

Посвящается академику РАН Б. А. Трофимову
в связи с его 70-летием

В. А. Дьяконов*, А. Г. Ибрагимов, Л. М. Халилов, А. А. Макаров,
Р. К. Тимерханов, Р. А. Туктарова, О. А. Трапезникова,
Л. Ф. Галимова

РЕАКЦИЯ ДЖЕМИЛЕВА В СИНТЕЗЕ S- И Se-СОДЕРЖАЩИХ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

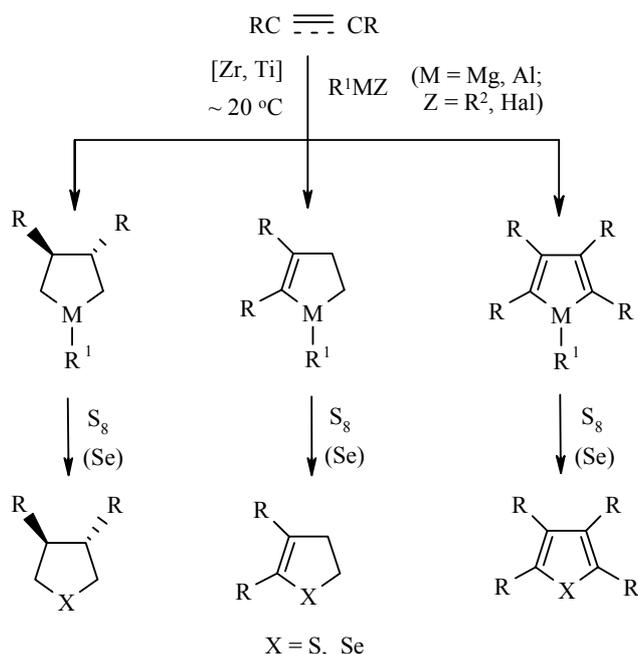
Разработаны *one-pot* методы синтеза S- и Se-содержащих пятичленных гетероциклов, основанные на последовательном циклометаллировании олефинов, алленов и ацетиленов с помощью алкильных и галогеналкильных производных Al и Mg в присутствии каталитических количеств комплексов Ti и Zr с получением *in situ*, соответственно, алюминия- и магнезакарбоциклов, которые без предварительного выделения вводят в реакции с S₈ или Se, что позволяет получать тетрагидротиофены, тиофены, тетрагидроселенофены и селенофены различной структуры.

Ключевые слова: алюминациклопентаны, магнезациклопентаны, селенофены, тетрагидроселенофены, тетрагидротиофены, тиофены, металлокомплексный катализ.

Тиофен выделяют из продуктов коксования каменного угля или получают термическим взаимодействием C₄-углеводородов с S₈, H₂S и SO₂ [1–3]. Одним из наиболее популярных синтетических методов получения тетрагидротиофенов и селенофенов является способ, основанный на применении реакции Юрьева [4, 5].

Наряду с указанными выше методами в литературе опубликованы данные о возможности синтеза пятичленных гетероциклов путем замены атомов переходных металлов, в частности, атома Zr в цирконациклопентанах, цирконациклопентенах и цирконациклопентадиенах на атомы S и Se [6–9]. К сожалению, данный метод не получил широкого распространения из-за необходимости применения стехиометрических количеств цирконациклоалканов, а также наличия препаративных сложностей при их синтезе.

К числу перспективных и многообещающих направлений в синтезе пятичленных гетероциклов следует отнести реакции с S₈ и Se пятичленных металациклоалканов, синтезируемых *in situ*, на основе непереходных металлов – алюминациклопентанов [10–12], магнезациклопентанов [13, 14] и их производных, синтезируемых *in situ* по реакции Джемилева каталитическим циклоалюминированием и цикломagneзированием непереходных соединений алкильными производными Mg и Al под действием комплексных катализаторов на основе соединений Ti и Zr (схема 1).



Представленные на данной схеме реакции были изучены авторами на примере α -олефинов [15–18], норборненов [19], линейных алленов и ацетиленов [20–22].

В настоящей работе авторами предпринята попытка расширения границ применимости реакции каталитического циклоалюминирования и цикломагнирования непредельных соединений для синтеза пятичленных гетероциклов, а также выяснения возможности вовлечения в данную реакцию циклических 1,2-диенов, ацетиленов и метиленициклоалканов.

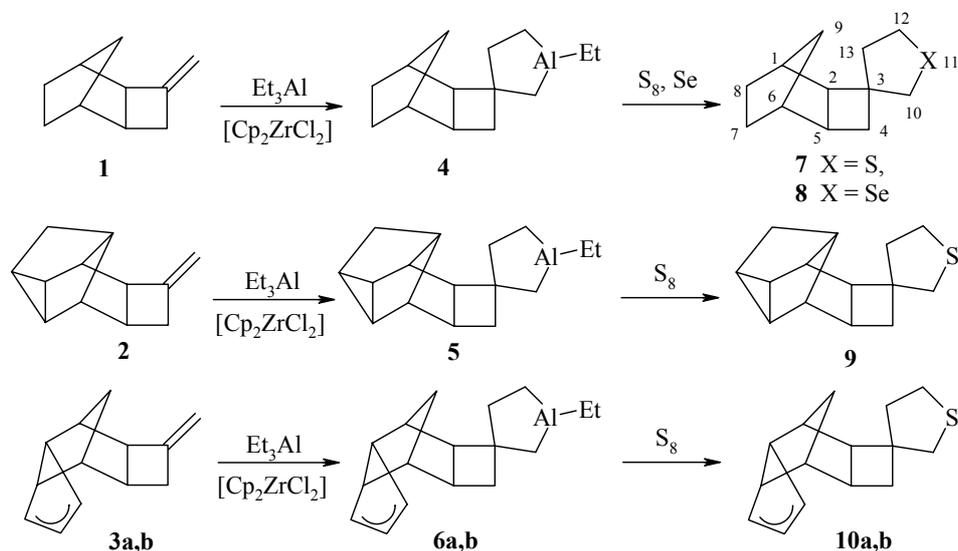
В качестве объектов исследования были выбраны метиленициклобутаны, 1,2-циклононадиен и дизамещенные ацетилены, каталитическое циклоалюминирование и цикломагнирование которых с помощью AlEt_3 , EtAlCl_2 и RMgX , как мы предполагали, должно было позволить разработать новые эффективные методы синтеза аннелированных тетрагидротиофенов, тиофенов и тетрагидроселенофенов различной структуры.

