

О. Я. Нейланд, Б. Я. Адамсоне, Р. Ю. Дурей,
И. Я. Гуделе, Н. Н. Загорская

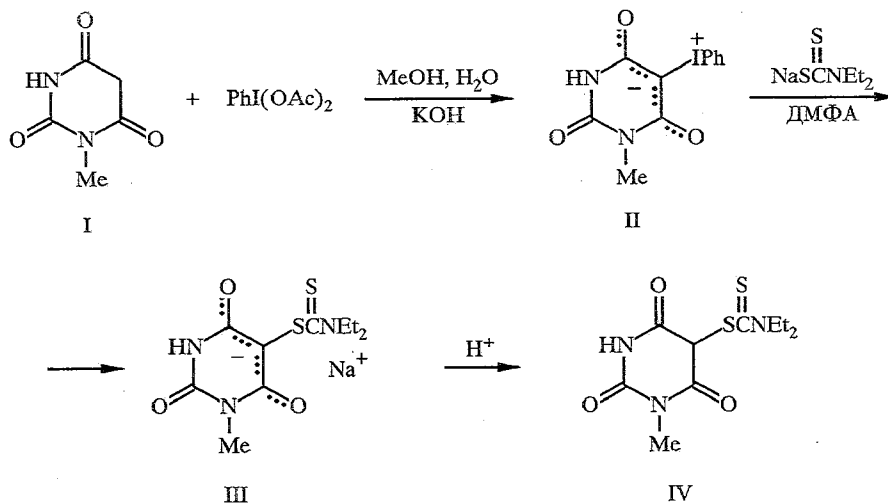
СИНТЕЗ 4- И 6-МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 5,7-ДИОКСО(4Н,6Н)-1,3-ДИТИОЛО[4,5-*d*]ПИРИМИДИНА НА ОСНОВЕ МЕТИЛБАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ

Получены ранее не известные 1-метил- и 1,3-диметил-5-диэтиламино-тиокарбонилтиобарбитуровые кислоты взаимодействием диэтилдитиокарбамата натрия с 5-фенилйодониевыми бетаинами 1-метил- и 1,3-диметилбарбитуровых кислот. Циклизация этих соединений при нагревании в конц. H_2SO_4 дает метилзамещенные 5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидин-2-диэтилдимоний-гидросульфаты; производное 1-метилбарбитуровой кислоты образует смесь 4-метил- и 6-метилзамещенных (2:1). В чистом виде выделены перхлораты 4-метил- и 4,6-диметилзамещенных. Действием на соли иммония сульфида или селенида натрия получены 4-метил- и 4,6-диметил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидин-2-тионы и 4-метил-, 6-метил- и 4,6-диметил-2-селеноны. Изомерные 4- и 6-метилзамещенные селеноны охарактеризованы электронными спектрами поглощения и константами ионизации (7,65 и 4,0). Различия в значениях pK и в ЭСП могут послужить для распознавания места замещения в *N*-монозамещенных производных 5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидина.

Недавно было показано [1], что 5-фенилйодониевый бетаин барбитуровой кислоты при реакции с диэтилдитиокарбаматом натрия образует 5-диэтиламино-тиокарбонилтиобарбитуровую кислоту, которая служит исходным продуктом для получения производных новой гетероциклической системы 5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидина.

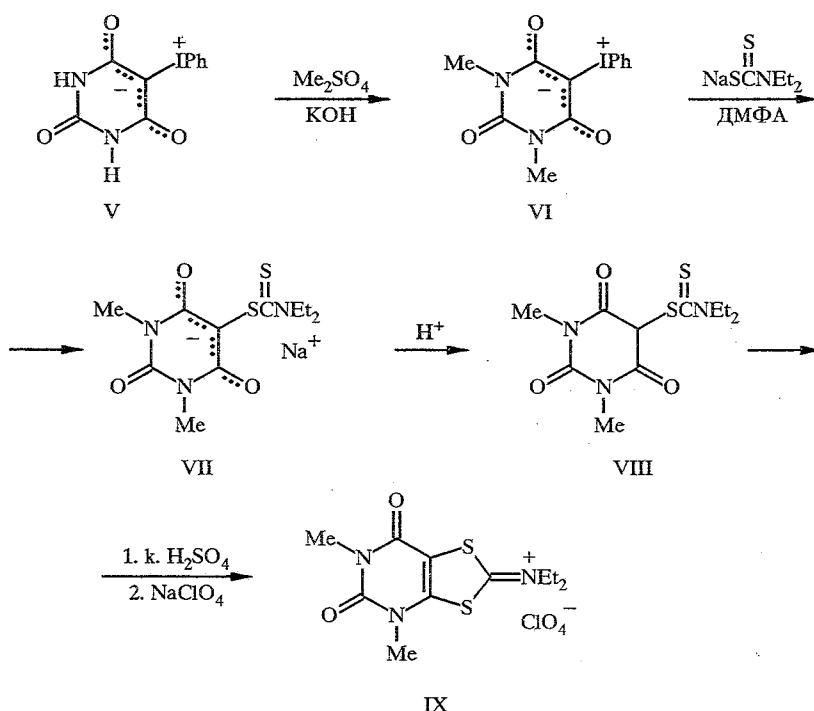
Для получения и характеристики 4- и 6-метил- и 4,6-диметил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидинов в настоящей работе исследованы реакции 5-фенилйодониевых бетаинов 1-метил- и 1,3-диметилбарбитуровых кислот.

