

## Синтез новых фотохромных диарилэтенов цикlopентенонового ряда по реакции Назарова

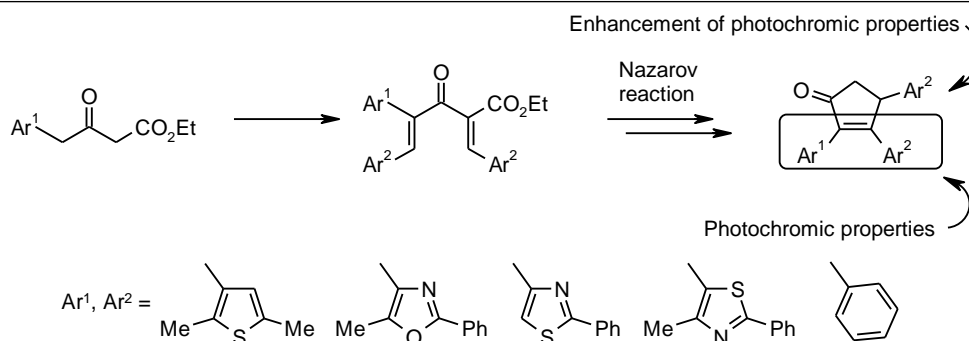
Валерий З. Ширинян<sup>1\*</sup>, Андрей Г. Львов<sup>1</sup>, Анна М. Янина<sup>2</sup>,  
Вадим В. Качала<sup>1</sup>, Михайл М. Краюшкин<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия; e-mail: anna\_yanina133@mail.ru

Поступило 8.01.2015

Принято 29.01.2015



Предложен эффективный метод синтеза фотохромных диарилэтенов цикlopентенонового ряда, ключевой стадией которого является 4π-электронная циклизация дивинилкетон по реакции Назарова, катализируемая хлоридом олова(IV). Показано, что введение арильного фрагмента в положение 4 цикlopентенонового цикла приводит к значительному увеличению квантового выхода реакции фотоциклизации диарилэтен.

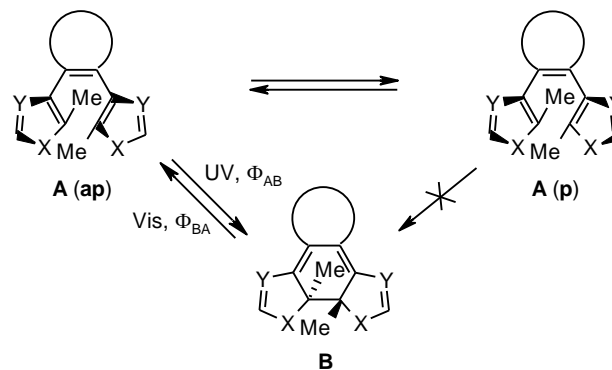
**Ключевые слова:** диарилэтен, квантовый выход, кислота Льюиса, реакция Назарова, фотохромизм.

Фотохромные диарилэтен с гетероциклическими заместителями являются перспективными соединениями для создания фотоуправляемых материалов и устройств в разных областях прикладной химии, техники и медицины. Они рассматриваются в качестве основы для устройств оптической памяти,<sup>1,2</sup> переключателей для органической электроники,<sup>3,4</sup> используются для управления процессами в биологических системах.<sup>5,6</sup> Ключевой проблемой данной области химии является дизайн фотохромов с заданными характеристиками фотопереключения (максимумы поглощения, термическая стабильность, квантовые выходы), а также с дополнительными свойствами, в частности флуоресцентными.<sup>1,7–11</sup>

В последние годы большое внимание уделяется проблеме увеличения эффективности фотохромного переключения диарилэтен, количественно характеризуемого квантовыми выходами фотореакций.<sup>12</sup> В случае прямой фотохромной электроциклизации гекса триеновой системы важным параметром успешного превращения является геометрия исходной формы А, что обусловлено свободным вращением гетарильных

фрагментов при центральной двойной связи и конротаторным характером фотоциклизации (схема 1). Ключевым требованием к реакции фотоциклизации в форму В является существование молекулы в фотоактивной антипараллельной (ap) конформации. В последние годы предложены два метода стабилизации геометрии молекулы, которые позволили увеличить квантовые выходы прямой реакции циклизации ( $\Phi_{AB}$ ) в некоторых

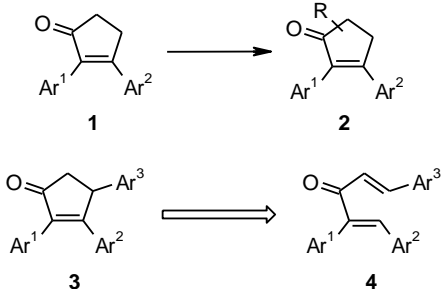
Схема 1



случаях вплоть до количественных. Первый метод заключается в использовании внутримолекулярных нековалентных взаимодействий между мостиком и ароматическими заместителями,<sup>13–17</sup> второй – в использовании объемных заместителей в этеновом мостике.<sup>18,19</sup>

Ранее нами был предложен новый класс фотохромных диарилэтенов с циклопентеноновым фрагментом в качестве этенового мостика **1** (схема 2) и был показан большой потенциал таких соединений к химической модификации.<sup>20,21</sup> Было найдено, что с помощью несложных модификаций и функционализаций этенового мостика в таких диарилэтенах возможно существенное увеличение термической стабильности фотоиндуцированной формы<sup>22</sup> и квантовых выходов фотореакций,<sup>17</sup> а также варьирование максимумов полос поглощения в широких пределах.<sup>20,23</sup> Основные химические модификации циклопентенонового цикла в изученных диарилэтенах **2** в первую очередь касались карбонильной группы и активного метиленового фрагмента.<sup>21</sup> Весьма сложной оказалась функционализация положения 4 в 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онах. Однако введение объемного заместителя в положение 4 циклопентенонового цикла позволило бы ограничить свободное вращение вокруг одинарной связи C–C соседнего арильного фрагмента и тем самым повлиять на квантовые выходы прямой реакции. В данной работе нами поставлена задача разработать метод синтеза диарилэтенов **3** (схема 2) с дополнительным ароматическим заместителем в мостике, что направлено на регулирование геометрии молекулы диарилэтена и увеличение квантового выхода прямой реакции циклизации.