Недавно [23] мы осуществили селективное циклоалюминирование метиленициклобутана с помощью AlEt_3 в присутствии 5 мол.% Cr_2ZrCl_2 (4 ч, в пентане) в 6-этил-6-алюминаспиро[3.4]октан, который при обработке SOCl_2 *in situ* превращается с достаточно высоким выходом (62%) в 6-тиаспиро[3.4]октан.

В развитие этих исследований, а также с целью синтеза тиофанов спироструктуры, мы впервые исследовали каталитическое циклоалюминирование в описанных выше условиях 3-метилена-экзо-трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонана (**1**), 3-метилена-экзо-пентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{6,10}.0^{9,11}]ундекана (**2**), 9-метилена-эндо- и -экзо-тетрацикло[5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11}]додец-3(4)-ена (**3a** и **3b**) с получением соответствующих алюминаспиро[3.4]октанов – спиро[трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонан-3,3'-(1'-этилалюминациклопентана)] (**4**), спиро[пентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{6,10}.0^{9,11}]ундекан-3,3'-(1'-этилалюминациклопентана)] (**5**) и спиро[тетрацикло[5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11}]додец-3(4)-ен-9,3'-(1'-

этилалюминацикло-пентанов)] **6a, b**, легко реагирующих *in situ* с S₈ или Se с образованием спиротетрагидротиофенов **7**, **9**, **10** и селенофена **8** различной структуры (схема 2).

Схема 2



Структура соединения **8** доказана методами одномерной (¹H, ¹³C, Dept 135°) и двумерной спектроскопии ЯМР (HSQC, HMBC, HH COSY, NOESY).

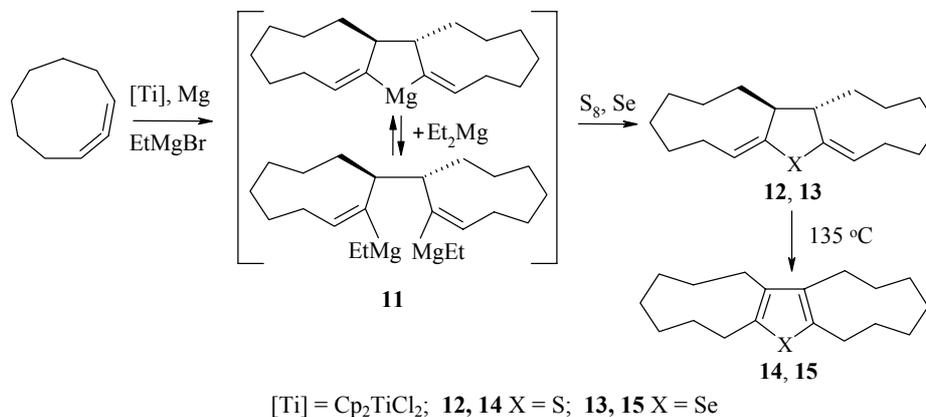
Так, наличие спироселенофенового цикла однозначно подтверждается двумя изолированными спиновыми системами протонов: геминальной системы H-10 при 2.62 и 2.86 м. д. (²J = 10 Гц) и сильносвязанной вицинальной системы AA'BB' при C-12 и C-13. Характерным признаком присутствия селена является наличие прямых КССВ ¹J_{C-Se} = 48 Гц, наблюдаемых в спектре благодаря спутникам для атомов C-12 и C-13 при сигналах δ 20.3 и 29.0 м. д. соответственно. *экзо*-Конфигурация циклобутанового фрагмента подтверждается вицинальной КССВ ³J_{H-2,5} = 8 Гц [24]. На основании изложенного выше соединению **8** приписана структура спиротрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонан-3,3'-тетрагидроселенофена). Аналогичным образом доказана структура соединений **7**, **9** и **10a,b**.

Для синтеза ранее труднодоступных трициклических тетрагидро-тиофенов, симметрично аннелированных циклоалкенильными заместителями, мы исследовали цикломагнирование 1,2-циклононадиена действием EtMgBr в присутствии металлического Mg (акцептор ионов галогена) и 5 мол. % катализатора Cp₂TiCl₂ (Et₂O, 4 ч, ~20 °C), приводящее к образованию 2-магнетатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-3(4),19-диена (**11**) с выходом ~90% (схема 3). Выходы металлоорганических соединений определяли с помощью ГЖХ продуктов их кислотного гидролиза (см. экспериментальную часть).

Цикломагнирование 1,2-циклононадиена завершается за 3–4 ч в Et₂O.

При проведении реакции в ТГФ выход магнетатрициклононадекадиена **11** не превышает 8%. Вероятно, ТГФ образует с исходным реагентом Гриньяра более прочные комплексы по сравнению с Et₂O, что сильно снижает его реакционную способность в цикломагнировании 1,2-циклононадиена.

Схема 3



Использование в данной реакции вместо EtMgBr других реагентов Гриньяра (EtMgCl, EtMgI, *i*-PrMgBr, *n*-BuMgBr, *i*-BuMgBr) не оказывает существенного влияния на выход и состав продуктов цикломагнирования.