Бетаин 1-метил-5-фенилйодонийбарбитуровой кислоты (II) до наших работ не был известен. Он получен нами из 1-метилбарбитуровой кислоты (I) [2] при взаимодействии с фенилйодозидиацетатом в водно-метанольном



растворе с высоким выходом (~80%). Бетаин II — светонестойкое бесцветное кристаллическое вещество.

Бетаин 1,3-диметил-5-фенилйодониобарбитуровой кислоты (VI) получен алкилированием бетаина 5-фенилйодониобарбитуровой кислоты (V) диметилсульфатом согласно [3]. Бетаин V синтезирован по методике [1].



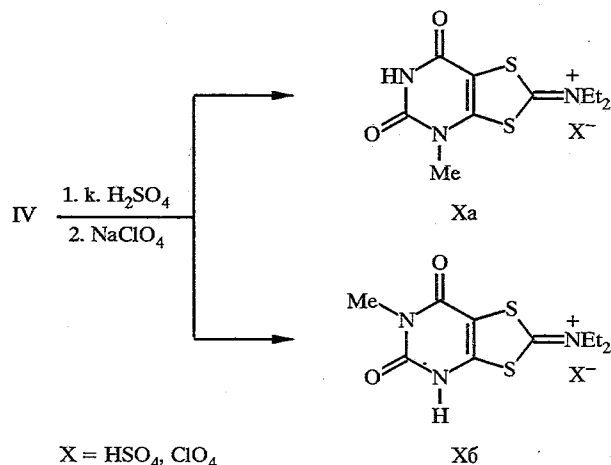
При взаимодействии бетаинов II и VI с диэтилдитиокарбаматом натрия в растворе ДМФА получены 1-метил- и 1,3-диметил-5-диэтиламинотиокарбонилтиобарбитуровые кислоты (IV, VIII). Бетаины II и VI в отличие от незамещенного бетаина V [1] сравнительно быстро растворяются в реакционной смеси, поэтому для завершения реакции требуется значительно меньше времени (~72 ч).

Из реакционной смеси при разбавлении эфиром сначала выделяются натриевые соли III и VII, которые, однако, сразу были превращены в соответствующие кислоты IV и VIII (подкислением водных растворов указанных солей) — бесцветные кристаллические вещества. Кислота IV выделяется в виде моногидрата, который не теряет воду после перекристаллизации из этанола или 2-пропанола. Выходы производных IV и VIII ~80%.

При нагревании в конц. H_2SO_4 соединение VIII циклизуется с образованием катиона 4,6-диметил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]-пиримидин-2-диэтилиммония, выделенного в виде малорастворимого в воде перхлората IX.

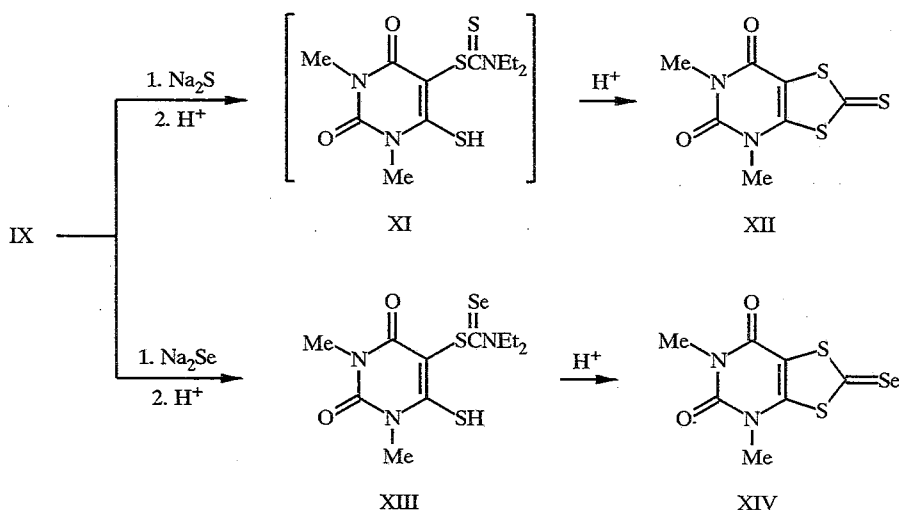
В случае аналогичной реакции циклизации монометилпроизводного IV следовало ожидать, что реакция пойдет по двум направлениям с образованием смеси двух изомерных солей — 4-метил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидин-2-диэтилиммония (Ха) и 6-метил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дителио[4,5-*d*]пиримидин-2-диэтилиммония (Хб).

