

## Удобный альтернативный метод синтеза дитиенилацетиленов

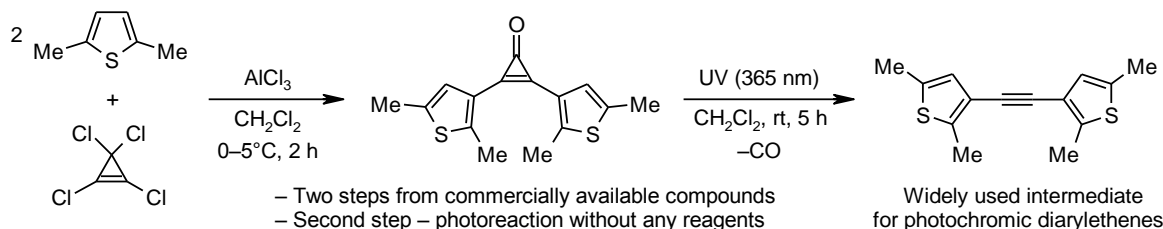
Андрей Г. Львов<sup>1\*</sup>, Никита А. Милевский<sup>2</sup>,  
Валерик З. Ширинян<sup>1</sup>, Михаил М. Краюшкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: lvov-andre@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> Московский химический лицей,  
Таможенный пр., 4, Москва 111033, Россия; e-mail: milevskynikita@gmail.com

Поступило 9.10.2015

Принято 26.10.2015



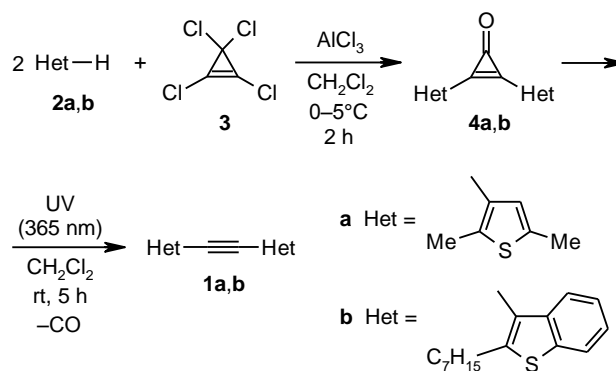
Предложен препаративный двустадийный метод синтеза дитиенилацетиленов – активно используемых промежуточных продуктов для получения фотохромных диарилэтиленов.

**Ключевые слова:** ацетилен, тиофен, циклопропенон, фотохромные диарилэтилены.

Фотохромные диарилэтилены являются перспективной основой для создания высокотехнологичных фотоуправляемых устройств и материалов.<sup>1,2</sup> Одними из распространенных промежуточных продуктов, используемых для получения диарилэтиленов, являются замещенные диарилацетилены.<sup>3–5</sup> Например, на основе бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)ацетилена **1a** были предложены методы синтеза фотохромных дитиенилацетиленов, в которых центральная двойная связь включена в тионовый,<sup>6</sup> тиазиновый,<sup>7</sup> инденоновый,<sup>8</sup> и инденовый<sup>9</sup> циклы. Также недавно<sup>10</sup> на основе соединения **1a** был получен новый перспективный класс диарилэтиленов с силлолсодержащим центральным фрагментом, характеризующийся превосходной фотоустойчивостью.

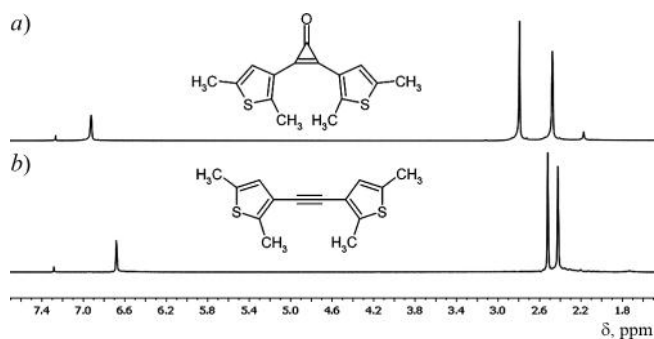
На данный момент существуют два метода синтеза соединения **1a** из коммерчески доступного 2,5-диметилтиофена (**2a**). Первый<sup>11</sup> основан на трехстадийном процессе, включающем ацилирование тиофена **2a** оксалилхлоридом с последующим получением бисгидразона и Cu-катализируемым превращением последнего в ацетилен **1a** с общим выходом 23%. Второй метод основан на реакциях Pd-катализируемого кросс-сочетания с промежуточным получением 3-йод-2,5-диметилтиофена из соединения **2a**. Дальнейшие превращения 3-йодпроизводного возможны как по двустадий-

### Схема 1



ной схеме<sup>6</sup> с использованием 2-метилбут-3-ин-2-ола (общий выход 63%), так и по трехстадийной схеме<sup>10</sup> с этилнитриметилсиланом в качестве ключевого реагента (общий выход 62%).

