

*Посвящается памяти выдающегося химика-гетероциклиста
и непревзойденного редактора Алексея Николаевича Коста*

В. И. Смирнов, А. В. Афанасьев, Л. И. Беленький^{а*}

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ
ДИХЛОРАНГИДРИДА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ
В РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ–КРАФТСА С ТИОФЕНАМИ**

Изучены реакции тиофена, 2-метил- и 2-бромтиофена с сукцинилдихлоридом в присутствии $AlCl_3$, $TiCl_4$ и $SnCl_4$. Показано влияние условий ацилирования, относительного количества и природы кислоты Льюиса на соотношение и выходы образующихся 1,4-ди(2-тиенил)-1,4-дионон и 4-оксо-4-(2-тиенил)масляных кислот. Обнаружено образование в условиях реакции 4,4-ди(2-тиенил)бут-3-еновых кислот, которые во многих случаях являются основными продуктами, а также 4,4-ди-(2-тиенил)бутиролактонов.

Ключевые слова: 4,4-ди(2-тиенил)бут-3-еновые кислоты, 4,4-ди(2-тиенил)бутиролактоны, 4-оксо-4-(2-тиенил)масляные кислоты, сукцинилдихлорид, 1,4-(2-тиенил)бутан-1,4-дионон, тиофены, ацилирование.

1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дионон являются удобными исходными соединениями для получения 2,5-ди(2-тиенил)пирролов, -фуранов и -тиофенов, которые, в свою очередь, могут служить предшественниками полимеров и мономеров, проявляющих электрическую проводимость и специфические фотохимические свойства [1]. Известные синтезы 1,4-дигетарилбутан-1,4-дионон весьма разнообразны. Остановимся на наиболее часто используемых из них. Метод Штеттера основан на михаэлевском присоединении альдегидов по активированной двойной связи енонов в присутствии цианида или соли тиазолия [2, 3]. Перспективным, в частности для получения несимметричных 1,4-дикетонон, хотя и несколько трудоемким, является предложенный Кулинковичем и сотр. метод, основанный на реакции метил- и α -бромметилкетонон [4]. Относительно просты, но дают невысокие выходы синтезы, использующие реакции диэфиров или N,N,N',N' -тетразамещенных диамидон янтарной кислоты с гетариллитием [5] либо взаимодействие ацетиленида натрия с гетаренкарбальдегидами с последующим превращением полученного 1,4-дигетарилбут-2-ин-1,4-диола в соответствующий 1,4-дикетон под действием спиртового раствора щелочи [6].

Более подробно рассмотрим имеющиеся данные о взаимодействии тиофена **1a**, 2-метилтиофена **1b** и 2-бромтиофена **1c** с сукцинилдихлоридом (SDC) по реакции Фриделя–Крафтса как методе синтеза ди(2-тиенил)-1,4-дионон **2a** и его замещенных – бис(5-метил-2-тиенил)-

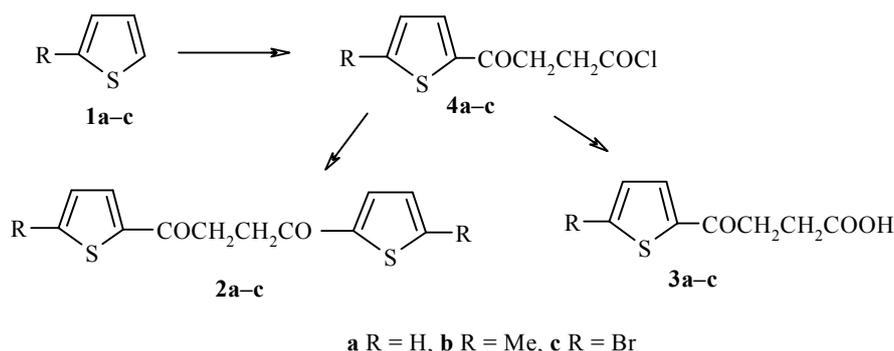
1,4-дионон **2b** и бис(5-бром-2-тиенил)-1,4-дионон **2c** соответственно.

Этот, казалось бы, простой и самоочевидный подход наталкивается однако на ряд осложнений. Прежде всего, реакция тиофена с дихлор-ангидридом янтарной кислоты в стандартных для соединений ряда тиофена условиях, т. е. в присутствии тетрахлорида олова приводит после обычной обработки к продукту моноацилирования – 4-оксо-4-(2-тиенил)-масляной кислоте (**3a**) [7]. Не обсуждая подробно причины этого явления, отметим лишь, что оно явно обусловлено взаимодействием двух близко расположенных групп COCl, активированных комплексообразованием со SnCl₄. Действительно, в случае глутароилдихлорида основным продуктом является 5-оксо-5-(2-тиенил)пентановая кислота и лишь с выходом 5% удаётся выделить продукт бисацилирования – 1,5-ди(2-тиенил)пентан-1,5-дион [8], а реакция дихлорангидрида адипиновой кислоты в присутствии SnCl₄ уже протекает гладко и приводит к 1,6-ди(2-тиенил)гексан-1,6-диону с выходом выше 80% [9, 10].