При обработке *in situ* полученного магнетатрициклононадекадиена **11** S₈ или Se образуются трициклические тиофан **12** и селенофан **13**, которые при нагревании до 135 °С количественно превращаются в индивидуально трициклические тиофен **14** и селенофен **15**.

В спектре ЯМР ¹³C соединения **12** наблюдаются сигналы девяти неэквивалентных атомов углерода. В слабом поле спектра проявляются два сигнала – интенсивный пик при δ = 120.1 м. д. и сигнал слабой интенсивности при δ = 142.5 м. д., соответствующие сигналам тризамещенной двойной связи в циклононеновом фрагменте в винильном положении к атому серы.

В сильном поле расположены 6 сигналов в области δ = 24–33 м. д. и сигнал узлового третичного атома C-11 (δ = 51.9 м. д.), сочленения циклононенового и тиофанового фрагментов, что подтверждается спектрами Dept 135° и кросс-пиком этого сигнала с триплетом протона H-4 при двойной связи (δ = 5.41 м. д.) в НМВС эксперименте. В масс-спектре соединения **12** имеется интенсивный пик молекулярного иона M⁺ 276.

Спектр ЯМР ¹³C соединения **14** характеризуется наличием девяти сигналов неэквивалентных атомов углерода, двух сигналов слабой интенсивности при δ = 135.6 и 137.5 м. д., отнесенных к сигналам тиофенового кольца, и семи сильнополюных сигналов циклононана, аннелированного к тиофену, находящихся в узком диапазоне (δ = 24.3–29.4 м. д.), что свидетельствует о высокой симметрии молекулы. В спектре ЯМР ¹H наблюдается ряд мультиплетов в области δ = 1.2–1.8 м. д. и два триплетных сигнала протонов метиленовых групп, находящихся в винильном положении к двойным связям (δ = 2.59 и 2.83 м. д.) с КССВ J = 6 Гц.

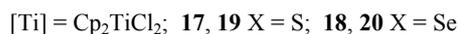
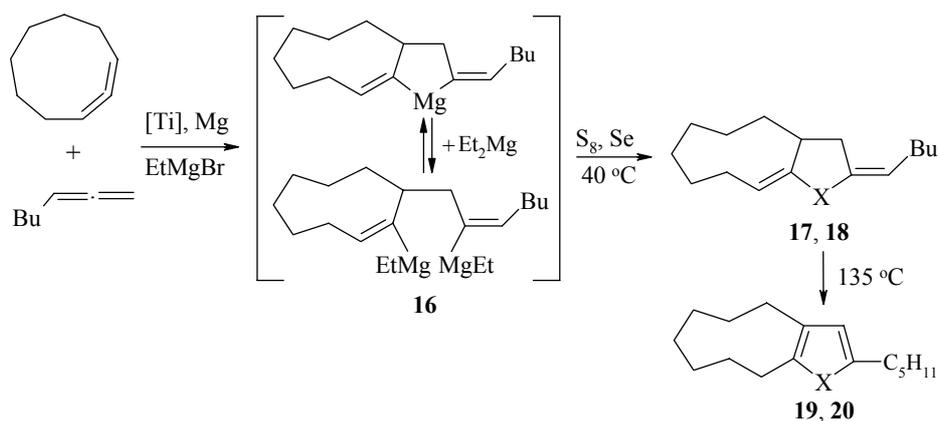
В УФ спектре соединения **14** присутствует широкая полоса поглощения

в области 243 нм, характерная для тетразамещенного тиофена. Таким образом, на основании спектральных данных, а также элементного анализа соединения **12** и **14** были идентифицированы как 2-тиатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-3(4),19-диен и 2-тиатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-1(12),3(11)-диен соответственно.

Последующие наши усилия были направлены на изучение реакции совместного цикломагнирования циклических 1,2-диенов и ациклических алленов с помощью реагентов Гриньяра под действием катализатора Cr_2TiCl_2 . Мы полагали, что осуществление данной реакции позволит разработать метод синтеза бициклических алкилиденмагнезациклопентанов типа **16**, последующая обработка которых *in situ* по аналогии с приведенной выше схемой S_8 или Se приведет к синтезу ранее труднодоступных алкилидентетрагидротиофенов и селенофенов.

Реализация этих превращений на примере цикломагнирования 1,2-циклононадиена и 1,2-гептадиена действием EtMgBr в присутствии 5 мол. % катализатора Cr_2TiCl_2 (1,2-циклононадиен–1,2-гептадиен– EtMgBr – Mg – Cr_2TiCl_2 , 10:10:40:24:1 в Et_2O , 4 ч, $\sim 20^\circ\text{C}$) дала возможность синтезировать бициклические S- и Se-содержащие гетероциклы **17–20** (схема 4).

Схема 4

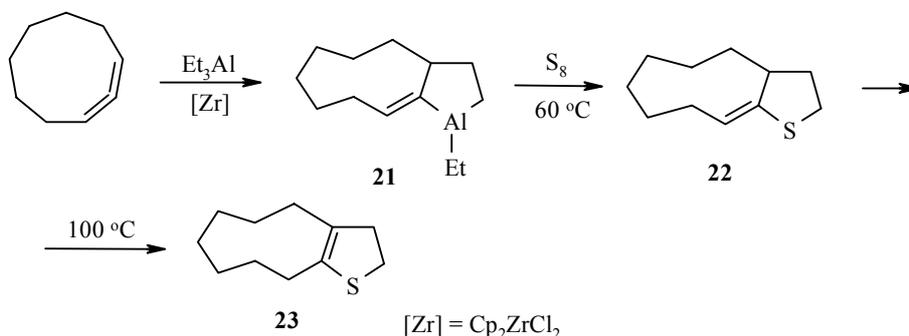


В данной реакции наряду с бициклическим алкилиденмагнезациклопентаном **16** наблюдается образование продуктов гомоцикломагнирования 1,2-циклононадиена и 1,2-гептадиена в соотношении 1:1 с общим выходом $\sim 10\%$. Однако в составе конечных продуктов взаимодействия магнезациклопентанов с S_8 наряду с целевым соединением **17** в количестве 4–5% был обнаружен только трициклический тиофан **12**. Вероятно, в этих условиях в результате реакции 2,5-диалкилиденмагнезациклопентана с элементарной серой 2,5-диалкилидензамещенный тиофан не образуется.