В данном сообщении мы предлагаем альтернативный двустадийный метод синтеза дитиенилацетиленов, требующий минимального количества исходных реагентов (схема 1). Первой стадией является алкилирование по Фриделю–Крафтсу соответствующих производных тиофена тетрахлорциклопропенон,<sup>12</sup> вторая стадия – фотоиндуцированное элиминирование моно-



**Рисунок 1.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 МГц) соединения **4a** (a) до и (b) после облучения УФ светом (365 нм) в течение 1 ч (реакция в ампуле ЯМР).

оксида углерода.<sup>13</sup> Из 2,5-диметилтиофена (**2a**) и 2-гептилбензо[*b*]тиофена (**2b**) нами были получены ранее неизвестные дитиенилциклопропеноны **4a,b** (выходы 55 и 60% соответственно) (схема 1). Эти соединения, в отличие от обычных дитиенилэтенов, при облучении УФ светом не образуют окрашенных фотоизомеров. Однако при исследовании реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  мы обнаружили, что под воздействием УФ облучения соединения **4a,b** количественно превращаются в соответствующие ацетилены **1a,b** (рис. 1). Образование бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил)ацетилена **1a** в фотореакции соединения **4a** было подтверждено, в частности, по соответствию спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  литературным данным.<sup>11</sup> Препаративная фотореакция соединений **4a,b** (загрузка 0.7 ммоль дитиенилциклопропенона) привела к ацетиленам **1a,b**, имеющим чистоту >95% и не требующим дополнительной очистки.

Таким образом, нами предложен удобный двухстадийный подход к получению дитиенилацетиленов. Простота синтеза и доступность исходных реагентов позволяют надеяться, что этот метод найдет применение в получении фотохромных дитиенилэтенов с уменьшенными характеристиками.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  полученных соединений зарегистрированы на приборе Bruker AM 300 (300 и 75 МГц соответственно), исследование фотореакции соединения **4a** проведено на приборе Bruker AC 200 (200 МГц). Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.27 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.0 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker maXis, ионизация электрораспылением. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F254, проявление УФ светом. Колоночная хроматография проведена на силикагеле марки Merck (0.060–0.200 мм). Препаративное облучение УФ светом проведено лампой марки Vilber Lourmat VL-6.L (365 нм, 6 Вт) в коммерчески доступных цилиндрических плоскодонных колбах (10 мл, стекло марки

НС-3). В работе использованы коммерчески доступные реагенты и растворители.

**Получение дитиенилциклопропенонов 4a,b** (общая методика). К суспензии 0.82 г (6.2 ммоль)  $\text{AlCl}_3$  в 10 мл абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0–5 °С добавляют 0.98 г (5.6 ммоль) тетрахлорциклопропена (**3**). К реакционной смеси по каплям добавляют раствор 12.3 ммоль соединения **2a,b** в 10 мл абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температуре не выше 0 °С. Полученную суспензию перемешивают при данной температуре в течение 2 ч и медленно выливают в лед. Органическую фазу отделяют, водную фазу экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 × 50 мл), объединенные органические экстракты промывают водой, 5% раствором  $\text{NaHCO}_3$ , еще раз водой, затем высушивают над безв.  $\text{MgSO}_4$  и упаривают в вакууме. Соединение **4a** очищают колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 6:1), соединение **4b** очищают перекристаллизацией из петролейного эфира.

**2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопроп-2-ен-1-он (4a)**. Выход 55%, белые кристаллы, т. пл. 158–160 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.48 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 2.79 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 6.93 (2H, с, H тиофен). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.0; 15.2; 123.4; 124.5; 135.5; 138.5; 149.6; 152.5. Найдено,  $m/z$ : 275.0551 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OS}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 275.0559.