В 1991 г. Мерц и Эллингер сообщили об успешном ацилировании тиофена хлорангидридом янтарной кислоты [11] в сухом хлористом метиле или 1,2-дихлорэтано при комнатной температуре с использованием около 2 моль AlCl₃ на 1 моль хлорангидрида (т. е. по 1 моль на каждую из групп COCl). Выход неочищенного дикетона **2a** достигал 55–60%. Тогда же в патенте [12] для сходных условий был указан выход этого продукта 45%. В случае 2-метилтиофена в тех же условиях или при кипячении в хлористом метиле соответствующий дикетон **2b** был получен с выходом только 30% [13]. При использовании для 2-бромтиофена избытка AlCl₃ (~3 моль на 1 моль хлорангидрида) выход дикетона **2c** составил 61% [14].

Согласно приведённым выше данным, образующиеся в виде *πν*-комплексов с кислотой Льюиса на первой стадии ацилирования хлорангидриды 4-оксо-4-тиенилмасляных кислот **4a–c** (на схеме комплексы для простоты не показаны) менее активны как электрофилы, чем исходный комплекс с сукцинилдихлоридом. Отсюда ясно, почему при ацилировании тиофена и его замещённых с использованием слабой кислоты Льюиса после гидролиза реакционной смеси получают, в основном, кетокислоты **3**, а с сильной кислотой – дикетоны **2** (схема 1).

Схема 1

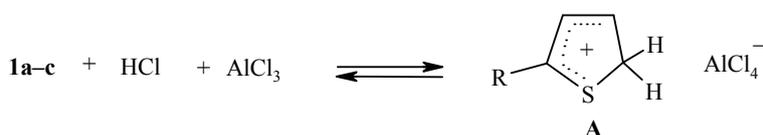


Вместе с тем остаются непонятными причины скромных суммарных выходов продуктов **2** и **3**, получаемых в присутствии AlCl₃, а также неожиданно более низкого выхода дикетона **2b**, образующегося из 2-метилтиофена, казалось бы, активированного по сравнению с тиофеном и 2-бромтиофеном. Приходится предположить, что в ходе реакции, помимо

дикетонов **2** и кетокислот **3** возникают какие-то иные продукты, которые ранее просто не удавалось обнаружить или выделить. В настоящей статье с целью оптимизации синтеза дикетонов **2** проведено подробное изучение состава продуктов, образующихся при ацилировании тиофенов **1a–c** сукцинилдихлоридом в присутствии различных количеств AlCl_3 , а также SnCl_4 и TiCl_4 . Полученные результаты представлены в табл. 1.

На наш взгляд, одной из причин низких выходов продуктов ацилирования является образование σ -комплекса типа **A** (схема 2). Как отмечалось в работах [15, 16], при ацилировании 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 эквимольное продукту ацилирования количество σ -комплекса типа **A**. При стандартной обработке реакционной смеси указанный комплекс превращается в исходный тиофен.

Схема 2



Учитывая, что одна полученная молекула дикетона **2** способна связать в виде π -комплекса 2 молекулы AlCl_3 , а образующийся при ацилировании хлороводород (2 молекулы) может связать в виде σ -комплекса **A** ещё 2 молекулы AlCl_3 и 2 молекулы тиофена **1**, выход целевого продукта **2** при соотношении **1** : AlCl_3 : сукцинилдихлорид = 2 : 2 : 1 не должен превышать 50%. То, что выход дикетона **2** в ряде случаев несколько выше, можно отнести за счёт обратимости протонирования (хотя равновесие сдвинуто вправо) и наличия некоторого избытка исходного тиофенового соединения сверх 2 моль на 1 моль дихлорангидрида. Более низкие выходы в случае 2-метилтиофена можно объяснить большей стабильностью соответствующего σ -комплекса **A** за счёт эффекта метильной группы. Вместе с тем тот факт, что выходы дикетона **2b** всегда ниже 50%, свидетельствует в пользу протекания неких иных реакций помимо изображённых на схеме 1.