Схема 2



Эффективным методом построения замещенных циклопент-2-ен-1-онов **3** является кислотно-индуцируемая 4π-электронная циклизация дивинилкетонов **4** (реакция Назарова).<sup>24,25</sup> Ранее данный подход был использован для получения 2,3,4-трифенилциклопент-

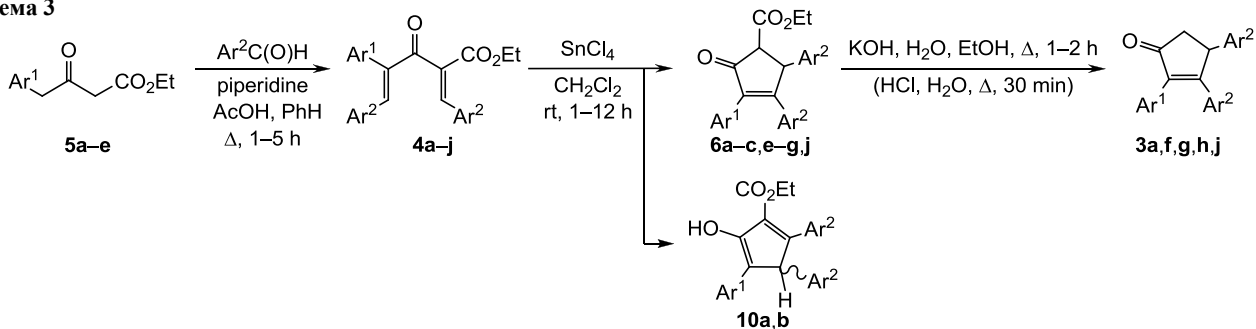
2-ен-1-онов,<sup>26,27</sup> однако в литературе отсутствуют данные о получении по реакции Назарова соединений **6** с гетероциклическими заместителями. Нами был синтезирован ряд ключевых дивинилкетонов **4a–j** конденсацией кетоэфиров **5a–e** с соответствующими альдегидами в присутствии пиперидина и уксусной кислоты с азеотропной отгонкой воды (схема 3). Синтез дивинилкетонов **4c,i** проводили при 40 °С, в других случаях – при комнатной температуре.

Дальнейшая циклизация соединений **4a–j** в условиях реакции Назарова приводит к циклопентенонам **6a–c,e–g,j** (табл. 1). Поскольку циклизация триарилдивинилкетонов **4** до сих пор была недостаточно изучена, то для оптимизации метода получения 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов, содержащих гетероциклические фрагменты (тиофен, бензотиофен, оксазол, тиазол), были испытаны различные кислотные катализаторы (кислоты Льюиса и Бренстеда:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), варьировались температура реакции и растворитель. Лучшие результаты были получены при проведении реакции в хлористом метиле в присутствии четыреххлористого олова при комнатной температуре. Целевые триарилциклопентеноны **3a,f,g,j** были получены в одну стадию (без выделения промежуточной кислоты) кипячением в водном этаноле в присутствии гидроксида калия или в концентрированной соляной кислоте.

Структуры полученных соединений были подтверждены ИК спектроскопией, спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрией, в том числе высокого разрешения. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6a–c,e–g,j** характерными сигналами являются два дублета циклопентенонового фрагмента при 3.49–3.65 и 4.74–5.13 м. д. В молекулах **6a–c,e–g,j** два хиральных центра и, таким образом, возможно образование двух диастереомеров, но нами был выделен только один из них. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  всех соединений только один набор сигналов групп CH. Абсолютная конфигурация этих соединений нами не была установлена, но, согласно литературным данным, более вероятным представляется образование *транс*-изомера.<sup>26</sup> Выходы конечного продукта и региоселективность реакции Назарова также сильно зависят от природы заместителей. Нами было найдено, что на циклизацию дивинилкетона **4** решающее влияние оказывают заместители в α-положениях ( $\text{Ar}^1$ ) к карбонильной группе.

На схеме 4 приведен предполагаемый механизм реакции, ключевой стадией которого является предкоординация кислотного катализатора (A) по кето-

Схема 3



**Таблица 1.** Строение и выходы продуктов циклизации дивинилкетонов **4a–j**

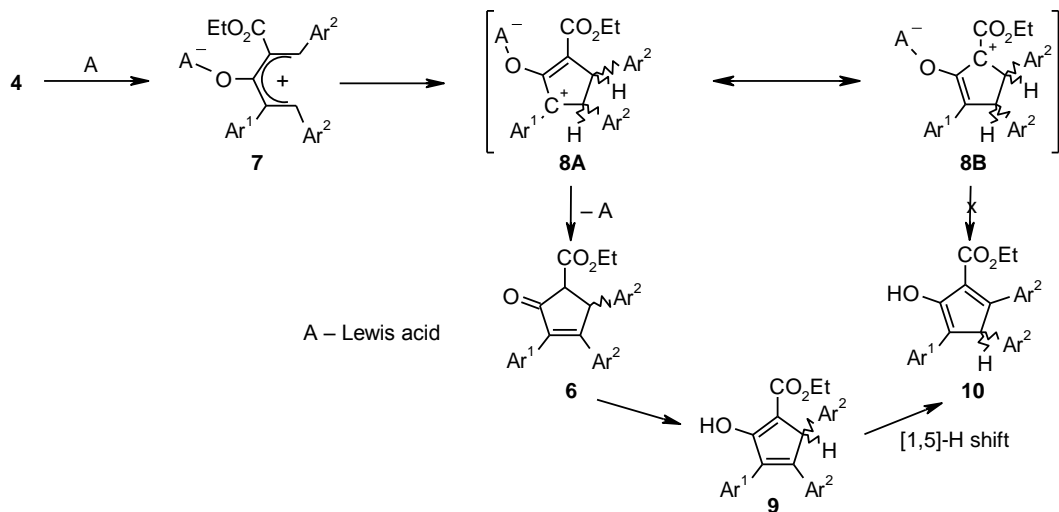
Дивинил-кетон	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Циклопентенон	Выход, %
<b>4a</b>		Ph	<b>6a/10b</b>	42/25
<b>4b</b>		Ph	<b>6b</b>	63
<b>4c</b>		Ph	<b>6c</b>	47
<b>4d</b>		Ph	–	–*
<b>4e</b>		Ph	<b>6e</b>	55
<b>4f</b>	Ph		<b>6f</b>	60
<b>4g</b>			<b>6g</b>	70
<b>4h</b>			<b>3h</b>	7%**
<b>4i</b>			<b>10a</b>	40
<b>4j</b>			<b>6j</b>	75

\* Образуется смесь трудноразделимых продуктов.

\*\* Образуется смесь продуктов, структура которых была охарактеризована после стадии декарбоксилирования.