В отличие от цикломагнирования циклических и ациклических 1,2-диенов каталитическое циклоалюминирование 1,2-циклононадиена с помощью AlEt_3 в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 приводит с высокой селективностью к бициклическому алюминачиклопентану **21** [25], который в реакции *in situ* с S_8 при 60°C дал с высоким выходом 12-тиабицикло[7.3.0^{1,9}]додец-1(2)-ен (**22**). Нагревание последнего при 100°C

дает 12-тиабицикло[7.3.0^{1,9}]додец-1(9)-ен (**23**) с выходом 98% (схема 5).

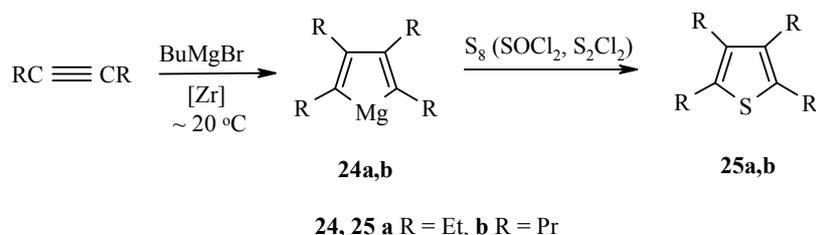
Схема 5



Получив весьма обнадеживающие результаты по синтезу би- и трициклических тиофанов, тиофенов, селенофанов и селенофенов путем последовательного гомо- и смешанного цикломагнирования и циклоалюминирования 1,2-циклононадиена в соответствующие магнеза- и алюминациклопентаны, которые затем подвергались действию S₈ или Se, мы попытались использовать данную реакцию для гомоциклометаллирования 1,2-дизамещенных ацетиленов с целью разработки одnoreакторных методов синтеза тиофенов.

Выбрав в качестве объекта исследования 2,3,4,5-тетраалкилмагнеза-циклопента-2,4-диены **24a,b**, полученные *in situ* из гекс-3-ина и окт-4-ина в разработанных нами ранее условиях [26], мы подвергли их взаимодействию с S₈, SOCl₂ и S₂Cl₂. В результате получены соответствующие 2,3,4,5-тетраалкилтиофены **25a,b** с выходами ~50% (схема 6).

Схема 6



Таким образом, синтез пятичленных S- и Se-содержащих гетероциклов через стадию получения *in situ* пятичленных Mg- и Al-органических соединений по реакции Джемилева может служить эффективным одnoreакторным способом конструирования разнообразных по своей структуре тиофанов, тиофенов, селенофанов и селенофенов исходя из метиленициклоалканов, циклических 1,2-диенов и дизамещенных ацетиленов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ образцов проводили на элементном анализаторе фирмы

Karlo Erba, модель № 1106. Масс-спектры получали на спектрометре MX-1306 при 70 эВ (ЭУ) и 200 °С. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали в CDCl_3 на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно). Выходы магниевых- и алюминийорганических соединений **4–6**, **11**, **16**, **21** и **24** определяли с помощью ГЖХ анализа продуктов гидролиза методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали *n*-гексадекан, на хроматографе Chrom-5 в токе He , колонка 1200 × 3 мм, 5% SE-30 или 15% ПЭГ-6000 на Chromaton N-AW. Реакции с металлоорганическими соединениями проводили в токе сухого аргона. ТГФ и Et_2O сушили кипячением над металлическим Na. Использовали коммерчески доступные 86% EtAlCl_2 и AlCl_3 (99.8%). Растворы EtMgBr в ТГФ и Et_2O синтезировали по описанной методике [27], Cr_2ZrCl_2 – из ZrCl_4 по описанной ранее методике [28].

Синтез соединений 7–10 (общая методика). В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании помещают 10 ммоль соответствующего производного метиленициклобутана **1–3**, 0.5 ммоль Cr_2ZrCl_2 , 15 мл гексана и 12 ммоль Et_3Al . Температуру доводят до комнатной (~20 °С) и перемешивают 4 ч, причем получают соединения **4–6**, затем при 0 °С добавляют 10 мл бензола и 15 ммоль S_8 или Se, нагревают 6 ч при 80 °С. Реакционную массу обрабатывают 7–10% водным раствором HCl, продукты реакции экстрагируют гексаном, сушат над MgSO_4 и выделяют вакуумной перегонкой.

Спиро[трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонан-3,3'-(тетрагидроотиофен)] (7). Выход 86%. Т. кип. 104–106 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.74–2.77 (2H, м, H-12); 2.78 (1H, д, *J* = 10, H-10); 2.53 (1H, д, *J* = 10, H-10); 2.16 (1H, м, H-5); 2.10 (1H, уш. с, H-1); 1.98 (1H, уш. с, H-6); 1.91–1.96 (2H, м, H-13); 1.88 (1H, д, *J* = 10, H-9); 1.79 (1H, д, *J* = 8, H-2); 1.52 (1H, д. д, *J*₁ = 8, *J*₂ = 12, H-4); 1.50 (1H, д. д, *J*₁ = 8, *J*₂ = 12, H-4); 1.44 (1H, м, H-8); 1.43 (1H, м, H-7); 1.20 (1H, д, *J* = 10, H-9); 0.99 (1H, м, H-8); 0.97 (1H, м, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49.8 (C-2); 48.7 (C-3); 45.0 (C-4); 38.6 (C-5); 36.8 (C-6); 36.7 (C-1); 35.9 (C-10); 34.0 (C-9); 33.5 (C-13); 28.7 (C-7); 28.3 (C-12); 28.1 (C-8). Масс-спектр, *m/z*: 194 [M]⁺. Найдено, %: C 74.04; H 9.31; S 16.11. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S}$. Вычислено, %: C 74.16; H 9.34; S 16.50.