Проведённый нами анализ спектров ЯМР ^1H смесей продуктов, образующихся в системе тиофеновое соединение–сукцинилдихлорид– AlCl_3 , позволил обнаружить не известное ранее направление превращений в указанной системе и выделить его продукты – 4,4-ди(2-тиенил)бут-3-еновые кислоты **5a–c**, а также лактоны **6a–c** (табл. 1). Кислоты **5a–c** достаточно легко выделяются подкислением щелочного экстракта смеси продуктов реакции тиофена **1a–c** с сукцинилдихлоридом. Очистка же лактонов **6a–c** от примеси кислот **5a–c** вызвала значительные затруднения и была осуществлена лишь в случае лактона **6b**. При этом в самом благоприятном

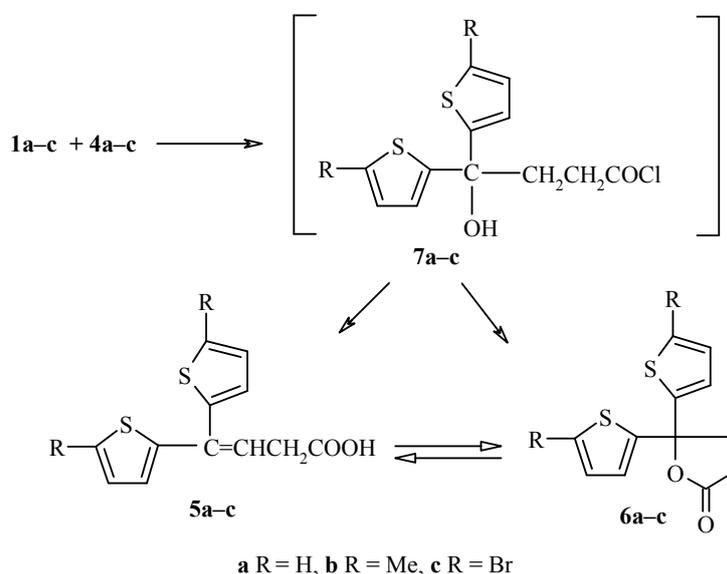
Таблица 1

Реакции 2-R-тиофенов 1a–c с дихлорангидридом янтарной кислоты (SDC) в разных условиях

Опыт	Исходный 2-R-тиофен	Условия реакции				Молярное соотношение $MX_n : SDC$	Продукты			Суммарный выход продуктов 2, 5 и 6 на SDC, %
		Т, °С	Продолжительность, ч	Кислота Льюиса (MX_n)	Молярное отношение продуктов 2, 5 и 6 на 1 моль кетокислоты 3					
					2		5	6		
1	1a	20	3	$AlCl_3$	2.2	25	9.5	0.5	69	
2		20	3	$AlCl_3$	6	1.0	0.5	0.02	89	
3		20	72	$AlCl_3$	6	1.3	1.3	0	75	
4		40	12	$AlCl_3$	6	6.5	3.3	1.5	65	
5		20	3	$TiCl_4$	2.2	0	3.5	0.5	85	
6		20	3	$SnCl_4$	2.2	0.5	13.0	3.0	91	
7	1b	20	3	$AlCl_3$	1.1	1.2	6.5	0.5	85	
8		20	3	$AlCl_3$	2.2	2.4	11.5	2.0	70	
9		20	72	$AlCl_3$	6	1.0	0.8	0	84	
10		40	6	$AlCl_3$	6	0.6	0.5	0	87	
11		40	12	$AlCl_3$	6	0.9	0.6	0.5	79	
12		40	12	$TiCl_4$	2.2	0	9.6	2.0	85	
13	1c	20	3	$SnCl_4$	2.2	0	11.0	0	89	
14		40	3	$AlCl_3$	2.2	7.5	3.7	0	60	
15		40	12	$AlCl_3$	6	1.6	0.3	0	74	
16		40	24	$AlCl_3$	6	1.5	0.5	0	79	
17		20	3	$TiCl_4$	2.2	0.5	11.0	0	85	
18		40	12	$TiCl_4$	6	0	8.5	0.7	58	

для выделения лактона случае использования TiCl_4 как конденсирующего агента (опыт 12), когда дикетон **2b** вообще не образуется, после пятикратного промывания смеси продуктов реакции насыщенным раствором бикарбоната натрия была получена смесь кислоты **5b** и лактона **6b**, содержащая ещё около 60% кислоты **5b** (ЯМР ^1H). Лишь дополнительное семикратное промывание позволило получить достаточно чистый (>95%) лактон **6b**. Образование указанных продуктов можно представить как результат алкилирования тиофена **1a–c** с участием кетогруппы хлорангидрида кислоты и последующих превращений возникающих хлорангидридов 4-гидрокси-4,4-ди(2-тиенил)масляных кислот **7a–c**. Дегидратация соединений **7** приводит к кислотам **5**, а дегидрохлорирование – к γ -лактонам **6a–c**. Последние, в принципе, могут образоваться также из кислот **5a–c** в результате кольчато-цепной таутомерии (схема 3).

