

Ж. А. Красная, Ю. В. Смирнова, А. С. Татиколов, А. В. Колотаев

**СИНТЕЗ  
БИС- И ТЕТРАКИС( $\omega$ -ДИМЕТИЛАМИНО)ЗАМЕЩЕННЫХ  
КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИЕНОВЫХ  $\alpha$ -ДИКЕТОНОВ  
ТИОФЕНОВОГО РЯДА**

На основе  $\alpha$ -дикетонов тиофенового ряда и аминаля  $\beta$ -диметиламиноакролеина, а также ацеталя 2-аза-3-диметиламиноакролеина синтезированы бис- и тетракис( $\omega$ -диметиламино)замещенные кросс-сопряженные полиеновые  $\alpha$ -дикетоны, содержащие два тиофеновых цикла.

**Ключевые слова:** аминали  $\beta$ -диметиламиноакролеина, дитиенилэтандионы, кросс-сопряженные ( $\omega$ -диметиламино)замещенные полиеновые дикетоны, спектры поглощения, фотолиз.

В последние годы проводятся интенсивные исследования производных тиофенового ряда в связи с новыми возможностями их использования в качестве фотохромов (см. обзор [1]), компонентов материалов для нелинейной оптики [2, 3], абсорбционной поляризации [4] и других.

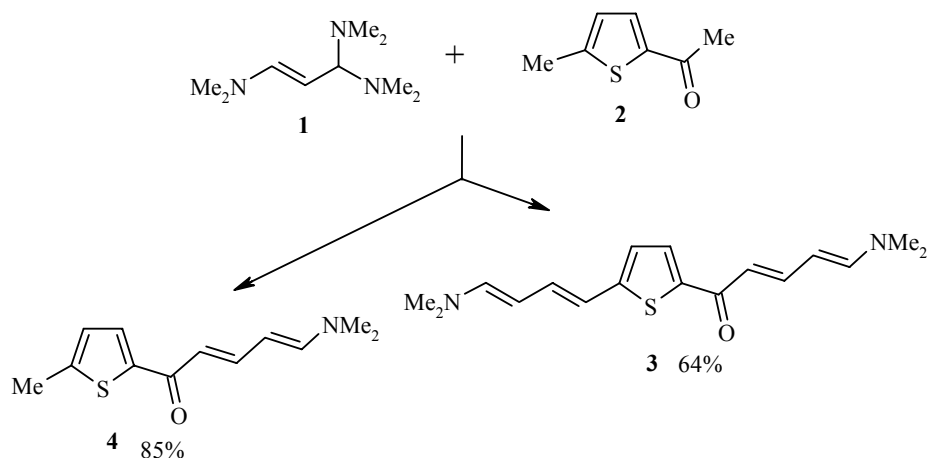
В 2003 г. разработан метод синтеза  $\alpha$ -дикетонов тиофенового ряда [5], которые являются потенциальными предшественниками фотохромных дитиенилэтанов (см. обзор [6]).

В данной работе полученные  $\alpha$ -дикетоны предполагалось использовать для синтеза на их основе кросс-сопряженных  $\omega, \omega'$ -диметиламинополиенидионов, содержащих два тиофеновых фрагмента, фотофизическое исследование которых представляет несомненный интерес, учитывая, что дитиофеновый фрагмент входит в качестве мостиковой структуры в новые полиеновые красители, предложенные для применения в системах нелинейной оптики [2].

Ранее нами было показано, что аминали  $\beta$ -диметиламиноакролеина (1) и его гомологов являются удобными реагентами для введения  $\omega$ -диметиламинополиенового фрагмента в различные алифатические, циклические, гетероциклические кетоны, дикетоны, СН-кислоты и другие, приводящие к аминополиенам, многие из которых обладают необычными спектрально-люминесцентными свойствами (см. обзор [7]).

Реакционная способность аминалей настолько высока, что они могут в отсутствие катализатора конденсироваться не только по  $\alpha$ -метильной или метиленовой группе, находящейся рядом с карбонильной группой, но и по группе Me, отделенной от нее одной или двумя двойными связями или гетероциклом [8].