группе дивинилкетона и 4π-электронная циклизация образующегося при этом катиона **7**, приводящая к соответствующему циклическому карбкатиону **8**. В данном катионе положительный заряд преимущественно локализован на атоме углерода при Ar<sup>1</sup> (резонансная структура **8A**), что обусловлено влиянием электроноакцепторной этоксикарбонильной группы.<sup>28</sup> Стабильность карбкатиона зависит также от природы ароматического заместителя (Ar<sup>1</sup>), причем электроноизбыточные системы влияют положительно. Депротонирование интермедиата **8A** (отщепление кислоты Люиса) приводит к целевому циклопентенону **6**.

Представленный механизм позволяет объяснить различную реакционную способность исходных дивинилкетонов в зависимости от природы ароматических заместителей. Когда заместитель Ar<sup>1</sup> проявляет электронодонорные (тиенил, бензотиенил и тиазол-5-ил) или слабоакцепторные (фенил) свойства, карбкатион **8** относительно стабилен, что обеспечивает региоселективное образование нормального продукта реакции Назарова с выходами 42–75%. Когда заместителем Ar<sup>1</sup> является электронодефицитная (оксазол-4-ил или тиазол-4-ил) группа, наблюдается более сложная картина: реакция либо замедляется, либо протекает неселективно, образуя множество побочных продуктов. Так, дивинилкетон **4c** вступает в реакцию Назарова с образованием нормального продукта **6c** с выходом 47% (кипячение реакционной смеси в течение 12 ч). В то же время циклизация дивинилкетона **4h** приводит к сложной смеси соединений, из которой продукт реакции Назарова **6h** выделить не удалось. Однако после щелочной обработки с выходом 7% (на две стадии) было выделено соединение **3h**. В случае соединения **4i** из образующейся сложной смеси с 40% выходом после колоночной хроматографии было выделено соединение, совпадающее по брутто-формуле с целевым продуктом (данные масс-спектра высокого разрешения). Спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и масс-спектрометрией высокого разрешения было установлено, что данному соединению соответствует структура циклопентадиена **10a** (рис. 1). Аналогичный продукт, но уже в качестве побочного (выходы кетона **6a** 42% и циклопентадиена **10b** 25%) был выделен при цикли-

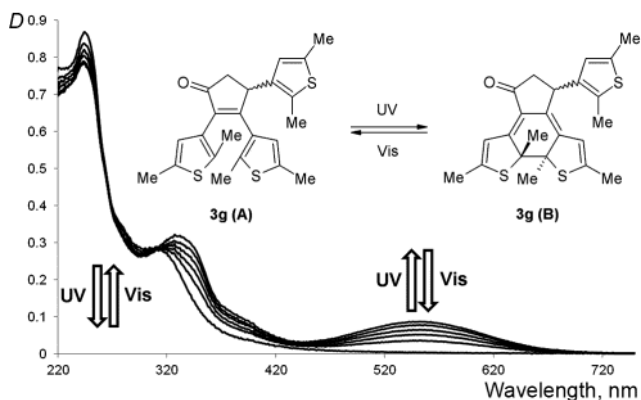
**Схема 4**

зации дивинилкетона **4a**. Строение соединения **10b** было доказано с помощью комплекса спектральных методов, включая двумерные эксперименты ЯМР – НМВС и NOESY. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **10a,b** содержатся характерные синглеты гидроксильных группы в слабом поле при 12.87–13.12 м. д. и сигналы протонов СН цикlopentadiена при 5.04–5.33 м. д. Дополнительным косвенным подтверждением в пользу таких структур (отсутствие двойной связи между арильными фрагментами) является инертность этих соединений к фотопереключению. Механизм образования соединений **10a,b** приведен на схеме 4. Ключевой стадией является енолизация продукта **6** в соединение **9** с последующей [1,5]-сигматропной перегруппировкой.<sup>29</sup> Образование соединений **10** путем отрыва протона от атома углерода при  $\text{Ar}^2$  маловероятно, поскольку, как было указано выше, карбокатион **8B** дестабилизирован присутствием этоксикарбонильной группы.

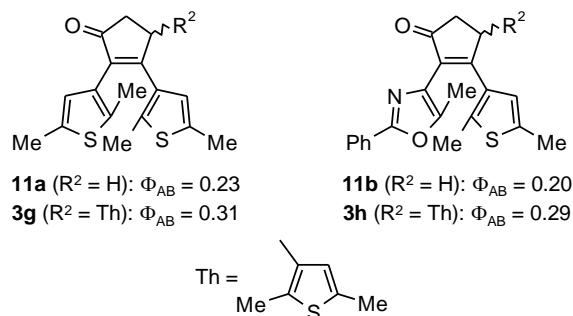
С целью исключения енолизации при изучении фотохромных свойств было проведено омыление и декарбоксилирование некоторых триарилциклопентенонов **6**, приводящее к фотохромам **3** (схема 3). Реакция протекает однореакторно без выделения соответствующей кислоты. В случае карбоксилатов **6a,f,g** целевые диарилэтены **3a,f,g** получены с умеренными выходами (45–60%) при кипячении в водно-щелочном растворе, а для соединения **6j** лучшие результаты достигнуты при кипячении в концентрированной соляной кислоте (70%).

Диарилэтены **3** с гетероциклическими заместителями при двойной связи цикlopentенона показали типичные фотохромные свойства. На рис. 1 представлен спектр поглощения диарилэтена **3g** до и после облучения УФ светом (313 нм). Спектр поглощения открытой формы **A** имеет максимум поглощения 310 нм, при облучении УФ светом появляется новая полоса поглощения при 552 нм, свидетельствующая об образовании фотоиндуцированной формы **B**, а изобестическая точка при 313 нм четко указывает на то, что процесс циклизации проходит без образования побочных продуктов.

Введение объемных 2,5-диметилтиофен-3-ильных заместителей в положение 4 цикlopentенонового мостика приводит к увеличению квантового выхода цикли-



**Рисунок 1.** Фотохромизм диарилэтена **3g** и изменение спектра поглощения раствора в ацетонитриле ( $c$   $2.5 \cdot 10^{-5}$  М) при последовательном облучении УФ светом (313 нм).



**Рисунок 2.** Влияние объемной группы в мостике на эффективность фотоциклизации.

зации (рис. 2). Для пары родственных цикlopентенов **11a**<sup>17</sup>/**3g** увеличение составляет с 0.23 до 0.31, для пары **11b**<sup>17</sup>/**3h** – с 0.20 до 0.29. Такой эффект от введения объемного заместителя в мостик обусловлен стабилизацией геометрии молекулы, поскольку вращение арильного фрагмента в положении 3 цикlopентенона затрудняется.