Циклизацию проводили при нагревании кислоты IV в конц. H_2SO_4 при 70...80 °С в течение 4 ч. По окончании реакции смесь выливали в смесь этилацетата с диэтиловым эфиром. При обработке водного раствора выделившегося маслообразного гидросульфата перхлоратом натрия с



выходом ~40% была получена предполагаемая смесь перхлоратов Xa и Xб. Оказалось, однако, что продуктом реакции является не смесь перхлоратов, а индивидуальное вещество, так как в спектре ПМР даже неперекристаллизованного образца наблюдался только один сигнал N-метильной группы при δ 3,57 м. д.

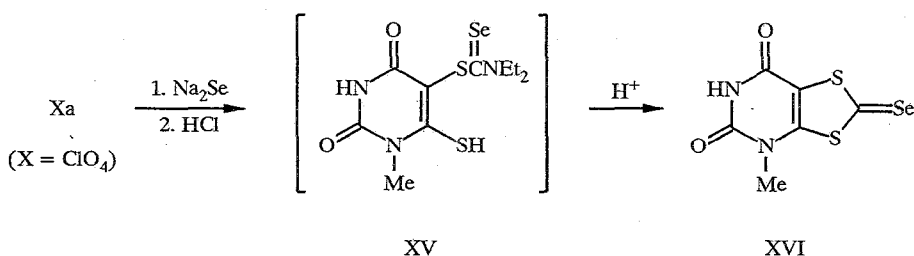
Перхлораты IX и X были использованы для получения соответствующих дитиолтионов и дитиолселенонов. При растворении перхлората IX в водном растворе сульфида натрия и подкислении реакционной смеси HCl получен желтый кристаллический 4,6-диметил-5,7-диоксо(4H,6H)-1,3-дитиоло[4,5-d]пиримидин-2-тион (XII) с выходом ~60%.



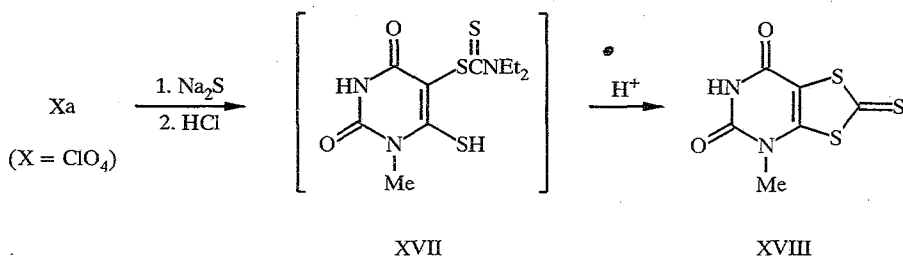
Для получения соответствующего 2-селенона (XIV) перхлорат IX обрабатывали водным раствором селенида натрия; после подкисления реакционной смеси HCl выделен красный кристаллический 4,6-диметил-5,7-диоксо(4H,6H)-1,3-дитиоло[4,5-d]пиримидин-2-селенон (XIV) с выходом 65%. В отличие от незамещенных 2-тиона и 2-селенона [1] в данном случае не удалось выделить промежуточные продукты — 5-замещенные производные 4-тиобарбитуровой кислоты XI и XIII, поскольку их дальнейшая циклизация протекает уже в реакционной смеси. Тион XII выделен нами впервые, а селенон XIV, полученный при алкилировании соответствующего незамещенного пиримидинселенона диметилсульфатом, описан в работе [1].

Аналогичные превращения осуществлены также с перхлоратом X. При действии на перхлорат X водного раствора селенида натрия с последующим подкислением реакционной смеси HCl выделяется темно-красный кристаллический селенон, который, судя по данным спектра ПМР, содержит примесь промежуточного продукта расщепления — 5-диэтиламиноселенокарбонилтио-3(1)-метил-4-тиобарбитуровую кислоту (XV) (в спектре наблюдаются малоинтенсивные сигналы N-этильных групп). С целью получения этого промежуточного продукта реакционную смесь сначала подкисляли уксусной кислотой, однако и в этом случае продукт содержал значительное количество селенона и выделить соединение XV в чистом виде не удалось.