Схема 3



Подобные превращения известны для интермедиатов реакции Штоббе с участием бензофенона и диэтилсукцината, причём удалось выделить некоторые из аналогов лактонов **6** [17, 18], а в отдельных случаях – также кислоты типа **5** [19] и определить соотношение обоих таутомеров [20]. Более того, 4,4-дифенилбутиролактон описан как продукт реакции сукцинилдихлорида с бензолом в присутствии AlCl_3 [21, 22]. Для некоторых 4,4-диарилбутиролактонов при длительном нагревании в кислотной среде зафиксировано превращение в соответствующие непредельные кислоты – аналоги кислот **5** [20, 23]. В то же время 4,4-дифенил-3-бутеновая кислота в конц. H_2SO_4 быстро с выходом 92% переходит в 4,4-дифенилбутиролактон [24]. Тот факт, что обнаруженные и выделенные нами соединения существуют в форме кислот **5a–c**, установлен на основании данных спектров ЯМР ^1H и находится в согласии с результатами титрования щёлочью и элементного анализа.

Таблица 2

Спектры ЯМР ¹H 1,4-бис(5-R-2-тиенил)бутан-1,4-дионов 2, 4-(5-R-2-тиенил)-4-оксомасляных кислот 3, 4,4-бис(5-R-2-тиенил)бут-3-еновых кислот 5 и 5,5-ди(5-R-2-тиенил)-3,4-дигидрофуран-2-онов 6*

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)									
	Н алиф.					Н тиофен.				
	CH ₂	CH ₂ CO (т, J = 6.6)	CH ₂ COO (т, J = 6.6)	CN=(т)	CH ₃	H-3 [H-3']	H-4 [H-4']	H-5 [H-5']		
2a	3.40 (с)				–	7.89 (д, д, J = 3.8, J = 1.1)	7.15 (д, д, J = 5.0, J = 3.8)	7.65 (д, д, J = 5.0, J = 1.1)		
2b	3.32 (с)				2.54 (с)	7.62 (д, J = 3.8)	6.81 (д, J = 3.8)	–		
2c	3.29 (с)				–	7.55 (д, J = 4.0)	7.12 (д, J = 4.0)	–		
3a		3.27			–	7.67 (м)	7.15 (м)	7.79 (м)		
3b		3.20			2.53 (с)	7.58 (д, J = 3.5)	6.81 (д, J = 3.5)	–		
3c		3.20			–	7.58 (д, J = 3.9)	7.20 (д, J = 3.9)	–		
5a	3.32 (д, J = 7.4)			6.33 (J = 7.4)	–	7.05–7.10 накл. [6.89 (д, д, J = 3.6, J = 1.2)]	7.05–7.10 накл. [6.94 (д, д, J = 5.0, J = 3.7)]	7.40 (д, д, J = 5.0, J = 1.3) [7.21 (д, д, J = 5.1, J = 1.3)]		

5b	3.33 (д, $J = 7.2$)		6.16 ($J = 7.2$)	2.50 (с) 2.45 (с)	6.83 (д, $J = 3.3$) [6.60 (д, $J = 3.3$)]	6.71–6.72 накл.	–
5с	3.30 (д, $J = 7.5$)		6.20 ($J = 7.5$)	–	7.04 (д, $J = 3.8$) [6.91 (д, $J = 3.9$)]	6.81 (д, $J = 3.8$) 6.66 (д, $J = 3.9$)	–
6a	2.73 (2H, т, $J = 7.8$), 2.98 (2H, т, $J = 7.8$)			–			7.66 (2H, д, д, $J \approx 5$, $J_2 \approx 1$, H-5',5)***
6b	2.70 (2H, д, т, $J_1 = 8.0$, $J_2 = 1.2$), 2.88 (2H, д, т, $J_1 = 8.0$, $J_2 = 1.2$)			2.46 (6H, д, $J = 1$)			6.62 (2H, м); 6.84 (2H, д, $J = 3.3$)
6с	2.73 (2H, т, $J = 6.3$), 2.85 (2H, т, $J = 6.3$)			–			–***

* Спектры ЯМР ^1H 1,4-дикетонов **2** соответствуют литературным данным для 1,4-бис(2-тиенил)бутан-1,4-диола (**2a**) [13], 1,4-бис(5-метил-2-тиенил)бутан-1,4-диола (**2b**) [13] и 1,4-бис(5-бром-2-тиенил)бутан-1,4-диола (**2с**) [14], кетокислот **3a,с** – данным [27] и [28], соответственно, для 4-оксо-4-(2-тиенил)масляной кислоты (**3a**) и 4-(5-бром-2-тиенил)-4-оксомасляной кислоты (**3с**). Спектр 4-(5-метил-2-тиенил)-4-оксомасляной кислоты (**3b**) получен нами впервые, непредельных кислот **5a–с** и лактона **6b** приведены нами впервые.