Таким образом, предложен новый метод синтеза фотохромных диарилэтенов цикlopентенонового ряда, позволяющий вводить в положение 4 цикlopентенонового цикла объемный арильный фрагмент и тем самым увеличивать квантовые выходы прямой фотореакции. Исследована реакция 4π-электронной циклизации три(гет)арилзамещенных дивинилкетонов в условиях реакции Назарова и синтезирован ряд ранее неизвестных производных 2,3,4-три(гет)арилциклопент-3-ен-5-онов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Specord M82 в таблетках КВг. Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама в режиме фотометрии в кварцевых кюветах (оптический путь 1 см). Растворитель (ацетонитрил) перед использованием абсолютирован с использованием стандартных методик и не дегазирован. В качестве источника УФ света использовано сочетание лампы VL-6.LM (313 нм, 6 Вт) фирмы Vilber Lourmat и дополнительного (для уменьшения интенсивности светового потока) светофильтра 313 нм. Интенсивность света, определенная с использованием 1,2-бис(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)перфторциклопентена<sup>30</sup> в качестве химического актинометра, –  $7.73 \cdot 10^{-10}$  эйнштейн·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Методика определения квантового выхода реакции циклизации описана ранее.<sup>17,31</sup> Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM300 (300 и 75 МГц соответственно) с использованием деутерированного растворителя ( $\text{CDCl}_3$ ). Химические сдвиги определены относительно остаточных сигналов растворителя (7.27 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.0 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ) как внутренних стандартов. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Kratos (70 эВ) с прямым вводом образца в ионный источник, масс-спектры высокого разрешения – на приборе Bruker maXis, ионизация электрораспылением. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены. В работе использованы коммерчески доступные реагенты и растворители зарубежного и отечественного производства. Контроль за ходом

реакций осуществлен методом ТСХ (Merck Silica gel 60 F254), проявление – УФ светом. Колоночная и флеш-хроматография проведены на силикагеле марки Merck (0.060–0.200) в градиенте растворителей петролейный эфир – этилацетат (от 10:1 до 5:1).

Кетозфиры **5a–c** описаны ранее,<sup>17,32</sup> кетозфиры **5d, e** синтезированы по литературной методике<sup>32</sup> из соответствующих гетарилуксусных кислот.

**Этил-3-оксо-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)бутаноат (5d)**. Выход 48%, желтое аморфное вещество. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 3.63 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.07 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.19 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 7.16 (1H, с, Н тиазол); 7.37–7.56 (3H, м, Н Ph); 7.88–8.02 (2H, м, Н Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 289 [M]<sup>+</sup> (15), 243 [M–EtOH]<sup>+</sup> (65), 201 (50), 175 (100). Найдено, *m/z*: 290.0840 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 290.0845.

**Этил-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксо-бутаноат (5e)**. Выход 61%, оранжевое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.29 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.54 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.02 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.21 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 7.36–7.46 (3H, м, Н Ph); 7.84–7.97 (2H, м, Н Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 303 [M]<sup>+</sup> (15), 215 (55), 188 (100). Найдено, *m/z*: 304.0992 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 304.1002.

**Получение дивинилкетониров 4a–j**. К раствору 2 ммоль кетозфира **5a–e** в 10 мл безв. бензола добавляют 4 ммоль соответствующего альдегида, 0.04 мл (0.4 ммоль) пиперидина, 0.11 мл (2 ммоль) уксусной кислоты и кипятят в колбе с насадкой Дина–Старка в течение 1–5 ч. После завершения реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь упаривают в вакууме и очищают колоночной хроматографией.

**Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (4a)**. Выход 0.54 г (65%), желтое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2956, 2919, 1719, 1658, 1621, 1448, 1253, 1197, 1033, 756, 693. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.31 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 1.89 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.30 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 6.37 (1H, с, Н тиофен); 7.07 (2H, д, *J* = 7.3, Н Ph); 7.17–7.26 (3H, м, Н Ph); 7.31–7.36 (3H, м, Н Ph); 7.43–7.50 (2H, м, Н Ph); 7.63 (1H, с, CH=); 7.88 (1H, с, CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.4; 14.2; 15.4; 61.6; 126.3; 128.5; 128.8; 129.5; 129.6; 130.3; 130.8; 132.2; 133.0; 133.4; 134.7; 135.4; 136.8; 141.7; 142.2; 144.5; 165.1; 196.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 416 [M]<sup>+</sup> (100), 370 (45). Найдено, *m/z*: 417.1506 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 417.1519.

**Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (4b)**. Выход 0.39 г (43%), желтое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3058, 2980, 2919, 1716, 1655, 1620, 1251, 1196, 755, 690. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.37 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 2.20 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.35 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 6.97 (2H, д, *J* = 7.6, Н Ar); 7.06–7.55 (11H, м, Н Ar); 7.80 (1H, д, *J* = 7.8, Н Ar); 7.89 (1H, с, CH=); 8.00 (1H, с, CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.3; 14.5; 61.8; 122.1; 122.4; 123.9; 124.1; 126.7; 128.6; 128.7; 129.0; 129.6; 130.2; 130.3; 130.5; 132.2; 133.5; 134.2; 138.6; 138.8; 139.3; 142.1; 147.1; 165.2; 195.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 452 [M]<sup>+</sup> (55), 406 (40), 249 (100). Найдено, *m/z*: 453.1515 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 453.1519.

**Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (4c)**. Выход 0.75 г (81 %), желтое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2978, 1719, 1254, 1199, 1046, 692. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 1.87 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.36 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 7.20–7.57 (13H, м, Н Ph); 7.82 (1H, с, CH=); 7.84 (1H, с, CH=); 7.92–8.03 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 10.5; 14.3; 61.7; 126.2; 127.5; 127.6; 128.0; 128.4; 129.0; 129.5; 130.0; 130.4; 130.8; 131.6; 132.1; 132.6; 133.0; 142.0; 145.5; 147.1; 160.3; 165.0; 170.4; 195.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 463 [M]<sup>+</sup> (20), 434 (25), 77 (100). Найдено, *m/z*: 464.1848 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, *m/z*: 464.1856.

**Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-3-оксо-5-фенил-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)пент-4-еноат (4d)**. Выход 0.47 г (50%), коричневое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3060, 2980, 1718, 1656, 1618, 1446, 1251, 1197, 759, 689. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.33 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 4.32 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 7.10–7.60 (14H, м, Н Ar); 7.77–7.92 (4H, м, Н Ar, 2CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.3; 61.6; 119.2; 126.6; 126.8; 128.3; 128.7; 128.9; 129.4; 129.7; 130.0; 130.4; 130.5; 130.8; 132.1; 133.6; 134.3; 142.2; 144.7; 149.8; 165.0; 167.7; 195.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 465 [M]<sup>+</sup> (10), 115 (100). Найдено, *m/z*: 466.1471 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 466.1471.

**Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (4e)**. Выход 0.51 г (53%), желтое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3060, 2979, 2922, 1720, 1661, 1618, 1448, 1367, 1252, 1197, 1042, 1002, 760, 689. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.34 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 1.98 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.34 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 7.12–7.50 (13H, м, Н Ph); 7.81 (1H, с, CH=); 7.92–8.00 (3H, м, Н Ph, CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.3; 15.7; 61.8; 123.6; 126.5; 128.4; 128.9; 129.0 (2C); 129.8; 130.1; 130.6 (2C); 130.7; 131.5; 133.1; 133.6; 134.0; 142.6; 146.9; 152.1; 164.8; 168.2; 195.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 479 [M]<sup>+</sup> (20), 173 (100). Найдено, *m/z*: 480.1644 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, *m/z*: 480.1628.

**Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-3-оксо-4-фенилпент-4-еноат (4f)**. Выход 0.28 г (31%), желтое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2979, 2919, 1714, 1656, 1610, 1245, 1223, 701. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.31 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 2.12 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.48 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.26 (2H, к, *J* = 7.1, CH<sub>2</sub>); 5.62 (1H, с, Н тиофен); 6.71 (1H, с, Н тиофен); 7.10–7.19 (2H, м, Н Ph); 7.34–7.43 (3H, м, Н Ph); 7.63 (1H, с, CH=); 7.73 (1H, с, CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.5; 14.3; 15.1; 15.2; 61.3; 125.3; 125.4; 128.0; 128.4; 128.5; 128.7; 129.5; 130.0; 131.1; 132.7; 133.3; 135.1; 135.6; 136.0; 136.5; 137.7; 143.5; 165.9; 197.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 450 [M]<sup>+</sup> (25), 237 (100). Найдено, *m/z*: 451.1383 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 451.1396.

**Этил-(2Z,4E)-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-3-оксопент-4-еноат (4g)**. Выход 0.34 г (35%), желтое масло. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2918, 1714, 1654, 1608, 1444, 1245, 1224, 1154. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.29 (3H, т, *J* = 7.1, CH<sub>3</sub>); 2.02 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.23 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.30 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.51

(3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.26 (2H, к,  $J = 7.1$ , CH<sub>2</sub>); 5.88 (1H, с, H тиофен); 6.39 (1H, с, H тиофен); 6.67 (1H, с, H тиофен); 7.61 (1H, с, CH=); 7.77 (1H, с, CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.4; 13.5; 14.0; 14.3; 15.1; 15.2; 15.4; 61.3; 124.7; 125.3; 126.8; 128.8; 131.2; 131.6; 132.6; 133.0 (2C); 135.0; 136.2; 136.3 (2C); 136.6; 143.3; 165.9; 184.3; 196.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 484 [M]<sup>+</sup> (15), 245 (100). Найдено,  $m/z$ : 485.1272 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 485.1273.

**Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-оксо)пент-4-еноат (4h).** Выход 0.60 г (57%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2919, 1713, 1604, 1247, 1225, 700. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 2.13 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.22 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.40 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.48 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.29 (2H, к,  $J = 7.1$ , CH<sub>2</sub>); 6.30 (1H, с, H тиофен); 6.81 (1H, с, H тиофен); 7.35–7.50 (3H, м, H Ph); 7.76 (2H, с, 2CH=); 7.94–8.12 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 10.8; 13.5; 13.6; 14.1; 15.1; 15.2; 61.3; 125.0; 125.5; 126.2; 127.4; 127.9; 128.2; 128.7; 129.1; 130.2; 130.7; 131.1; 132.5; 133.4; 136.1; 137.7; 143.6; 144.3; 147.6; 160.0; 165.8; 196.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 531 [M]<sup>+</sup> (10), 354 (100). Найдено,  $m/z$ : 532.1603 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 532.1611.

**Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-3-оксо-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)пент-4-еноат (4i).** Выход 0.48 г (45%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2919, 1711, 1606, 1246, 1224. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.30 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 2.18 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.34 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.43 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.47 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.27 (2H, к,  $J = 7.1$ , CH<sub>2</sub>); 5.96 (1H, с, H тиофен); 6.87 (1H, с, H тиофен); 7.22 (1H, с, H тиазол); 7.35–7.50 (3H, м, H Ph); 7.72 (1H, с, CH=); 7.78 (1H, с, CH=); 7.85–7.95 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.5; 13.7; 14.3; 15.1; 15.3; 61.3; 119.3; 125.0; 125.4; 125.5; 126.7; 128.5; 128.9; 130.0; 131.2; 132.5; 133.4; 133.8; 135.6; 136.5; 136.6; 143.8; 144.4; 150.5; 165.8; 167.2; 196.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 533 [M]<sup>+</sup> (30), 324 (100). Найдено,  $m/z$ : 534.1220 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 534.1226.

**Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксо)пент-4-еноат (4j).** Выход 0.67 г (61%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2918, 1714, 1655, 1604, 1245, 1224. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 2.14 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.21 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.29 (2H, к,  $J = 7.1$ , CH<sub>2</sub>); 6.07 (1H, с, H тиофен); 6.62 (1H, с, H тиофен); 7.40–7.48 (3H, м, H Ph); 7.78 (1H, с, CH=); 7.83 (1H, с, CH=); 7.92–8.01 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 13.6 (2C); 14.3; 15.2 (2C); 15.6; 61.5; 124.1; 124.3; 125.0; 126.3; 126.5; 127.3; 128.9; 130.0; 131.0; 132.3; 133.7; 135.0; 136.8; 136.9; 138.9; 144.0; 145.2; 152.4; 165.6; 167.9; 196.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 547 [M]<sup>+</sup> (40), 121 (100). Найдено,  $m/z$ : 548.1382 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 548.1382.

**Получение соединений ба–с,е–g, 10а,в (реакция Назарова).** К раствору 0.5 ммоль дивинилкетона 4а–j в 4 мл безв. дихлорметана добавляют 0.12 мл (1.0 ммоль) SnCl<sub>4</sub>. В случае дивинилкетонов 4с,i реакционную смесь

кипятят, во всех остальных случаях перемешивают при комнатной температуре. После завершения реакции (1–12 ч) реакционную смесь выливают в 75 мл ледяной воды, экстрагируют дихлорметаном (2 × 30 мл), объединенные органические фазы промывают 5% (масс.) раствором NaHCO<sub>3</sub> (2 × 75 мл), водой, высушивают над безв. MgSO<sub>4</sub> и упаривают в вакууме. Остаток очищают колоночной хроматографией. В случае дивинилкетона 4h после упаривания остаток используют без очистки в реакции омыления–декарбоксилирования.

**Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (6а).** Выход 87 мг (42%), желтые кристаллы, т. пл. 146–146.5 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2978, 2917, 1727, 1708, 1164, 699. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.33 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 1.98 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.42 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.59 (1H, д,  $J = 2.7$ , CH); 4.27 (1H, к,  $J = 7.1$ ) и 4.30 (1H, к,  $J = 7.1$ , CH<sub>2</sub>); 5.06 (1H, д,  $J = 2.7$ , CH); 6.54 (1H, с, H тиофен); 7.16–7.30 (10H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.1; 14.3; 15.3; 50.7; 61.9; 62.3; 126.5; 127.1; 127.3; 127.7; 128.4; 128.9; 129.5; 131.0; 133.0; 134.4; 135.3; 136.6; 141.0; 168.4; 169.6; 199.7. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 416 [M]<sup>+</sup> (90), 343 (100). Найдено,  $m/z$ : 417.1531 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 417.1519.

**Этил-3-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (6б).** Выход 142 мг (63%), коричневое аморфное вещество. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2922, 1703, 1170, 1153, 762, 698. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.22–1.40 (3H, м, CH<sub>3</sub>); 2.53 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.59–3.76 (1H, м, CH); 4.21–4.40 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 5.13–5.29 (1H, м, CH); 7.00–7.54 (14H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.6; 15.3; 51.0; 51.2; 62.1; 121.9; 122.2; 123.8; 124.5; 127.6; 128.4; 128.6; 129.0; 129.6; 130.4; 133.9; 134.4; 138.2; 138.8; 139.5; 140.8; 141.0; 168.5; 171.6; 199.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 452 [M]<sup>+</sup> (100), 343 (100). Найдено,  $m/z$ : 453.1519 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено,  $m/z$ : 453.1519.

**Этил-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (6с).** Выход 109 мг (47%), белый порошок, т. пл. 166–169 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2963, 2925, 1735, 1708, 1261, 1096, 1024, 802, 696. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.33 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 2.09 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.64 (1H, д,  $J = 3.1$ , CH); 4.24–4.35 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 5.13 (1H, д,  $J = 3.1$ , CH); 7.14–7.30 (8H, м, H Ph); 7.37–7.45 (5H, м, H Ph); 7.94–8.03 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 11.2; 14.2; 51.1; 61.6; 62.4; 124.7; 127.3; 127.5; 128.1; 128.4; 128.7; 128.8; 129.1; 130.1; 130.7; 131.5; 133.1; 133.8; 140.4; 147.9; 168.4; 170.4; 172.4; 198.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 463 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено,  $m/z$ : 464.1870 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено,  $m/z$ : 464.1856.

**Этил-3-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (6е).** Выход 132 мг (55%), желтые кристаллы, т. пл. 118–120 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3058, 2982, 2918, 1704, 1460, 1243, 1177, 1006, 762, 700. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (3H, т,  $J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>); 2.03 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.65 (1H, д,  $J = 2.3$ , CH); 4.23–4.27 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 5.09 (1H, д,  $J = 2.3$ , CH); 7.14–7.34 (10H, м, H Ph); 7.39–7.46 (3H, м, H Ph); 7.89–7.98 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.3; 16.6; 51.3; 62.2 (2C); 120.7; 126.5; 127.6; 127.7; 128.6;

128.8; 129.0; 129.3; 130.1; 130.5; 130.9; 133.6; 134.0; 140.4; 152.6; 168.0; 168.2; 172.1; 198.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 479  $[M]^+$  (100). Найдено,  $m/z$ : 480.1616  $[M+H]^+$ .  $C_{30}H_{26}NO_3S$ . Вычислено,  $m/z$ : 480.1628.

**Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-оксо-4-фенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (6f)**. Выход 135 мг (60%), коричневый порошок, т. пл. 135–137 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2918, 1726, 1698, 1618, 1443, 1163, 1123, 1023, 697. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.32 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $CH_3$ ); 1.70 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.30 (6H, с,  $CH_3$ ); 2.32 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.59 (1H, д,  $J = 2.3$ , CH); 4.21–4.32 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.74 (1H, д,  $J = 2.3$ , CH); 6.24 (1H, с, H тиофен); 6.32 (1H, с, H тиофен); 7.24–7.35 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.9; 14.3; 15.2 (2C); 15.3; 45.6; 61.0; 61.9; 123.7; 124.7; 128.0; 128.3; 128.4; 129.0; 129.1; 131.7; 132.0; 132.9; 135.0; 136.4; 136.7; 136.9; 137.6; 168.4; 168.7; 199.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 450  $[M]^+$  (100). Найдено,  $m/z$ : 451.1407  $[M+H]^+$ .  $C_{26}H_{27}O_3S_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 451.1396.

**Этил-2,3,4-трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-оксоциклопент-3-ен-1-карбоксилат (6g)**. Выход 169 мг (70%), светло-коричневый порошок, т. пл. 123–125 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2917, 1735, 1704, 1441, 1248, 1220, 1143, 1021. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $CH_3$ ); 1.79 (3H, с,  $CH_3$ ); 1.94 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.30 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.31 (6H, с,  $CH_3$ ); 2.36 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.49 (1H, д,  $J = 2.8$ , CH); 4.20–4.30 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.75 (1H, д,  $J = 2.8$ , CH); 6.19 (1H, с, H тиофен); 6.29 (1H, с, H тиофен); 6.45 (1H, с, H тиофен). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.9; 14.2; 14.3; 15.1; 15.2 (2C); 15.3; 45.5; 60.8; 61.8; 123.7; 124.5; 126.5; 128.2; 132.5; 132.6; 134.5; 135.4; 135.9; 136.0; 136.5; 136.7; 137.7; 167.8; 168.7; 199.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 484  $[M]^+$  (100). Найдено,  $m/z$ : 485.1271  $[M+H]^+$ .  $C_{26}H_{29}O_3S_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 485.1273.

**Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-5-оксопент-3-ен-1-карбоксилат (6j)**. Выход 205 мг (75%), желтые кристаллы, т. пл. 160–163 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2960, 2917, 1726, 1704, 1612, 1435, 1156, 1018, 762, 691. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.32 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $CH_3$ ); 1.89 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.04 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.33 (9H, с,  $CH_3$ ); 3.58 (1H, д,  $J = 2.6$ , CH); 4.22–4.34 (2H, м,  $CH_2$ ); 4.83 (1H, д,  $J = 2.6$ , CH); 6.21 (1H, с, H тиофен); 6.31 (1H, с, H тиофен); 7.37–7.48 (3H, м, H Ph); 7.87–7.96 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.0; 14.3; 14.7; 15.2; 15.3; 16.8; 45.8; 60.6; 62.1; 121.2; 123.5; 124.4; 126.5; 128.4; 129.0; 130.2; 132.1; 133.0; 133.6; 134.7; 137.1; 137.4; 138.2; 152.9; 167.9; 168.3; 169.4; 198.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 547  $[M]^+$  (10), 308 (100). Найдено,  $m/z$ : 548.1374  $[M+H]^+$ .  $C_{30}H_{30}NO_3S_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 548.1382.

**Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-гидрокси-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)циклопента-1,4-диен-1-карбоксилат (10a)**. Выход 107 мг (40%), желтые кристаллы, т. пл. 171–172 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2917, 2856, 1642, 1611, 1373, 1337, 1233, 830, 688. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, т,  $J = 6.8$ ,  $CH_3$ ); 2.29 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.49 (6H, с,  $CH_3$ ); 2.52 (3H, с,  $CH_3$ ); 4.11–4.30 (2H, м,  $CH_2$ ); 5.33 (1H, с, CH); 6.29 (1H, с, H тиофен); 7.30–7.45 (4H, м, H Ar); 7.65 (1H, с, H Ar); 7.75–7.88 (2H, м, H Ar); 13.12 (1H, с, OH). Спектр

ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.9; 14.1; 14.2; 15.2; 15.3; 34.7; 61.0; 99.7; 121.2; 123.2; 125.0; 126.4; 128.8; 129.2; 129.9; 130.0; 132.8; 133.7; 133.8; 135.7; 136.0; 139.3; 139.6; 146.0; 165.8; 166.4; 172.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 533  $[M]^+$  (40), 460 (100). Найдено,  $m/z$ : 534.1219  $[M+H]^+$ .  $C_{29}H_{28}NO_3S_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 534.1226.

**Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-гидрокси-2,3-дифенилциклопента-1,4-диен-1-карбоксилат (10b)**. Выход 52 мг (25%), белый порошок, т. пл. 165–166 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2971, 2912, 1638, 1584, 1406, 1276, 1264, 1036, 841, 694. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.35 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $CH_3$ ); 1.75 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.37 (3H, с,  $CH_3$ ); 4.28 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $CH_2$ ); 5.04 (1H, с, CH); 7.16–7.21 (1H, м, H Ar); 7.24–7.30 (3H, м, H Ar); 7.32–7.38 (2H, м, H Ar); 7.40 (2H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 7.46–7.51 (3H, м, H Ar); 12.87 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.9; 14.3; 16.1; 40.9; 61.0; 101.9; 126.3; 127.7; 127.8; 128.2; 128.6; 128.7; 128.9; 129.0; 130.5 (2C); 132.4; 136.5; 137.7; 144.4; 170.0; 172.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 416  $[M]^+$  (100). Найдено,  $m/z$ : 417.1534  $[M+H]^+$ .  $C_{26}H_{25}O_3S$ . Вычислено,  $m/z$ : 417.1519.

**Получение соединений 3a,f,g** (общая методика омыления–декарбоксилирования соединений **6a,f,g**). Растворяют 0.2 ммоль триарилциклопентенона **6a,f,g** в 1 мл этанола, добавляют раствор 56 мг (1.0 ммоль) KOH в 1 мл воды и кипятят. После завершения реакции (1–2 ч) реакционную смесь охлаждают, выливают в 75 мл воды, экстрагируют этилацетатом (3 × 40 мл). Объединенные органические фазы промывают водой, сушат над безв.  $MgSO_4$  и очищают колоночной хроматографией.

**2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3,4-дифенилциклопент-2-ен-1-он (3a)**. Выход 31 мг (45%), серый порошок, т. пл. 160–161 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3024, 2921, 1699, 1445, 1218, 758, 699. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.94 (3H, с,  $CH_3$ ), 2.43 (3H, с,  $CH_3$ ), 2.58 (1H, д,  $J = 1.9$ ,  $J = 18.9$ ) и 3.22 (1H, д,  $J = 7.3$ ,  $J = 18.9$ ,  $CH_2$ ), 4.64 (1H, д,  $J = 1.9$ ,  $J = 7.3$ , CH), 6.56 (1H, с, H тиофен), 7.09–7.36 (10H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.2; 15.4; 44.1; 45.9; 126.6; 127.0; 127.4; 128.4; 128.5; 129.1; 129.5; 132.3; 133.0; 135.2; 136.4; 140.1; 157.0; 165.0; 205.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 344  $[M]^+$  (100). Найдено,  $m/z$ : 345.1318  $[M+H]^+$ .  $C_{23}H_{21}OS$ . Вычислено,  $m/z$ : 345.1308.

**3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (3f)**. Выход 42 мг (55%), серый порошок, т. пл. 151–163 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2915, 1695, 1442, 1299, 1144, 849, 702. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.63 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.25 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.33 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.34 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.60 (1H, д,  $J = 2.1$ ,  $J = 18.8$ ) и 3.10 (1H, д,  $J = 7.3$ ,  $J = 18.8$ ,  $CH_2$ ); 4.30 (1H, д,  $J = 2.1$ ,  $J = 7.3$ , CH); 6.26 (1H, с, H тиофен); 6.29 (1H, с, H тиофен), 7.24–7.31 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.8; 14.0; 15.1; 15.2; 41.5; 44.2; 123.7; 124.7; 127.7; 128.2; 128.9; 131.7; 132.1; 132.5; 135.4; 136.3; 136.4; 136.6; 139.5; 168.4; 206.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 378  $[M]^+$  (100). Найдено,  $m/z$ : 379.1180  $[M+H]^+$ .  $C_{23}H_{23}OS_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 379.1184.

**2,3,4-Трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (3g)**. Выход 50 мг (60%), светло-коричневый порошок, т. пл. 145–146 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2917, 2855, 1702, 1440, 1283, 1143, 823. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.75 (3H, с,  $CH_3$ ); 1.91 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.30 (3H, с,

CH<sub>3</sub>); 2.32 (6H, с, CH<sub>3</sub>); 2.39 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.45–2.56 (1H, м) и 3.00–3.13 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 4.30–4.37 (1H, м, CH); 6.24 (1H, с, Н тиофен); 6.26 (1H, с, Н тиофен); 6.50 (1H, с, Н тиофен). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 12.9; 14.2; 14.3; 15.2; 15.3 (2C); 41.6; 44.0; 123.7; 124.4; 126.5 (2C); 128.6; 131.4; 133.1; 135.4; 135.8; 136.3; 136.4; 136.8; 137.0; 168.1; 207.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 412 [M]<sup>+</sup> (10), 287 (100). Найдено, *m/z*: 413.1059 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>OS<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 413.1062.