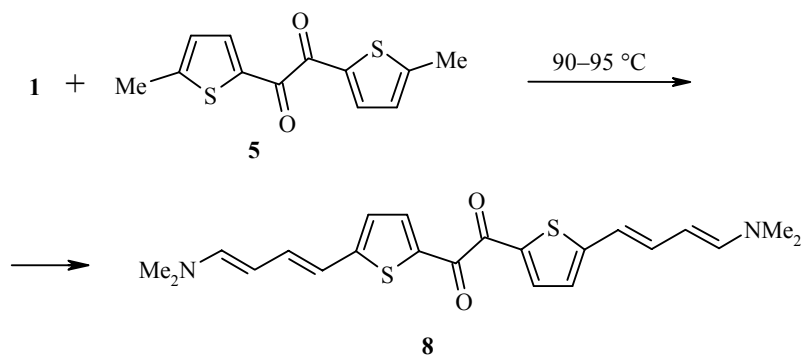
Так, при конденсации соединения **1** с 2-ацетил-5-метилтиофеном (**2**) вследствие протекания реакции по обеим метильным группам образуется кросс-сопряженный  $\omega,\omega'$ -бисдиметиламинокетон **3**, содержащий тиофеновый цикл, а при изменении условий реакции – только моно- $\omega$ -диметиламинокетон **4**.



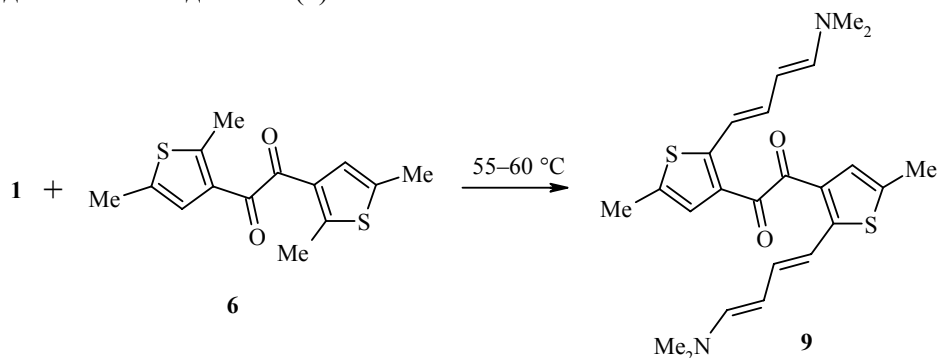
Взаимодействие аминаля **1** с  $\alpha$ -дикетонами тиофенового ряда **5–7**, содержащими две метильные группы, в случае успешного протекания реакции могло привести к новым кросс-сопряженным системам с двумя тиофеновыми циклами и диметиламиногруппами на концах полиеновой цепи, изучение оптических свойств которых представляло несомненный интерес.

Реакции аминаля **1** с дикетонами **5–7** проводились при кратковременном нагревании без растворителя.

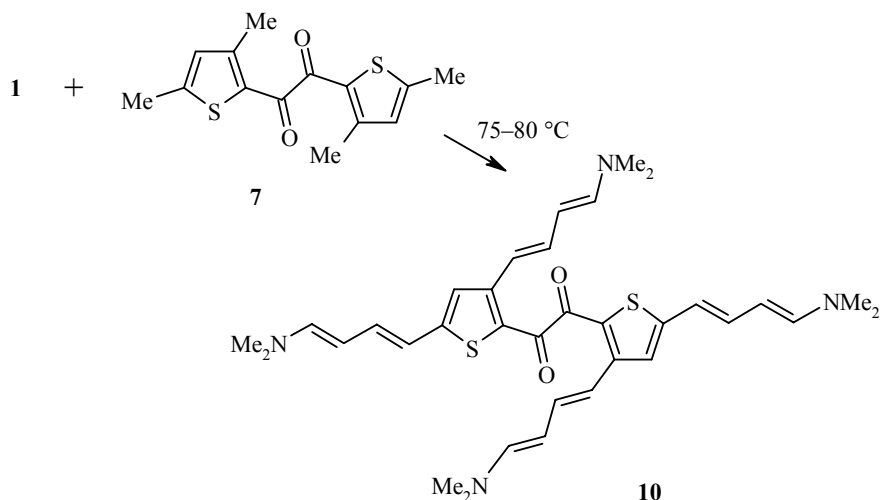
При взаимодействии с дикетоном **5** с выходом 49% был получен  $\omega,\omega'$ -бисдиметиламинодикетон **8**.