** Другие сигналы перекрываются сигналами Н тиофен. соединений **2a**, **3a**, **5a**.

*** Перекрываются сигналами Н тиофен. соединений **2с**, **3с** и **5с**.

Отметим также, что в спектрах ЯМР ^1H смесей продуктов сукцинилирования тиофенов **1a–c** присутствовали сигналы протонов двух групп CH_2 , имеющие вид триплетов или дублетов триплетов в интервалах 2.70–2.73 и 2.85–2.98 м. д., которые были отнесены нами к небольшим количествам (~5–15 моль. %) лактонов **6a–c**. Выбор между последними и соответствующими им 4-гидрокси-4,4-ди(R-тиенил)бутановыми кислотами сделан на основе рассмотрения литературных данных для подобных структур, спектры ЯМР ^1H которых имеют характерную систему AA'BB' сигналов фрагмента CH_2CH_2 . В спектрах ЯМР ^1H 4,4-диарилбутиролактонов ($\text{Ar} = \text{Ph}$, 4- FC_6H_4 , 4- MeOC_6H_4 , 3,4-(MeO) $_2\text{C}_6\text{H}_3$) [25] и единственного обнаруженного нами в литературе лактона с заместителями, относящимися к ряду тиофена ($\text{Ar} = 2,2':5',2'$ -тертиофен-5-ил) [11], система AA'BB' описывается как два мультиплета, а в работе [24] для $\text{Ar} = \text{Ph}$ – как два триплета (различия, по-видимому, обусловлены разрешением использованных приборов). Важно отметить, что разброс значений химических сдвигов групп CH_2 для довольно широкого ряда заместителей невелик и они колеблются от 2.5 и 2.9 до 2.6 и 2.9. Для гидроксикислот **7** можно было ожидать сдвига сигналов в сильное поле. Единственное обнаруженное нами в литературе родственное соединение – *трет*-бутиловый эфир 4-гидрокси-4,4-бис(4-диметиламинофенил)масляной кислоты [26] – имеет в спектре ЯМР ^1H сигналы групп CH_2 в виде триплетов при 2.25 и 2.51 м. д., что существенно отличается от наблюдавшихся нами значений.

Состав продуктов реакции в полученных смесях (до их разделения) определялся нами с помощью спектров ЯМР ^1H . Мольное соотношение основных продуктов – кетокислот **3a–c**, дикетонов **2a–c**, кислот **5a–c** и лактонов **6a–c**, а также их суммарный выход, вычисленный для каждого опыта, с учётом массы полученной смеси, количества сукцинилдихлорида, вариации условий реакции и количеств реагентов см. в табл. 1. Параметры спектров ЯМР ^1H продуктов реакций, использованные при анализе полученных смесей, приведены в табл. 2.

По нашим данным, приведённым в табл. 1, 4,4-ди(2-тиенил)бут-3-еновые кислоты **5a–c** оказываются в большинстве случаев главными компонентами смесей, образующихся при сукцинилировании тиофенов **1a–c**. Использование в качестве конденсирующих агентов тетрахлоридов титана или олова, которые неспособны промотировать образование дикетонов **2a–c**, позволяет получить смеси продуктов с содержанием кислот **5a–c** 70–80%. Скорее всего причиной того, что последние ранее не были идентифицированы, являются потери при выделении. Образование в реакциях с участием AlCl_3 σ -комплексов типа **A** согласуется с возвратом до 20% исходного тиофенового соединения в опытах 1–4, 7–11, 14–16. Вместе с тем такие σ -комплексы могут частично разрушаться за счёт воды, выделяющейся при образовании кислот **5** и лактонов **6**. Максимальные выходы дикетонов **2a–c** получают при длительном кипячении раствора исходных компонентов в хлористом метиле, содержащем 6 моль AlCl_3 на 1 моль сукцинилдихлорида. Такие условия, по-видимому, способствуют освобождению из σ -комплекса **A** тиофенового соединения и обеспечивают более полное использование последнего в реакции ацилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на радиоспектрометре Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт TMC или остаточный сигнал хлороформа (δ 7.265 м. д.). Масс-спектры (ЭУ) получали на приборе Kratos (70 эВ). Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехословакия) в системе-максимумах этилацетат–гексан, 1:4, и хлористый метилен–петролейный эфир (40/60), 1:2, проявление парами иода. Препаративное выделение продуктов осуществляли на колонках с силикагелем Merck SiO_2 -60 (0.060–0.200 мм), используя в качестве элюентов петролейный эфир (40–60 °С), этилацетат, хлористый метилен, метанол или их смеси. Температуру плавления определяли на микроскопном столике Voetius.