**3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (3h).** К раствору 0.5 ммоль дивинилкетона **4h** в 4 мл безв. дихлорметана добавляют 0.12 мл (1.0 ммоль) SnCl<sub>4</sub>. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до полного исчезновения исходного кетона (в течение 1 ч). После завершения реакции реакционную смесь выливают в 75 мл ледяной воды, экстрагируют дихлорметаном (2 × 30 мл), объединенные органические фазы промывают 5% раствором NaHCO<sub>3</sub> (2 × 75 мл), водой, высушивают над безв. MgSO<sub>4</sub> и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 5 мл этанола, добавляют раствор 140 мг (2.5 ммоль) КОН в 3 мл воды и кипятят в течение 1 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждают, выливают в 75 мл воды, экстрагируют этилацетатом (3 × 40 мл), объединенные органические фазы промывают водой, сушат над безв. MgSO<sub>4</sub> и очищают колоночной хроматографией. Выход 7% (из расчета на исходный дивинилкетон), белый порошок, т. пл. 167–168 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.92 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.03 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.30 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.32 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.50–2.66 (1H, м) и 3.03–3.20 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 4.33–4.50 (1H, м, CH); 6.32 (2H, с, Н тиофен); 7.39–7.46 (3H, м, Н Ph); 7.95–8.01 (2H, м, Н Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 459 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, *m/z*: 460.1400 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 460.1399.

**3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)циклопент-2-ен-1-он (3j).** Суспендируют 109 мг (0.2 ммоль) соединения **6j** в 2 мл конц. HCl и кипятят в течение 30 мин. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды, экстрагируют этилацетатом (3 × 20 мл), объединенные органические фазы промывают водой, сушат над безв. MgSO<sub>4</sub> и очищают флеш-хроматографией (элюент петролейный эфир – этилацетат, 3:1). Выход 67 мг (70%), оранжевый порошок, т. пл. 130–134 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2917, 2857, 1703, 1602, 1436, 763, 690. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.82 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.99 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.33 (6H, с, CH<sub>3</sub>); 2.60 (1H, д, *J* = 19.0) и 3.13 (1H, д, д, *J* = 7.2, *J* = 19.0, CH<sub>2</sub>); 4.40 (1H, д, *J* = 7.2, CH); 6.27 (2H, с, Н тиофен); 7.34–7.49 (3H, м, Н Ph); 7.85–8.02 (2H, м, Н Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 12.9; 14.6; 15.2; 15.3; 16.8; 41.9; 43.8; 121.6; 123.5; 124.3; 126.4; 128.8; 128.9; 129.9; 131.8; 132.2; 132.8; 133.7; 136.3; 136.7; 137.2; 152.3; 167.7; 169.4; 205.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 475 [M]<sup>+</sup> (30). Найдено, *m/z*: 476.1157 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>NOS<sub>3</sub>. Вычислено, *m/z*: 476.1171.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации (грант 14-03-31871).

## Список литературы

- Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- Tsujioka, T.; Onishi, I.; Natsume, D. *Appl. Opt.* **2010**, *49*, 3894.
- Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*, 687. [Изв. АН, Сер. хим. **2008**, 673.]
- Orgiu, E.; Samori, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1827.
- Szymański, W.; Beierle, J. M.; Kistemaker, H. A. V.; Velema, W. A.; Feringa, B. L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6114.
- Zhang, J.; Wang, J.; Tian, H. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 169.
- Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 511. [Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки **2013**, *82*, 511.]
- Lonshakov, D. V.; Shirinian, V. Z.; Zavarzin, I. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Dyes Pigm.* **2014**, *109*, 105.
- Lonshakov, D. V.; Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Nabatov, B. V.; Krayushkin, M. M. *Dyes Pigm.* **2013**, *97*, 311.
- Shepelenko, E. N.; Makarova, N. I.; Karamov, O. G.; Dubonosov, A. D.; Podshibakin, V. A.; Metelitsa, A. V.; Bren', V. A.; Minkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 932. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1013.]
- Makarova, N. I.; Shepelenko, E. N.; Karamov, O. G.; Metelitsa, A. V.; Bren', V. A.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 109. [Изв. АН, Сер. хим. **2014**, 109.]
- Nakamura, S.; Uchida, K.; Hatakeyama, M. *Molecules* **2013**, *18*, 5091.
- Morinaka, K.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3890.
- Fukumoto, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565.
- Ogawa, H.; Takagi, K.; Ubukata, T.; Okamoto, A.; Yonezawa, N.; Delbaere, S.; Yokoyama, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11838.
- Pu, S.; Zheng, C.; Sun, Q.; Liu, G.; Fan, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8036.
- Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M.; Lubuzh, E. D.; Nabatov, B. V. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3440.
- Gössl, R.; Kobin, B.; Grubert, L.; Patzel, M.; Hecht, S. *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 14282.
- Li, W.; Jiao, C.; Li, X.; Xie, Y.; Nakatani, K.; Tian, H.; Zhu, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4603.
- Shirinian, V. Z.; Shimkin, A. A.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *233*, 1.
- Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Kachala, V. V.; Zavarzin, I. V.; Shimkin, A. A.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8112.
- Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Shimkin, A. A.; Krayushkin, M. M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 1717.
- Lonshakov, D. V.; Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Mendeleev Commun.* **2013**, *23*, 268.
- Habermas, K. L.; Denmark, S. E.; Jones, T. D. In *Organic Reactions*, Paquette, L. A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1994, vol. 45, p. 1.
- Frontier, A. J.; Collison, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577.
- Aggarwal, V. K.; Belfield, A. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5075.
- Kawatsura, M.; Kajita, K.; Hayase, S.; Itoh, T. *Synlett* **2010**, 1243.
- He, W.; Sun, X. F.; Frontier, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14278.
- Михайлов, И. Е.; Душенко, Г. А.; Минкин, В. И. *Молекулярные перегруппировки циклополиенов*; Наука, 2008, гл. III.2, с. 16 и гл. III.4, с. 19.
- Uchida, K.; Tsuchida, E.; Aoi, Y.; Nakamura, S.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 63.
- Nakashima, H.; Irie, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 683.
- Shimkin, A. A.; Shirinian, V. Z.; Mailian, A. K.; Lonshakov, A. G.; Gorokhov, V. V.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 139. [Изв. АН, Сер. хим. **2011**, 134.]