Реакция аминаля **1** с дикетоном **6** протекала только по метильным группам в положении 2, в результате с выходом 38% образовался  $\omega,\omega'$ -бис-диметиламинодикетон (**9**).



Конденсация аминаля **1** с дикетоном **7** проходила с участием всех метильных групп с образованием с выходом 78% тетракисдиметиламинодикетона **10**.



Дикетоны **8–10** представляют собой кристаллические вещества; их строение подтверждено результатами элементного анализа и данными ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектров и электронных спектров поглощения.

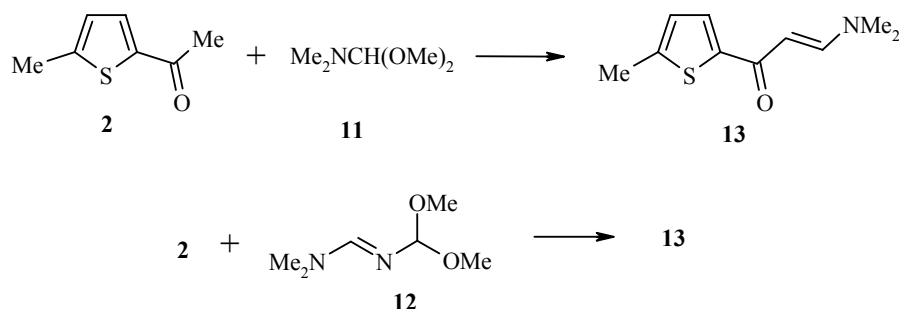
С помощью данных ЯМР  $^1\text{H}$  установлено, что дикетоны **8–10** имеют *транс*-конфигурацию метиновых протонов и существуют преимущественно в виде *s-транс*-конформеров ( $J = 10.3\text{--}15.1$  Гц).

Поскольку оказалось, что дикетоны **5–7** достаточно легко реагируют с аминалем **1**, представлялось интересным изучить взаимодействие этих дикетонов, а также кетона **2**, с ацетальми ДМФА (**11**) и 2-аза-3-диметил-аминоакролеина (**12**).

Эти ацетали можно использовать для введения в кетоны диметил-аминометиленового фрагмента в  $\alpha$ -положение к карбонильной группе (см. обзор [9]). На ряде примеров было показано, что конденсация кетонов с

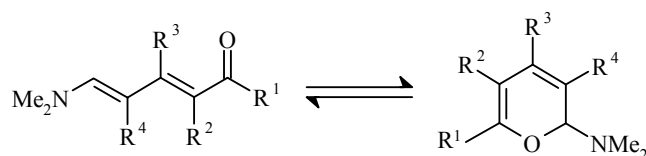
ацетальми **11** и **12** протекает с меньшими выходами и в более жестких условиях, чем конденсация с участием аминаля **1**.

Это наблюдение подтвердилось и в данной работе. Оказалось, что в отличие от аминаля **1** ацетали **11** и **12** реагируют с кетоном **2** только по ацетильной группе и при этом с невысокими выходами (соответственно 31 и 41%) образуется только моно- $\beta$ -диметиламинокетон (**13**).



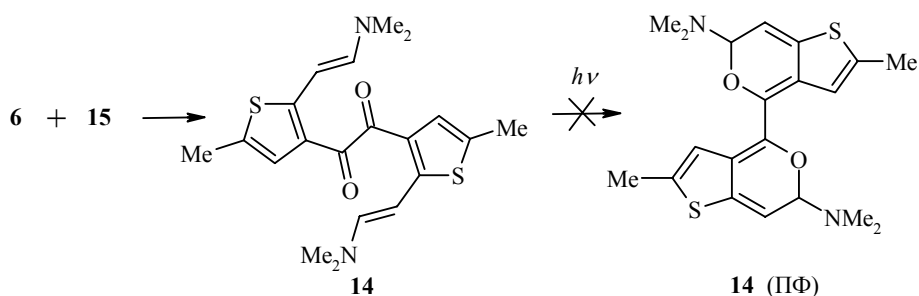
Тем не менее мы попытались провести конденсацию ацеталей **11** и **12** с diketоном **6** с целью получения diketона **14**, в структуру которого входят два фрагмента  $\delta$ -диметиламинодиенона.

