

Б. И. Древко, М. И. Смушкин, В. Г. Харченко

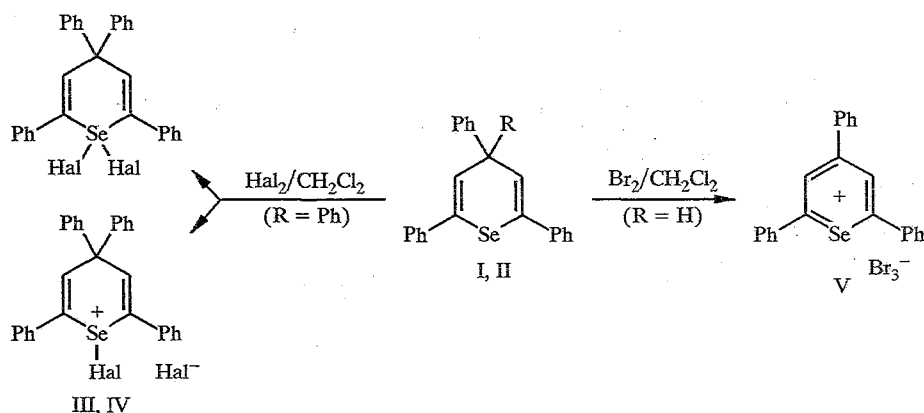
РЕАКЦИИ 4Н-СЕЛЕНОПИРАНОВ С ГАЛОГЕНАМИ

При реакции 2,4,4,6-тетрафенил-4Н-селенопирана с хлором или бромом образуются соответствующие 1,1-дихлор- или 1,1-дибром-4Н-селенопираны, в то время как 2,4,6-трифенил-4Н-селенопиран в реакции с бромом образует трибромид 2,4,6-трифенилселенопирилия.

Известно, что при галогенировании 4Н-селенопиранов образуются соли селенопирилия или продукты присоединения галогенов по двойным связям селенопиранового кольца [1]. При галогенировании халькогенопиранов, имеющих sp^2 -атом углерода в γ -положении гетероцикла, или 4Н-халькогенопиран-4-онов 1,1-дигалогенпроизводные были выделены только для теллурсодержащих гетероциклов [2, 3]. 4,4-Диарилзамещенные 4Н-пираны и тиопираны в реакциях с галогенами образуют продукты замещения атома водорода в β -положении гетероцикла [4, 5].

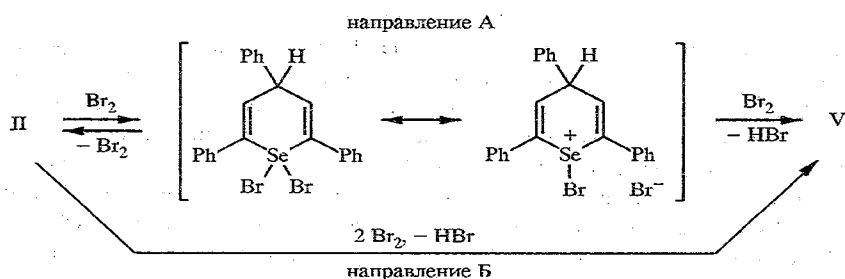
Для доказательства возможности образования 1,1-дигалоген-4Н-селенопиранов как интермедиатов в реакции гетероароматизации 4Н-селенопиранов была изучена реакция 2,4,4,6-тетрафенил-4Н-селенопирана (I) и 2,4,6-трифенил-4Н-селенопирана (II) с галогенами.

Найдено, что селенопиран I реагирует с хлором и бромом в дихлорметане с образованием соответственно 1,1-дихлор- (III) и 1,1-дибром-2,4,4,6-тетрафенил-4Н-селенопирана (IV). Реакция образования дигалогенпроизводных III и IV является обратимой, о чем свидетельствует образование селенопирана I при перекристаллизации дибромиды IV из ацетонитрила. Селенопиран II в реакции с бромом образовывал трибромид 2,4,6-трифенилселенопирилия (V).



I, III, IV R = Ph; II R = H; III Hal = Cl; IV Hal = Br

Изложенные факты дают основание сделать вывод о большей устойчивости 1,1-дигалогенпроизводных селенопиранов по сравнению с тиопиранами. Об этом свидетельствует факт получения соединений III и IV, аналоги которых для 4Н-тиопиранов не известны [3, 4]. Можно предположить, что образование соли V протекает по двум направлениям.



Необходимо отметить, что окисление по направлению А с образованием интермедиата типа VI протекает, вероятно, медленнее, чем окисление селенопирана по механизму с переносом электрона (направление Б) [6].

Таким образом, получены данные, косвенно подтверждающие сделанные ранее предположения о промежуточном образовании продуктов окисления по гетероатому в реакциях окисления 4Н-(селено)тиопиранов перекисью водорода, перманганатом калия или тетраацетатом свинца [7, 8]. Большая устойчивость 1,1-дигалогенидов 4Н-селенопиранов по сравнению с 1-оксидами и 1,1-диацетатами позволила выделить и охарактеризовать соединения III и IV, причем только в случае исходного соединения I вследствие наличия двух заместителей в γ -положении, не имеющего возможности вступать в реакцию гетероароматизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Varian FT-80A. Растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord M-80 в вазелиновом масле и гексахлорбутadiене. Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент смесь гексана, эфира и хлороформа, 3 : 1 : 1 (по объему), проявитель пары йода.