Спиро[трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонан-3,3'-(тетрагидроселенофен)] (8). Выход 82%. Т. кип. 112–114 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.77–2.81 (2H, м, H-12); 2.62 (2H, д, *J* = 10, H-10); 2.13 (2H, м, H-1,5); 1.98–2.06 (2H, м, H-13); 1.99 (1H, уш. с, H-6); 1.91 (1H, д, *J* = 10, H-9); 1.79 (1H, д, *J* = 8, H-2); 1.76 (1H, д. д, *J*₁ = 8, *J*₂ = 12, H-4); 1.48 (1H, д. д, *J*₁ = 8, *J*₂ = 12, H-4); 1.44 (1H, м, H-8); 1.43 (1H, м, H-7); 1.22 (1H, д, *J* = 10, H-9); 0.99 (1H, м, H-8); 0.98 (1H, м, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 50.2 (C-3); 49.6 (C-2); 46.7 (C-13); 38.6 (C-6); 36.7 (C-5); 36.6 (C-1); 34.2 (C-9); 33.5 (C-4); 29.0 (C-10); 28.8 (C-7); 28.1 (C-8); 20.3 (C-12). Масс-спектр, *m/z*: 194 [M]⁺. Найдено, %: C 63.11; H 6.85; Se 29.64. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Se}$. Вычислено, %: C 63.39; H 6.84; Se 29.77.

Спиро[пентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{6,10}.0^{9,11}]ундекан-3,3'-(тетрагидроотиофен)] (9). Выход 78%. Т. кип. 130–132 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.74–2.79 (2H, м); 2.80 (1H, д, *J* = 10); 2.56 (1H, д, *J* = 10); 2.29 (1H, м); 2.15 (1H, уш. с); 1.98 (1H, уш. с); 1.90 (1H, уш. с); 1.88–2.01 (2H, м); 1.88 (1H, д, *J* = 10); 1.58 (1H, д, *J* = 8); 1.56 (1H, д. д, *J*₁ = 8, *J*₂ = 12); 1.51 (1H, д. д, *J*₁ = 8, *J*₂ = 12); 1.42 (1H, м); 1.08 (1H, д, *J* = 10); 0.76 (2H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49.3 (C-3); 48.8 (C-2); 46.0 (C-1); 44.4 (C-15); 43.1 (C-6); 37.6 (C-5); 36.6 (C-12); 36.3 (C-7); 34.1 (C-4); 31.7 (C-8); 28.4 (C-14); 13.8 (C-9,10); 12.9 (C-11). Масс-спектр, *m/z*: 218 [M]⁺. Найдено, %: C 76.84; H 8.29; S 14.72. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}$. Вычислено, %: C 77.01; H 8.31; S 14.69.

Спиро[тетрацикло[5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11}]додец-3-ен-9,3'-(тетрагидроотиофен)] (10a), спиро[тетрацикло[5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11}]додец-4-ен-9,3'-(тетрагидроотиофен)] (10b) (~1:1). Выход 81%. Т. кип. 141–143 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.56 (1H, м);

5.42 (1H, м); 2.19–3.0 (8H, м); 1.42–2.21 (10H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 131.7 (C-3); 131.0 (C-4); 52.8 (C-2); 48.5 (C-9); 45.1 (C-8); 42.2 (C-7); 42.1 (C-1); 41.4 (C-16); 41.1 (C-6); 37.1 (C-10); 35.6 (C-12); 33.6 (C-13); 32.8 (C-5); 32.1 (C-11); 28.3 (C-15); 131.6 (C-4); 131.2 (C-5); 52.9 (C-6); 48.9 (C-9); 45.6 (C-2); 45.3 (C-1); 43.5 (C-16); 42.0 (C-7); 39.4 (C-8); 37.6 (C-10); 36.0 (C-13); 34.0 (C-12); 31.6 (C-11); 30.0 (C-3); 28.2 (C-15). Масс-спектр, m/z : 232 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 77.31; Н 8.65; S 13.72. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}$. Вычислено, %: С 77.53; Н 8.67; S 13.80.

Синтез соединений 12, 13 (общая методика). В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании помещают 10 ммоль циклонона-1,2-диена, 0.5 ммоль Sr_2TiCl_2 , 10 ммоль Mg (порошок), 10 мл эфира и 20 ммоль EtMgBr (эфирный раствор). Температуру доводят до комнатной (~20 °С) и перемешивают 4 ч, причем получается соединение **11**, затем при 0 °С добавляют 10 мл бензола и 12 ммоль S₈ или Se, нагревают 6 ч при 40 °С. Реакционную массу обрабатывают 7–10% водным раствором HCl, продукты реакции экстрагируют гексаном, сушат над MgSO₄. Легкие растворители удаляют под вакуумом. Продукт выделяют методом колоночной хроматографии (силикагель L, 180/250 μ ; элюент гексан).