$\delta$ -Аминодиеноны интересны с точки зрения их валентной изомеризации:  $\delta$ -аминодиенон  $\rightleftharpoons$  2-амино-2Н-пиран, которая обуславливает сольвато-, термо- и фотохромиию подобных соединений (см. обзор [10]).



Diketone **14** удалось получить с очень маленьким выходом (10%) лишь при реакции diketона **6** с азаацеталем **12**.

Строение diketона **14** было подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектра и спектра поглощения. Однако пирановая форма **14** (ПФ) при фотовозбуждении diketона **14** не была обнаружена.



### Максимумы спектров поглощения дикетонов 8–10

Соединение	$\lambda_{\text{abs max}}$ , нм	
	в <i>i</i> -PrOH	в толуоле
<b>8</b>	540	523
<b>9</b>	518	501
<b>10</b>	510, 364	501, 364

При изучении фотохимии дикетонов **8–10** обнаружено, что длинноволновая полоса поглощения этих дикетонов претерпевает батохромный сдвиг при переходе от неполярного растворителя толуола к полярному изопропиловому спирту, что свидетельствует о характере переноса заряда этой полосы.

Сравнение данных спектров поглощения  $\omega, \omega'$ -бисдиметиламинодикетона **8** и  $\omega, \omega'$ -бисдиметиламинокетона **3** показывает, что кросс-сопряжение полиеновых цепочек через два тиофеновых кольца, соединенных в положении 2 двумя рядом стоящими карбонильными группами (дикетон **8**), приводит к значительному ( $\Delta\lambda = 50$  нм) батохромному сдвигу по сравнению с кетоном, содержащим один тиофеновый цикл и одну карбонильную группу.

Импульсный фотолиз соединений **8–10** и **14** (возбуждение в длинноволновой полосе поглощения) как в изопропиловом спирте, так и в толуоле не приводит к образованию каких-либо продуктов. Стационарный фотолиз светом видимой области также не вызывает фотохимических превращений данных диаминодикетонов. Фотолиз полным светом лампы ДРШ-500 (включая УФ область) приводит к падению интенсивных полос поглощения, вызванному необратимым фоторазложением этих соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц). Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ, прямой ввод) получали на приборе MS-30. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Specord UV-vis. Импульсный фотолиз проводили на установке с возбуждением ксеноновой лампой (энергия 50 Дж, длительность вспышки на полувысоте  $\tau = 7$  мкс) [11].

Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью УФ спектроскопии.

Соотношение реагентов, температура и продолжительность реакций являются оптимальными для синтеза соединений **8–10**, **13** и **14**.

**1,2-Бис[5-(4-диметиламинобута-1,3-диенил)-2-тиенил]этандион (8)**. Смесь 130 мг (0.8 ммоль) аминаля **1** и 100 мг (0.4 ммоль) 1,2-бис(5-метил-2-тиенил)этандиона (**5**) нагревают при 90–95 °С в течение 15 мин. Образовавшуюся кристаллическую реакционную массу охлаждают до 20 °С, кристаллы суспендируют в абсолютном эфире, растворитель удаляют декантацией, а осадок промывают сухим ацетоном и отфильтровывают. Получают 80 мг (49%) соединения **8** с т. пл. 177–180 °С. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – 290 (19 000), 420 плато (12 300), 532 (42 900); в MeOH – 287 (14 500), 550 (26 000). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.86 (12H, с, 2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.17 (2H, т,  $J = 11.0$ , H- $\gamma$ ); 6.27 (2H, д,  $J = 14.7$ , H- $\alpha$ ); 6.60 (2H, д,  $J = 12.5$ , H- $\delta$ ); 6.78 (2H, д,

$J = 4.4$ ); 6.93 (2H, д. д.,  $J = 14.7$ ,  $J = 10.3$ , H- $\beta$ ); 7.78 (2H, д.,  $J = 4.4$ , CH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 412  $[M]^+$  (22), 206  $[M/2]^+$  (100), 178  $[M/2-CO]^+$  (20), 163  $[M/2-CH_2NCH_3]^+$  (19), 134  $[M/2-CO-Me_2N]^+$  (22). Найдено, %: С 63.82; Н 5.87; S 15.54.  $C_{22}H_{24}N_2O_2S_2$ . Вычислено, %: С 64.05; Н 5.86; S 15.54.