Данные элементного анализа, спектроскопии ПМР, ИК соединений I, III—V

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ИК спектр, ν, cm^{-1}	Спектр ПМР, $\delta, \text{м. д.}$	Выход, %
		C	H	Hal				
I	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Se}$	<u>77.92</u> 77,50	<u>5.17</u> 4,93	—	138...139	3020, 1488, 1444, 1156, 1076, 1032, 768, 750, 722, 700	6,43 с, 2Н, β -Н, 7,31...7,52 м, 20Н, Ph	40
III	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Se}$	<u>67.22</u> 66,94	<u>4.50</u> 4,26	<u>13.32</u> 13,63	147...149 (разл.)	3060, 3028, 1492, 1444, 1344, 1328, 1070, 1025, 936, 760, 750, 692, 572	6,58 с, 2Н, β -Н, 7,33...7,77 м, 20Н, Ph	83
IV	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Se}$	<u>57.05</u> 57,17	<u>3.88</u> 3,64	<u>26.51</u> 26,23	135...136 (разл.)	2924, 1492, 1444, 1070, 1025, 758, 748, 696, 572	6,68 с, 2Н, β -Н, 7,42...7,81 м, 20Н, Ph	94
V	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{Se}$	<u>44.96</u> 45,13	<u>2.51</u> 2,80	<u>38.91</u> 39,16	178...180 (разл.)	1568, 1556, 1470, 1448, 1434, 1340, 756, 722, 682	7,33...8,24 м, 15Н, Ph, 8,60 с, 2Н, β -Н	69

Выходы продуктов, их $T_{пл}$, а также данные элементного анализа, спектроскопии ПМР и ИК приведены в таблице. Тетрафторборат 2,4,6-трифенилселенопирилия получают по методике [9].

Синтез 2,4,4,6-тетрафенил-4Н-селенопирана (I). К раствору 50 ммоль фенилмагнибромид в 100 мл абс. диэтилового эфира, приготовленного из 1,22 г (50 ммоль) стружек магния и 8,64 г (55 ммоль) перегнанного бромбензола по стандартной методике синтеза реактива Гриньяра, добавляют небольшими порциями при перемешивании 11,48 г (25 ммоль) тетрафторбората 2,4,6-трифенилселенопирилия. После добавления всей соли реакционную смесь перемешивают 30 мин, разбавляют 150 мл эфира, избыток реактива Гриньяра нейтрализуют охлажденной водой, эфирный раствор экстрагируют водой (3×150 мл), эфирный слой отделяют, сушат безводным сульфатом натрия, удаляют растворитель. Кристаллизующийся селенопиран I отделяют и перекристаллизуют из уксусной кислоты.

Реакция 2,4,4,6-тетрафенил-4Н-селенопирана I с хлором (бромом). Растворяют 0,45 г (1 ммоль) селенопирана I в 5 мл дихлорметана и пропускают через раствор ток сухого хлора (добавляют по каплям бром) при перемешивании до исчезновения исходного селенопирана I по ТСХ. После удаления растворителя полученные кристаллы дихлорида III (или дибромиды IV) промывают 10 мл гексана, сушат в вакууме.

Реакция 2,4,6-трифенил-4Н-селенопирана II с бромом. Растворяют 0,37 г (1 ммоль) селенопирана II в 5 мл дихлорметана и добавляют бром при перемешивании до исчезновения исходного селенопирана I по ТСХ. Реакционную смесь выдерживают 2 ч. После удаления растворителя полученные кристаллы соли V промывают гексаном (3×10 мл), сушат в вакууме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molenaar E., Strating J. // *Tetrah. Lett.* — 1965. — N 33. — P. 2941.
2. Detty M. R., Murray B. J. // *J. Org. Chem.* — 1987. — Vol. 52. — P. 2123.
3. Detty M. R., Friedman A. E., Mc Millan M. // *Organometallics.* — 1994. — Vol. 13. — P. 3338.
4. Schwars M., Sebek P., Kuthan J. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* — 1992. — Vol. 57. — P. 546.
5. Sebek P., Kroulik J., Sedmera P., Havlicek V., Kuthan J. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* — 1994. — Vol. 59. — P. 2269.
6. Берберова Н. Т., Блинохватов А. Ф., Арчегова А. С., Климов Е. С., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю. // *ХГС.* — 1991. — № 1. — С. 47.
7. Древо Б. И., Смушкин М. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // *ХГС.* — 1995. — № 1. — С. 24.
8. Древо Б. И., Смушкин М. И., Харченко В. Г. // *ЖОрХ.* — 1995. — № 9. — С. 1437.
9. А. с. 1051089 СССР / Харченко В. Г., Древо Б. И. // *Б. И.* — 1983. — № 40. — С. 95.