2-Тиатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-3(4),19-диен (12). Выход 84%. R_f 0.45 (Silufol, гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.41 (2H, д. д., $J_1 = 10.0$, $J_2 = 7.2$, H-4,19); 2.71 (2H, м, H-11,12); 2.20 (4H, м, H-5,18); 1.61 (4H, м, H-10,13); 1.28–1.51 (16H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 142.5 (C-1,3); 120.1 (C-4,19); 51.9 (C-11,12); 32.9 (C-10,13); 28.1 (C-5,18); 26.6 (C-6, 17); 25.8 (C-7,16); 25.2 (C-8,15); 24.5 (C-9,14). Масс-спектр, m/z : 276 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 78.03; Н 10.16; S 11.56. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{S}$. Вычислено, %: С 78.19; Н 10.21; S 11.60.

2-Селенатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-3(4),19-диен (13). Выход 80%. R_f 0.43 (Silufol, гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.29 (2H, т, $J = 10$, H-4,19); 2.79 (2H, м, H-11,12); 2.28 (4H, м, H-5,18); 1.58 (4H, м, H-10,13); 1.26–1.53 (16H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 141.5 (C-1,3); 125.0 (C-4,19); 52.9 (C-11,12); 32.7 (C-10,13); 28.5 (C-5,18); 26.2 (C-6,17); 25.4 (C-7,16); 24.8 (C-8,15); 24.7 (C-9,14). Найдено, %: С 66.49; Н 8.72; Se 24.39. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}$. Вычислено, %: С 66.86; Н 8.73; Se 24.42.

Получение соединений 14, 15 (общая методика). Соединение **12 (13)** помещают в стеклянную ампулу и нагревают 6 ч при 130 °С. Получают соединения **14 (15)**, не требующие дальнейшей очистки.

2-Тиатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-1(12),3(11)-диен (14). Выход 82%. Т. кип. 180–182 °С (1 мм рт. ст.). УФ спектр, λ_{max} : 243 нм. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.83 (4H, т, $J = 6.4$, H-4,19); 2.59 (4H, т, $J = 6.0$, H-11,13), 1.68 (4H, м); 1.62 (4H, м); 1.48 (4H, м); 1.41 (8H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 137.5 (C-1,3); 135.6 (C-11,12); 29.4 (C-4,19); 27.4 (C-10,13); 27.3 (C-5,18); 26.6 (C-6,17); 26.1 (C-7,16); 24.8 (C-8,15); 24.2 (C-9,14). Масс-спектр, m/z : 276 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 78.06; Н 10.18; S 11.55. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{S}$. Вычислено, %: С 78.19; Н 10.21; S 11.60.

2-Селенатрицикло[10.7.0^{1,12}.0^{3,11}]нонадека-1(12),3(11)-диен (15). Выход 95%. Т. кип. 191–193 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.91 (4H, т, $J = 6$, H-4,19); 2.55 (4H, т, $J = 6$, H-11,13); 1.68 (4H, м); 1.61 (4H, м); 1.49 (4H, м); 1.41 (8H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 141.9 (C-1,3); 139.8 (C-11,12); 29.9 (C-4,19); 29.5 (C-10,13); 27.4 (C-5,18); 27.1 (C-6,17); 26.5 (C-7,16); 25.1 (C-8,15); 23.9 (C-9,14). Найдено, %: С 66.56; Н 8.71; Se 24.43. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}$. Вычислено, %: С 66.86; Н 8.73; Se 24.42.

Синтез соединений 17, 18 (общая методика). В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании помещают 10 ммоль циклонона-1,2-диена, 10 ммоль гепта-1,2-диена, 1 ммоль Sr_2TiCl_2 , 20 ммоль Mg (порошок), 10 мл эфира и 40 ммоль EtMgBr (эфирный раствор). Температуру доводят до комнатной (~20 °С) и перемешивают 5 ч, причем получается

соединение **16**, затем при 0 °С добавляют 10 мл бензола и 24 ммоль S₈ или Se, нагревают 6 ч при 40 °С. Реакционную массу обрабатывают 7–10% водным раствором HCl, продукты реакции экстрагируют гексаном, сушат над MgSO₄. Легкие растворители удаляют под вакуумом. Продукт выделяют методом колоночной хроматографии (силикагель L, 180/250 м; элюент гексан).

11-(Пентил-1-иден)-12-тиабицикло[7.3.0^{1,9}]додец-1(2)-ен (17). Выход 84%. *R_f* 0.46 (Silufol, гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.41 (1H, т, *J* = 8.0, H-2); 5.28 (1H, т, *J* = 8.0, H-13); 2.84 (2H, д, *J* = 7.0, H-10); 2.52 (1H, м, H-9); 1.89 (6H, м); 1.32–1.49 (12H, м); 0.91 (3H, т, *J* = 6.0, 3-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 142.3 (C-1); 139.7 (C-11); 123.2 (C-13); 120.5 (C-2); 50.8 (C-9); 36.4 (C-10); 32.9 (C-8); 32.2 (C-15); 30.9 (C-14); 28.4 (C-3); 26.8 (C-4); 25.8 (C-5); 25.3 (C-6); 24.4 (C-7); 22.3 (C-16); 13.8 (C-17). Масс-спектр, *m/z*: 250 [M]⁺. Найдено, %: C 76.61; H 10.41; S 12.81. C₁₆H₂₆S. Вычислено, %: C 76.74; H 10.46; S 12.80.

11-(Пентил-1-иден)-12-селенабицикло[7.3.0^{1,9}]додец-1(2)-ен (18). Выход 81%. *R_f* 0.44 (Silufol, гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.31 (1H, т, *J* = 8.0, H-2); 5.28 (1H, т, *J* = 8.0, H-13); 2.94 (2H, д, *J* = 7.0, H-10); 2.77 (1H, м, H-9); 1.91 (6H, м); 1.31–1.46 (12H, м); 0.92 (3H, т, *J* = 6.0, 3-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 141.1 (C-1); 138.5 (C-11); 126.2 (C-13); 125.6 (C-2); 52.2 (C-9); 36.4 (C-10); 33.1 (C-8); 32.5 (C-15); 31.1 (C-14); 28.6 (C-3); 26.8 (C-4); 25.9 (C-5); 25.3 (C-6); 24.6 (C-7); 22.4 (C-16); 14.1 (C-17). Масс-спектр, *m/z*: 297 [M]⁺. Найдено, %: C 64.54; H 8.79; Se 26.60. C₁₆H₂₆Se. Вычислено, %: C 64.63; H 8.81; Se 26.56.