**1,2-Бис[2-(4-диметиламино-1,3-диенил)-5-метил-3-тиенил]этандион (9).** Смесь 100 мг (0.36 ммоль) 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиона **6** и 190 мг (1.2 ммоль) аминаля **1** нагревают при 55–60 °С в течение 30 мин. После охлаждения до 20 °С к полукристаллической реакционной массе добавляют абсолютный эфир, осадок отделяют и промывают сухим ацетоном. Получают 60 мг (38%) продукта **9** в виде темно-красных кристаллов с т. пл. 185–188 °С. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ): в  $CH_2Cl_2$  – 290 (28 300), плато 315 (16 000), 520 (42 400); в EtOH – 285 (14 500), плато 315 (18 200), 523 (22 900). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.31 (6H, с,  $CH_3$ ); 2.84 (12H, с,  $2N(CH_3)_2$ ); 5.25 (2H, т,  $J = 11.0$ , H- $\gamma$ ); 6.52 (2H, д,  $J = 13.2$ , H- $\alpha$ ); 6.73 (2H, с, CH); 6.83 (2H, д. д.,  $J = 13.2$ ,  $J = 10.3$ , H- $\beta$ ); 7.45 (2H, д,  $J = 14.7$ , H- $\delta$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 440  $[M]^+$  (47), 395  $[M-Me_2NH]^+$  (15), 379  $[M-Me_2NH-Me-H]^+$  (73), 361  $[M-Me_2NH-Me-H_2O-H]^+$  (54), 351  $[M-Me_2NH-Me_2N]^+$  (45), 348  $[M-2\cdot Me-Me_2N-H_2O]^+$  (100), 334  $[M-Me_2NH-Me-H_2O-CO]^+$  (55), 320  $[M-2\cdot Me-Me_2N-H_2O-CO]^+$  (95). Найдено, %: С 65.01; Н 6.49; S 13.99.  $C_{24}H_{28}N_2O_2S_2$ . Вычислено, %: С 65.42; Н 6.41; S 14.55.

**1,2-Тетраakis[3,5-(4-диметиламинобута-1,3-диенил)-2-тиенил]этандион (10).** Смесь 340 мг (2.16 ммоль) соединения **1** и 100 мг (0.36 ммоль) 1,2-бис(3,5-диметил-2-тиенил)этандиона **7** нагревают при 75–80 °С в течение 40 мин. К реакционной массе, охлажденной до 35–40 °С, добавляют абсолютный эфир и растирают образовавшийся осадок. Кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз горячим MeOH, а затем абсолютным эфиром. Получают 170 мг (78%) кристаллического продукта, с т. пл. >250 °С. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ): в  $CH_2Cl_2$  – 375 (44 220), 525(44 220); в EtOH – 375 (16 698), 520 (19 481). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.81 (24H, с,  $4N(CH_3)_2$ ); 5.10 (2H, т,  $J = 11.8$ , H- $\gamma$ ); 5.30 (2H, т,  $J = 12.5$ , H- $\gamma$ ); 6.20 (2H, д,  $J = 15.1$ , H- $\alpha$ ); 6.40–6.51 (4H, м, H- $\alpha$  и H- $\beta'$ ); 6.76–7.02 (6H, м, CH, H- $\delta'$  и H- $\beta$ ); 7.45 (2H, уш. д.,  $J = 15.1$ , H- $\delta$ ). Найдено, %: С 67.35; Н 6.82; N 8.95.  $C_{34}H_{42}N_4O_2S_2$ . Вычислено, %: С 67.77; Н 6.97; N 9.30.