**2,3-Бис(2-гептилбензо[*b*]тиофен-3-ил)циклопроп-2-ен-1-он (4b)**. Выход 60%, белые кристаллы, т. пл. 84–86 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.86 (6H, т,  $J = 6.5$ , 2 $\text{CH}_3$ ); 1.19–1.45 (16H, м, 8 $\text{CH}_2$ ); 1.74–1.87 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 3.28 (4H, т,  $J = 7.5$ , 2 $\text{CH}_2$ ); 7.23–7.42 (4H, м, H бензотиофен); 7.80–7.89 (4H, м, H бензотиофен). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.0; 22.6; 28.9; 29.1; 30.5; 31.7; 40.0; 119.1; 122.3; 123.1; 124.9; 125.1; 137.6; 138.3; 140.3; 154.4; 157.5. Найдено,  $m/z$ : 515.2429 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{OS}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 515.2437.

**Получение дитиенилацетиленов 1a,b** (общая методика). Раствор 0.7 ммоль дитиенилциклопропенона **4a,b** в 10 мл абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (также может быть использован  $\text{CHCl}_3$ ) при комнатной температуре при интенсивном перемешивании облучают УФ светом (365 нм) до полного исчезновения исходного соединения (около 5 ч, контроль методом ТСХ). Реакционную смесь упаривают, остаток сушат в вакууме. Технический продукт имеет чистоту >95%, аналитические образцы получены перекристаллизацией из  $\text{EtOH}$ .

**3,3'-Этин-1,2-диилбис(2,5-диметилтиофен) (1a)**. Выход 99%, белые кристаллы, т. пл. 66–68 °С (т. пл. 66–67 °С<sup>11</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.43 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 2.52 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 6.68 (2H, с, H тиофен). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.4; 15.1; 86.0; 119.6; 127.2; 135.7; 140.5. Найдено,  $m/z$ : 246.0539 [ $\text{M}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 246.0537.

**3,3'-Этин-1,2-диилбис(2-гептилбензо[*b*]тиофен) (1b)**. Выход 99%, белые кристаллы, т. пл. 63–65 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.91 (6H, т,  $J = 6.7$ , 2 $\text{CH}_3$ ); 1.27–1.57 (16H, м, 8 $\text{CH}_2$ ); 1.84–1.96 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 3.23 (4H, т,  $J = 7.6$ , 2 $\text{CH}_2$ ); 7.36–7.42 (2H, м, H бензотиофен); 7.46–7.52 (2H, м, H бензотиофен); 7.83 (2H, д,  $J = 7.9$ , H бензотиофен); 8.02 (2H, д,  $J = 7.8$ , H бензотиофен).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.2; 29.4; 30.3; 31.2; 31.9; 87.7; 115.4; 122.3; 122.5; 124.5; 124.7; 137.6; 139.9; 150.5. Найдено,  $m/z$ : 487.2471  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 487.2488.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-03-05546).

#### Список литературы

1. Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174.
2. Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 511. [*Успехи химии* **2013**, 82, 511.]
3. Sud, D.; Wigglesworth, T. J.; Branda, N. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8017.
4. Raster, P.; Weiss, S.; Hilt, G.; König, B. *Synthesis* **2011**, 905.
5. Raster, P.; Schmidt, A.; Rambow, M.; Kuzmanovic, N.; König, B.; Hilt, G. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1864.
6. Impagnatiello, N.; Heynderickx, A.; Moustrou, C.; Samat, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 430, 243.
7. Belen'kii, L. I.; Kolotaev, A. V.; Shirinyan, V. Z.; Krayushkin, M. M.; Stokach, Yu. P.; Valova, T. M.; Golotyuk, Z. O.; Barachevskii, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 86. [*Химия гетероцикл. соединений* **2005**, 100.]
8. Morinaka, K.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3890.
9. Jin, J.; Zou, L. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 2445.
10. Chan, J. C.-H.; Lam, W. H.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16994.
11. Belen'kii, L. I.; Shirinyan, V. Z.; Gromova, G. P.; Kolotaev, A. V.; Strelenko, Yu. A.; Tandura, S. N.; Shumskii, A. N.; Krayushkin, M. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, 39, 1570. [*Химия гетероцикл. соединений* **2003**, 1785.]
12. Skorniyakov, Yu. V.; Lozinskaya, N. A.; Proskurnina, M. V.; Zefirov, N. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 689. [*Журн. орган. химии* **2005**, 41, 706.]
13. Poloukhine, A.; Popik, V. V. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7833.