 (2H, к, 6- CH_2CH_3); 2.90 (3H, с, 3- CH_3); 3.15 (3H, с, 1- CH_3); 7.44 (1H, с, 4-Н).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Дуленко, С. В. Толкунов, Н. Н. Алексеев, *ХГС*, 37 (1983).

С. В. Толкунов, В. И. Дуленко

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

Поступило в редакцию 01.03.2001

ХГС.– 2001.– № 6. – С. 850