**2-(3'-Диметиламино-1'-оксопропен-2'-ил-1')-5-метилтиофен (13).** А. Смесь 400 мг (2.85 ммоль) кетона **2** и 340 мг ацетата **11** нагревают при 90–92 °С в течение 3 ч 30 мин. После охлаждения до 20 °С отделяют осадок, который промывают сухим эфиром. Получают 170 мг (31%) продукта **13** в виде желтых кристаллов с т. пл. 121–122 °С. УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ): 255 пл. (6600), 300 (7200), 360 (25 200). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.50 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.0 (6H, уш. с,  $N(CH_3)_2$ ); 5.58 (1H, д,  $J = 12.5$ , H- $\alpha$ ); 6.72 (1H, д,  $J = 4.4$ , CH); 7.46 (1H, д,  $J = 4.4$ , H); 7.72 (1H, д,  $J = 12.5$ , H- $\beta$ ). Найдено, %: С 61.42; Н 6.46; N 7.10.  $C_{10}H_{13}NOS$ . Вычислено, %: С 61.53; Н 6.66; N 7.18.

Б. Смесь 300 мг (2.14 ммоль) кетона **2**, 340 мг (2.14 ммоль) азацетата **12** [**12**] и 1.5 мл абс. *i*-PrOH нагревают при кипении в течение 4 ч 30 мин, охлаждают, добавляют абсолютный эфир и отделяют осадок, который промывают сухим эфиром. Получают 170 мг (41%) продукта **13** с т. пл. 121–122 °С.

**1,2-Бис[2-(2-диметиламиноэтилен)-5-метил-3-тиенил]этандион (14).** Смесь 100 мг (0.36 ммоль) дикетона **6**, 130 мг (0.9 ммоль) азацетата **12** и 0.8 мл абс. *i*-PrOH нагревают при кипении в течение 10 ч и упаривают. Оставшееся густое красное масло растирают несколько раз с сухим эфиром. Из эфирных промывок выделяют 13 мг (10%) продукта **14** в виде осадка кирпичного цвета; т. пл. 150 °С (с разл.). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ): 275 (17 500), 310 (пл.) (12 500), 470 (13 500). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 388  $[M]^+$  (90), 298  $[M-2Me_2NH]^+$  (70), 194  $[M/2]$  (90), 179  $[M/2-Me]^+$  (100). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.25 (6H, с,  $CH_3$ ); 2.95 (12H, с,  $N(CH_3)_2$ ); 6.60 (2H, д,  $J = 12.5$ , H- $\alpha$ ); 6.68 (2H, с, CH); 7.02 (2H, д,  $J = 12.5$ , H- $\beta$ ).

*Работа выполнена при поддержке Программы Отделения химических наук о материалах "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов" и РФФИ (проект № 02-03-32924).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
2. Cheng Zhang, H. R. Fetterman, W. Steier, J. Michael, US Pat. 6348992; *Chem. Abstr.*, B 1, Feb. 19.2002 G 02 F 1/00.
3. G. Koeckelberghs, S. Sioncke, T. Verbiest, A. Persoons, C. Samyn, *Polymer*, **44**, 3785 (2003).
4. N. Tireli, S. Amabile, C. Cellai, A. Pucci, L. Regoli, G. Ruggeri, F. Ciardelli, *Macromolecules*, **34**, 2129 (2001).
5. Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, Ю. А. Стреленко, С. Н. Тандура, А. Н. Шумский, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 1783 (2003).
6. М. М. Краюшкин, *ХГС*, 19 (2001).
7. Ж. А. Красная, А. С. Татиколов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1555 (2003).
8. Ж. А. Красная, Т. С. Стыценок, Е. П. Прокофьев, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1362 (1980).
9. Ю. В. Смирнова, Ж. А. Красная, *Успехи химии*, **69**, 1111 (2000).
10. Ж. А. Красная, *ХГС*, 1443 (1999).
11. Ю. Е. Борисевич, А. С. Татиколов, В. А. Кузьмин, *Химия высоких энергий*, **5**, 474 (1978).
12. W. Kantlehner, E. Hang, P. Speh, *Chem. – Ztg.*, **108**, 368 (1984).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991  
e-mail: kra@ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 23.12.2004