В работе использовали 2-метилтиофен и 2-бромтиофен фирмы Acros, остальные реактивы – отечественного производства. Дихлорангидрид янтарной кислоты получали по методике [29].

Реакции тиофенов 1a–c с дихлорангидридом янтарной кислоты (общая методика проведения опытов 1–18). К суспензии или раствору 20.0 ммоль кислоты Льюиса в 25 мл сухого хлористого метилена при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям раствор 1 мл (9.08 ммоль) сукцинилдихлорида и 19.5 ммоль тиофена **1a**, 2-метилтиофена **1b** или 2-бромтиофена **1c** в 6 мл сухого CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивают 3 ч при комнатной температуре. Затем реакционную массу выливают на 100 г льда, добавляют 2 мл конц. HCl , перемешивают 1 ч, после чего отделяют органический слой. Водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (2 \times 30 мл), объединённый экстракт промывают 2 н. раствором HCl , далее дважды водой, высушивают Na_2SO_4 и отфильтровывают. Фильтрат упаривают на роторном испарителе, остаток анализируют с помощью ЯМР ^1H . Ниже приведены методики синтеза или выделения отдельных продуктов реакции.

1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион (2a). Раствор 17.4 мл (217.9 ммоль) тиофена **1a** и 10 мл (90.8 ммоль) SDC в 25 мл сухого CH_2Cl_2 при интенсивном перемешивании в течение 40 мин добавляют к суспензии 29 г (211.8 ммоль) AlCl_3 в 30 мл сухого CH_2Cl_2 , поддерживая температуру в интервале 0–8 °С (охлаждение льдом с солью). Реакционная смесь окрашивается при этом в тёмно-красный цвет. Перемешивание продолжают при комнатной температуре ещё 3 ч, затем реакционную массу выливают на 400 г льда, добавляют 10 мл конц. HCl и перемешивают полученную эмульсию 30 мин. Органический слой тёмно-зелёного цвета отделяют, водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (3 \times 50 мл). Объединённый экстракт промывают 20 мл 2 н. раствора HCl , водой (2 \times 50 мл) и 20 мл раствора NaHCO_3 , высушивают Na_2SO_4 , отфильтровывают. Фильтрат упаривают на роторном испарителе и получают 18 г смеси продуктов. Последнюю растирают с небольшим количеством спирта, отфильтровывают, промывают дважды на фильтре, высушивают на воздухе и получают 15.9 г продукта, перекристаллизацией которого из 400 мл этанола выделяют 9.65 г (42.5%) бледно-синего дикетона **2a**, т. пл. 127–129 °С (т. пл. 130–131 °С [8]).

1,4-Бис(5-метил-2-тиенил)бутан-1,4-дион (2b) и 4,4-бис(5-метил-2-тиенил)-3-бутеновая кислота (5b). Раствор 15 мл (151.8 ммоль) 2-метилтиофена и 7 мл (63.25 ммоль) SDC в 20 мл сухого CH_2Cl_2 при интенсивном перемешивании добавляют в течение ~40 мин к суспензии 20.2 г (151.8 ммоль) AlCl_3 в смеси 22 мл сухого CH_2Cl_2 и 14 мл петролейного эфира, поддерживая температуру в интервале 5–15 °С (охлаждение льдом). Перемешивание продолжают при комнатной температуре ещё 5 ч, затем реакционную смесь выливают на 300 г льда, добавляют 8 мл конц. HCl и перемешивают полученную эмульсию 60 мин. Органический слой отделяют, водный слой обрабатывают, как описано выше для

дикетона **2a**. После упаривания на роторном испарителе получают 17 г смеси продуктов реакции, которую растворяют в CH_2Cl_2 и отфильтровывают через слой 15 г силикагеля. Фильтрат упаривают, получают 11 г масла. Последнее растворяют при 0 °С в 5 мл метанола и раствор выдерживают ~16 ч при 4 °С. Выпавшие зелёные кристаллы (3.12 г) отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилацетата, получают 1.2 г (7.5%) синих кристаллов дикетона **2b** с т. пл. 170–171 °С (т. пл. 176 °С [13]). Дикетон **2b** получают с выходом 10% по методике, аналогичной описанной выше для синтеза дикетона **2a**, из 3.3 г (21.8 ммоль) 2-метилтиофена, 1 мл (9.08 ммоль) SDC и 2.905 г (21.8 ммоль) AlCl_3 . Т. пл. 168–170 °С (т. пл. 176 °С [13]).