Получение соединений 19, 20 (общая методика). Соединение **17 (18)** помещают в стеклянную ампулу и нагревают 8 ч при 135–140 °С. Получают соединения **19 (20)**.

11-Пентил-12-тиабицикло[7.3.0^{1,2}]додека-1(2),10(11)-диен (19). Выход 84%. Т. кип. 141–143 °С (1 мм рт. ст.). УФ спектр, λ_{max}: 236 нм. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.41 (1H, с, H-10); 2.80 (2H, т, *J* = 6.0, H-13); 2.71 (2H, т, *J* = 7.6, H-3); 2.62 (2H, т, *J* = 6.0, H-9); 1.65 (6H, м); 1.34–1.46 (10H, м); 0.92 (3H, т, *J* = 6.0, 3-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 141.6 (C-1); 137.9 (C-11); 136.2 (C-2); 126.3 (C-10); 31.4 (C-12); 31.3 (C-14); 30.1 (C-9); 29.2 (C-3); 28.3 (C-13); 27.8 (C-6); 27.4 (C-8); 26.5 (C-5); 25.1 (C-4); 24.4 (C-7); 22.4 (C-15); 14.0 (C-16). Масс-спектр, *m/z*: 250 [M]⁺. Найдено, %: C 76.67; H 10.43; S 12.78. C₁₆H₂₆S. Вычислено, %: C 76.74; H 10.46; S 12.80.

11-Пентил-12-селенабицикло[7.3.0^{1,2}]додека-1(2),10(11)-диен (20). Выход 81%. Т. кип. 152–154 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.59 (1H, с, H-10); 2.88 (2H, т, *J* = 6, H-13); 2.78 (2H, т, *J* = 7, H-3); 2.58 (2H, т, *J* = 6, H-9); 1.64 (6H, м); 1.35–1.47 (10H, м); 0.92 (3H, т, *J* = 6, 3-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 148.5 (C-1); 142.7 (C-11); 139.6 (C-2); 129.3 (C-10); 32.8 (C-12); 32.2 (C-14); 31.3 (C-9); 29.6 (C-3); 29.4 (C-13); 28.7 (C-8); 27.8 (C-6); 26.4 (C-5); 25.0 (C-4); 24.6 (C-7); 22.4 (C-15); 14.0 (C-16). Масс-спектр, *m/z*: 297 [M]⁺. Найдено, %: C 64.39; H 8.83; Se 26.57. C₁₆H₂₆Se. Вычислено, %: C 64.63; H 8.81; Se 26.56.

12-Тиабицикло[7.3.0^{1,9}]додец-1(2)-ен (22). В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании помещают 10 ммоль циклонона-1,2-диена, 0.5 ммоль Cr₂ZrCl₂, 15 мл гексана и 12 ммоль Et₃Al. Температуру доводят до комнатной и перемешивают 6 ч, затем при 0 °С добавляют 10 мл бензола и 15 ммоль S₈, нагревают 6 ч при 60 °С. Реакционную массу обрабатывают 7–10% водным раствором HCl, продукты реакции экстрагируют гексаном, сушат над MgSO₄. Легкие растворители удаляют под вакуумом. Продукт **22** (масло) выделяют методом колоночной хроматографии (силикагель L, 180/250 м; элюент гексан). Выход 69%. *R_f* 0.48 (Silufol, гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.42 (1H, т, *J* = 7, H-2); 2.83 (2H, д, *J* = 9, H-11); 2.75 (1H, м, H-9); 2.20 (2H, м, H-3); 2.02 (2H, м, H-10); 1.61 (2H, м, H-8); 1.24–1.52 (8H, м). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 141.5 (C-1); 122.1 (C-2); 50.7 (C-9); 37.3 (C-10); 34.1 (C-11); 32.9 (C-8); 28.2 (C-3); 26.6 (C-6); 25.9 (C-5); 25.2 (C-4); 24.6 (C-7). Масс-спектр, *m/z*: 182 [M]⁺. Найдено, %:

C 72.33; H 9.94; S 17.53. C₁₁H₁₈S. Вычислено, %: C 72.46; H 9.95; S 17.59.

12-Тиабцикло[7.3.0^{1,2}]додец-1(2)-ен (23). Соединение **22** помещают в стеклянную ампулу и нагревают 6 ч при 100 °С. Полученный продукт **23** перегоняют. Выход 65%. Т. кип. 106–108 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.09 (2H, т, J = 8, H-11); 2.71 (2H, т, J = 8, H-10); 2.31 (2H, т, J = 6, H-9); 2.20 (2H, т, J = 6, H-3); 1.18–1.54 (8H, м). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 133.1 (C-1); 129.8 (C-9); 40.8 (C-10); 30.5 (C-11); 27.8 (C-8); 27.2 (C-2); 25.8 (C-6); 25.7 (C-5); 25.5 (C-4); 25.4 (C-3); 25.3 (C-7). Масс-спектр, m/z: 182 [M]⁺. Найдено, %: C 72.35; H 9.96; S 17.55. C₁₁H₁₈S. Вычислено, %: C 72.46; H 9.95; S 17.59.

