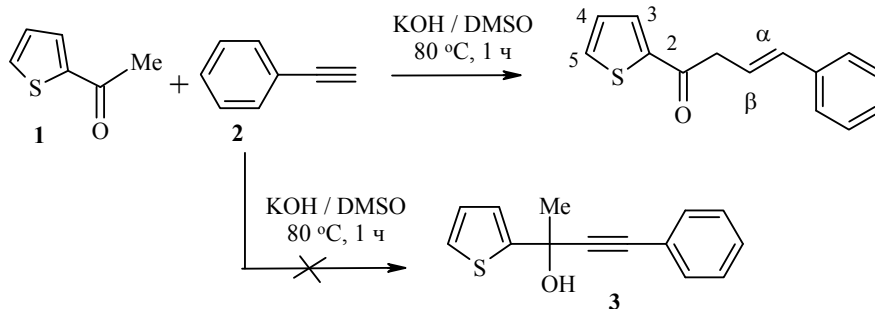


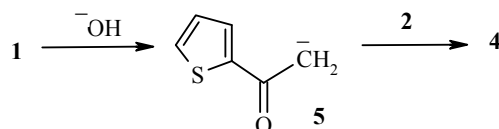
НЕОЖИДАННАЯ РЕАКЦИЯ 2-АЦЕТИЛТИОФЕНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В СУСПЕНЗИИ КОН/ДМСО

Ключевые слова: 2-ацетилтиофен, фенилацетилен, нуклеофильное присоединение, сверхосновная система.

При изучении реакции Фаворского [1, 2] между 2-ацетилтиофеном **1** и фенилацетиленом **2** в суперосновной суспензии КОН/ДМСО при температуре 80 °С, более высокой, чем обычно рекомендуемая (0–25 °С) [2], мы неожиданно обнаружили, что в этих условиях образуется не ацетиловый спирт **3**, а стирилметил-2-тиенилкетон **4**, выделенный с выходом 56%.



Кетон **4** является продуктом присоединения 2-ацетилтиофена **1** как СН-кислоты (депротонированной под действием супероснования) к фенилацетилену **2**:



Реакция отличается высокой хемоселективностью: в реакционной среде совсем не обнаруживается ацетиленовый спирт **3** (ЯМР ^1H). Другой важной особенностью новой реакции является ее регио- и стереоспецифичность: карбанион **5** присоединяется исключительно к β -атому углерода ацетилена **2** с образованием аддукта только (*E*)-конфигурации (ЯМР ^1H), не характерной для нуклеофильного присоединения к тройной связи (обычно образуются (*Z*)-аддукты) [3].

Обращает на себя внимание тот факт, что в ходе реакции не происходит ожидаемого прототропного сдвига двойной связи в сторону карбонильной группы, приводящего к изомерному α,β -этиленовому кетону. Это указывает на более слабое сопряжение двойной связи с карбонильной группой по сравнению с сопряжением в стирольном фрагменте.

Необходимо подчеркнуть, что основно-каталитическое присоединение кетонов к тройной углерод-углеродной связи до сих пор не описано в литературе. Есть все основания считать, что найденная реакция при дальнейшем ее развитии может привести к созданию новой общей методологии функционализации гетероциклов (их ацилирование и последующая реакция с ацетиленами).

ИК спектры получали на приборе Bruker ISF-25. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 (400 и 100 МГц, соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.).

Смесь 1.00 г (8 ммоль) 2-ацетилтиофена **1**, 0.81 г (8 ммоль) фенилацетилена (**2**) и 0.52 г (8 ммоль) $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл ДМСО нагревают в течение 1 ч при перемешивании (80 $^\circ\text{C}$). После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь разбавляют 40 мл воды, нейтрализуют NH_4Cl и экстрагируют эфиром (5 мл \times 4). Объединенный эфирный экстракт промывают водой (5 мл \times 3) и сушат (K_2CO_3). После удаления эфира выделяют 1.47 г сырого продукта, из которого колоночной хроматографией [основной оксид алюминия (рН 8.25), элюент гексан] получают 1.02 г чистого кетона **4** с выходом 56%.

(E)-1-(Тиофен-2-ил)-4-фенил-3-бутенон-1 (4). Кристаллы бежевого цвета. Т. пл. 42 $^\circ\text{C}$ (из гексана). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3436, 3026, 1660, 1516, 1495, 1353, 1299, 1208, 1053, 963, 945, 859, 839, 765, 726, 692, 583, 498, 463. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.77 (1H, д. д., $^3J = 3.8$, $^4J = 1.2$, H-3), 7.63 (1H, д. д., $^3J = 4.9$, $^4J = 1.2$, H-5), 7.36 (2H, м, H-*o*), 7.29 (2H, м, H-*m*), 7.21 (1H, м, H-*p*), 7.13 (1H, д. д., $^3J = 3.8$, $^4J = 4.9$, H-4), 6.56 (1H, д., $^3J = 16.1$, H- α), 6.42 (1H, д. т., $^3J = 16.1$, $^3J = 6.8$, H- β), 3.82 (2H, д., $^3J = 6.8$, CH_2); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 190.8 (C=O), 143.8 (C-2), 136.9 (C-*i*), 133.9 (C- α), 133.4 (C-5), 132.4 (C-3), 128.6 (C-*m*), 128.2 (C-4), 127.6 (C-*p*), 126.4 (C-*o*), 122.3 (C- β), 43.7 (CH_2). Найдено, %: C 73.74; H 5.45; S 14.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}$. Вычислено, %: C 73.65; H 5.30; S 14.04.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Е. Фаворский, М. П. Скосаревский, *Журн. Рос. хим. об-ва*, **32**, 652, (1900).
2. В. А. Trofimov, *Curr. Org. Chem.*, **6**, 1121 (2002).
3. J. I. Dickstein, S. I. Miller, in: *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Pt 2, S. Patai (Ed.), Wiley, New York, 1978, p. 813.

**Б. А. Трофимов,* Е. Ю. Шмидт, Н. В. Зорина,
Е. В. Скитальцева, А. И. Михалева**

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
СО РАН, Иркутск 664033, Россия
e-mail: boris_trofimov@iriioch.irk.ru*

Поступило 10..03.2010