Из маточного раствора в метаноле, полученного при выделении дикетона **2b** (см. выше), добавлением петролейного эфира высаживают 1.6 г (9.4%) коричневых кристаллов кислоты **5b**, которые перекристаллизовывают из смеси этилацетат–петролейный эфир, 1:1. Т. пл. 101–102 °С. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.99; 16.14; 35.68; 119.91; 125.67; 126.06; 126.73; 133.10; 136.83; 140.33; 141.48; 143.98; 178.66 (COOH). Масс-спектр, m/z : 278 [M]. Найдено, %: С 59.99; Н 5.04; S 22.91. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 60.40; Н 5.07; S 23.04.

1,4-Бис(5-бром-2-тиенил)бутан-1,4-дион (2c). К суспензии 5.81 г (43.5 ммоль) AlCl_3 в 10 мл сухого CH_2Cl_2 при охлаждении (0–10 °С) и перемешивании медленно прибавляют по каплям смесь 2 мл (18.15 ммоль) SDC, 4.1 мл (41.7 ммоль) 2-бромтиофена и 9 мл сухого CH_2Cl_2 и перемешивают ещё 2 ч 30 мин при комнатной температуре, затем кипятят в течение 30 мин. Остывшую реакционную массу выливают на 200 г льда, добавляют 2 мл конц. HCl и перемешивают в течение 1 ч. Органический слой отделяют, водный слой обрабатывают, как описано для дикетона **2a**. После упаривания на роторном испарителе получают 6.70 г смеси продуктов реакции в виде масла, которое растворяют в горячем этиловом спирте. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают 2.73 г (37%) дикетона **2c**. Т. пл. 175–176 °С (т. пл. 181 °С [14], т. пл. 177 °С [30]).

4-Оксо-4-(2-тиенил)масляная кислота (3a). К раствору 8.4 г (100 ммоль) тиофена и 26 г (100 ммоль) SnCl_4 в 100 мл хлорбензола в течение 2 ч 30 мин при 2–4 °С прибавляют по каплям раствор 9 г (50 ммоль) SDC в 40 мл хлорбензола. Полученную смесь перемешивают 1 ч и далее при 10–15 °С добавляют к ней 100 мл 4% раствора HCl. Органический слой отделяют, экстрагируют 20% раствором Na_2CO_3 (3 × 10 мл). Из щелочного экстракта после подкисления HCl получают 6.1 г (66%) кислоты **3a**. Т. пл. 117–119 °С (из воды) (т. пл. 119–120 °С [31]).

4-(5-Метил-2-тиенил)-4-оксомаляная кислота (3b). Смесь продуктов реакции, полученную в опыте 9, разделяют флеш-хроматографией на силикагеле, элюируя последовательно смесью CH_2Cl_2 –петролейный эфир, 1 : 1.5, CH_2Cl_2 и смесью этилацетат–метанол, 10 : 1 (контроль по ТСХ). Последнюю фракцию упаривают, полученное масло растирают с эфиром, выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 0.261 г (7.3%) кислоты **3b**. Т. пл. 106–108 °С (гексан) (т. пл. 108–109 °С [3]).

4,4-Ди(2-тиенил)-3-бутеновая кислота (5a). Смесь продуктов, полученную в опыте 4 из 9.08 ммоль SDC, растворяют в хлористом метиле, полученный раствор промывают 5% раствором Na_2CO_3 (3 × 10 мл). Объединённый водный слой подкисляют конц. HCl до pH 3 и экстрагируют этилацетатом (3 × 20 мл). Экстракт упаривают на роторном испарителе, получают 0.76 г масла, которое трижды экстрагируют кипячением в течение 1 ч с 20 мл гексана, декантируя каждый раз горячий гексановый экстракт. После упаривания объединённого гексанового экстракта на роторном испарителе, получают 0.40 г (18%) кислоты **5a**. Т. пл. 80–81 °С (гексан). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.65; 121.61; 125.68; 126.79; 127.08; 127.60; 127.92; 128.95; 132.70; 139.23; 146.24; 178.04 (COOH). Найдено, %: С 57.41; Н 4.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 57.57; Н 4.03.

4,4-Бис(5-бром-2-тиенил)бут-3-еновая кислота (5с). Смесь продуктов, полученную в опыте 18, растворяют в CH_2Cl_2 , промывают раствором Na_2CO_3 , водный слой подкисляют HCl (см. получение кислоты **5а**) и экстрагируют хлористым метиленом (3×20 мл). Растворитель упаривают на роторном испарителе, получают густое коричневое масло, которое, как в случае кислоты **5а**, экстрагируют гексаном. Гексановый экстракт упаривают, остаток растирают в минимальном количестве CH_2Cl_2 и получают 0.290 г (7.8%) кислоты **5с**, т. пл. 119–120 °С (гексан). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.56; 112.98; 114.23; 122.62; 127.05; 129.66; 130.60; 131.48; 139.83; 146.67; 177.62 (COOH). Найдено, %: С 35.41; Н 1.92. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 35.31; Н 1.98.