Синтез тетраалкилтиофенов 25a,b (общая методика). В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании помещают 10 ммоль дизамещенного ацетилен (гекс-3-ин, окт-4-ин), 1 ммоль Cr₂ZrCl₂, 5 мл эфира и 20 ммоль ВuMgBr (1.5 М эфирный раствор). Температуру доводят до комнатной и перемешивают 2 ч, затем при 0 °С добавляют 10 мл бензола и 24 ммоль S₈, нагревают 6 ч при 40 °С. В случае использования SOCl₂ (S₂Cl₂) добавление бензола не требуется, реакционную массу охлаждают до –40 °С и прибавляют по каплям 12 ммоль SOCl₂ или S₂Cl₂, температуру доводят до комнатной и перемешивают 4 ч. Реакционную массу обрабатывают 7–10% водным раствором HCl, продукты реакции экстрагируют гексаном, сушат над MgSO₄ и выделяют вакуумной перегонкой.

2,3,4,5-Тетраэтилтиофен (25a). Выход 50%. Т. кип. 74–76 °С (3 мм рт. ст.). Т. кип. 126–127 °С (15.5 мм рт. ст.) [29]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.42–2.74 (8H, м, CH₂CH₃); 0.98–1.11 (12H, м, 3-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 136.1 (C-2,5); 134.9 (C-3,4); 23.2 (α-CH₂); 20.6 (β-CH₂); 12.4 (CH₃); 12.2 (CH₃). Масс-спектр, m/z: 196 [M]⁺. Найдено, %: C 73.26; H 10.25; S 16.09. C₁₂H₂₀S. Вычислено, %: C 73.40; H 10.27; S 16.33.

2,3,4,5-Тетра(н-пропил)тиофен (25b). Выход 49%. Т. кип. 154–156 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.39–2.73 (8H, м, CH₂CH₃); 1.22–1.67 (8H, м, C-CH₂–); 0.94–0.98 (12H, м, 3-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 136.8 (C-2,5); 135.3 (C-3,4); 30.2 (CH₂); 29.3 (CH₂); 24.2 (CH₂); 21.9 (CH₂); 14.3 (CH₃); 13.5 (CH₃). Масс-спектр, m/z: 252 [M]⁺. Найдено, %: C 76.01; H 11.19; S 12.52. C₁₆H₂₈S. Вычислено, %: C 76.12; H 11.18; S 12.70.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00789), Грантов Президента РФ (МК-1039.2007.3 и НШ-2349.2008.3) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiophene and its Derivatives*, S. Gronowitz (Ed.), J. Wiley & Sons, New York, 1985, Pt 1, p. 1.
2. Л. И. Беленький, Е. П. Захаров, М. А. Калик, В. П. Литвинов, Ф. М. Стоянович, С. З. Тайц, Б. П. Фабричный, *Новые направления химии тиофена*, под ред. Я. Л. Гольдфарба, Наука, Москва, 1976, 424 с.
3. Л. И. Беленький, в кн. *Получение и свойства органических соединений серы*, под ред. Л. И. Беленького, Химия, Москва, 1998, с. 344.
4. Ю. К. Юрьев, *ЖОХ*, **6**, 1669 (1936).
5. Пат. Бельгии 623801, 1963; *Chem. Abstr.*, **59**, 8705 (1963).
6. P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1880 (1994).
7. M. Mizza-Aghayan, R. Boukherroub, G. Etemad-Moghadam, G. Manuel, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3109 (1996).

8. M. Zablocka, A. Igau, B. Donnadieu, J. P. Majoral, A. Skowronska, P. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1239 (1997).
9. Y. Miguel, A. Igau, B. Donnadieu, J. P. Majoral, N. Pirio, P. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279 (1997).
10. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, *J. Organomet. Chem.*, **466**, 1 (1994).
11. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 816 (1998).
12. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, *Успехи химии*, **69**, 134 (2000).
13. U. M. Dzhemilev, *Tetrahedron*, **51**, 4333 (1995).
14. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, *Успехи химии*, **74**, 886 (2005).
15. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, А. П. Золотарев, Г. А. Толстиков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1444 (1989).
16. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, А. П. Золотарев, Р. Р. Муслухов, Г. А. Толстиков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2831 (1990).
17. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, А. Б. Морозов, Р. Р. Муслухов, Г. А. Толстиков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1607 (1991).
18. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, R. R. Gilyazev, L. O. Khafizova, *Tetrahedron*, **60**, 1281 (2004).
19. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, А. П. Золотарев, Л. М. Халилов, Р. Р. Муслухов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 386 (1992).
20. Л. О. Хафизова, А. Г. Ибрагимов, Г. Н. Гильфанова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2089 (2001).
21. А. Г. Ибрагимов, Л. О. Хафизова, Г. Н. Гильфанова, У. М. Джемилев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2095 (2002).
22. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, Л. О. Хафизова, Л. Р. Якупова, Л. М. Халилов, *ЖОрХ*, **40**, 684 (2004).
23. V. A. D'yakonov, E. Sh. Finkelshtein, A. G. Ibragimov, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 8583 (2007).
24. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, с. 301.
25. В. А. Дьяконов, Р. К. Тимерханов, А. Г. Ибрагимов, У. М. Джемилев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2156 (2007).
26. У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, В. А. Дьяконов, Р. А. Зиннурова, *ЖОрХ*, **43**, 184 (2007).
27. С. Т. Иоффе, А. М. Несмеянов, *Методы элементоорганической химии. Подгруппа магния, бериллия, кальция, стронция, бария*, Изд-во АН СССР, Москва, 1963, с. 561.
28. Р. Х. Фрейдлина, Е. М. Брайнина, А. Н. Несмеянов, *ДАН*, **138**, 1369 (1969).
29. P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 62 (1953).

Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимии и катализа РАН,
Уфа 450075, Россия
e-mail: ink@anrb.ru
e-mail: DyakonovVA@rambler.ru

Поступило 22.05.2008