5,5-Бис(5-метил-2-тиенил)дигидрофуран-2(3H)-он (6b). Смесь продуктов, полученную в опыте 12 из 9.08 ммоль SDC, растворяют в CH_2Cl_2 , раствор промывают насыщенным раствором NaHCO_3 (12×20 мл), высушивают Na_2SO_4 , упаривают на роторном испарителе и получают 1.05 г масла, которое содержит, по данным ЯМР ^1H , примесь кислоты **5b**. Из 0.6 г этого масла с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир–хлористый метилен, 3:1) получают 0.14 г (9.5%) лактона **6b** в виде густого масла. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.16; 29.33; 37.99; 85.76 (C–O); 124.64; 125.39; 128.02; 139.23; 140.97; 143.26; 175.20 (C=O). Найдено, %: С 60.76; Н 5.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 60.40; Н 5.07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Беленький, Г. П. Громова, В. И. Смирнов, *XTC*, 1356 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1092 (2008)].
2. H. Stetter, M. Schreckenberger, *Tetrahedron Lett.*, **14**, 1461 (1973).
3. H. Stetter, B. Rajh, *Chem. Ber.*, **109**, 534 (1976).
4. N. M. Nevar, A. V. Kel'in, O. G. Kulinkovich, *Synthesis*, 1259 (2000).
5. O. C. Owsley, J. M. Nelke, J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.*, **38**, 901 (1973).
6. PCT. Int. Appl WO 9324259/1993; *Chem. Abstr.*, **121**, 88867 (1994).
7. W. Horton, *J. Org. Chem.*, **14**, 761 (1949).
8. P. Cagniant, D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 336 (1952).
9. R. D. Shultz, R. A. Baldwin, *J. Org. Chem.*, **27**, 2841 (1962).
10. С. З. Тайц, Я. Л. Гольдфарб, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1289 (1963).
11. A. Merz, F. Ellinger, *Synthesis*, 462 (1991).
12. Jpn. Kokai Tokyo Koho 03.291.276 [91.291.276]; *Chem. Abstr.*, **116**, 214336 (1992).
13. P. E. Just, K. I. Chahe-Ching, P. C. Lacaze, *Tetrahedron*, **58**, 3467 (2002).
14. S. E. Ellinger, *Neue Synthesestrategie zu α - und α,ω -substituierten Oligo- und Polythiophenen und deren Selbstorganisation*, Diss., Ulm, 2006.
15. Л. И. Беленький, А. П. Якубов, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **11**, 424 (1975).
16. Л. И. Беленький, в кн. *Синтезы органических соединений*, сб. 3, ИОХ РАН, Макспресс, Москва, 2008, с. 18.
17. У. С. Джонсон, Г. Х. Доб, в кн. *Органические реакции*, сб. 6, пер. с англ., Изд-во иностр. лит., Москва, 1953, с. 8.
18. Дж. Дж. Ли, *Именные реакции. Механизмы органических реакций*, пер. с англ., Бином. Лаборатория знаний, Москва, 2006, с. 417.
19. F. G. Baddar, L. S. El-Assal, A. Nabashi, *J. Chem. Soc.*, 456 (1955).
20. W. S. Johnson, J. W. Petersen, W. P. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 74 (1947).
21. V. Auger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [2], **49**, 345 (1888).
22. R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1111 (1927).

23. F. G. Baddar, A. Habashi, Z. Sawires, *J. Chem. Soc.*, 1690 (1957).
24. A. R. Katritzky, D. Feng, H. Lang, *J. Org. Chem.*, **62**, 4131 (1997).
25. J.-T. Huang, T.-L. Su, K. A. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **56**, 4811 (1991).
26. E. J. Corey, Y. Bo, J. Busch-Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 13000 (1998).
27. R. V. Hoffman, H.-O. Kim, *J. Org. Chem.*, **60**, 5107 (1995).
28. V. M. Sonpatki, M. H. Herbert, L. M. Samlvoss, A. J. Sead, *J. Org. Chem.*, **66**, 7283 (2001).
29. Вейганд–Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1968, с. 234.
30. V. Duchenet, C. G. Andriere, J. M. Gatel, G. Le Coustumer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **118**, 117 (1996).
31. L. F. Fieser, R. G. Kennely, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1611 (1935).

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 119571, Россия
e-mail: mithi406@mail.ru

Поступило 27.12.2009
После доработки 06.07.2010

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