После перекристаллизации неочищенного селенона из этанола с добавлением конц. HCl был выделен чистый селенон (XVI), спектр ПМР которого идентичен спектру 4-метил-5,7-диоксо(4H,6H)-1,3-дитиоло[4,5-d]пиримидин-2-селенона (XVI), полученного алкилированием незамещенного селенона [1]. Из этого мы заключили, что выделенный перхлорат, по-видимому, является изомером Ха.



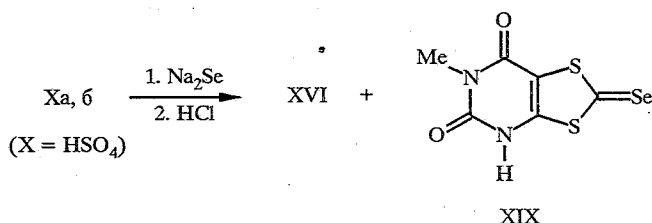
Для получения не описанного в литературе 4-метил-5,7-диоксо(4H,6H)-1,3-дитиоло[4,5-d]пиримидин-2-тиона (XVIII) перхлорат Ха обрабатывали водным раствором сульфида натрия. Полученный раствор после подкисления HCl дает тион XVIII с примесью (судя по спектру ПМР) 3-метил-5-диэтиламинотиокарбонилтио-4-тиобарбитуровой кислоты (XVII). После перекристаллизации из этанола с добавлением HCl выделен чистый тион XVIII — желтое кристаллическое вещество. Выход 50%.



В спектре ПМР тиона XVIII также наблюдается только один сигнал N-метильной группы при 3,37 м.д., что подтверждает наличие одного изомера.

Поскольку казалось маловероятным, что циклизация 1-метил-5-диэтиламинотиокарбонилтиобарбитуровой кислоты однозначно протекает только в одном направлении с образованием солей Ха, мы предположили, что второй изомер Хб не удастся выделить вследствие хорошей его растворимости. Поэтому для получения N-метилзамещенных селенонов был применен другой способ, исключая стадию выделения перхлората X в кристаллическом состоянии. Для этого после реакции циклизации соединения IV раствор разбавляли водой, нейтрализовали карбонатом

натрия и вводили в реакцию с селенидом натрия. После подкисления реакционной смеси HCl был получен темно-красный продукт реакции, который после повторной обработки HCl для полного завершения циклизации превратился в смесь изомерных селенонов XVI и XIX. Об этом свидетельствовало появление в спектре ПМР двух сигналов N-метильных групп (при 3,30 и 3,10 м. д.); соотношение изомеров XVI : XIX ~2 : 1 (судя по интегральной интенсивности сигналов).



Кристаллизацией этой смеси из этанола или 50% ДМФА получен чистый 4-метилизомер XVI.

Для выделения 6-метил-5,7-диоксо(4H,6H)-1,3-дителиоло[4,5-d]пиримидин-2-селенона (XIX) этанольный фильтрат после отделения изомера XVI упаривали досуха, сухой остаток (содержащий ~70% соединения XIX) разделяли на хроматографической колонке (силикагель, хлороформ—этил-ацетат, 3 : 1), перекристаллизовывали из 30% этанола. Таким образом был получен и охарактеризован изомер XIX — красно-коричневое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в этаноле, ацетоне, в горячей воде.

Таблица 1

Спектральные характеристики производных барбитуровой кислоты и 5,7-диоксо(4H, 6H)-1,3-дителиоло[4,5-d]пиримидина

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹ (характерные максимумы поглощения)		Спектр ПМР, δ, м.д. (ДМСО-D ₆ или CDCl ₃)
II	3172, 3044	1680, 1592	3,08 (3H, с, CH ₃); 7,40 и 7,50 (3H, м, C ₆ H ₅); 7,77 (2H, м, C ₆ H ₅); 10,45 (1H, с, NH)
IV·H ₂ O	3364, 3108, 2976, 2810	1706, 1596, 1272, 1206	1,24 и 1,37 (6H, два т, CH ₃ —C); 3,32 (3H, с, CH ₃ —N); 3,70 и 3,90 (4H, два кв, CH ₂ —N); 8,48 (1H, NH)
VIII	2980, 2840	1680, 1674, 1088	1,23 и 1,37 (6H, два т, CH ₃ —C); 3,35 (6H, с, CH ₃ —N); 3,75 и 3,91 (4H, два кв, CH ₂ —N)
IX	2988, 2944, 2896	1720, 1652, 1544	1,51 (6H, два м, CH ₃ —C); 3,35 и 3,64 (6H, два с, CH ₃ —C); 3,90 и 4,03 (4H, м, CH ₂ —N)
Xa	3160, 3108, 2988, 2824	1714, 1664, 1602, 1552, 1092, 864	1,50 (6H, т, CH ₃ —C); 3,55 (3H, с, CH ₃ —N); 3,90 (4H, м, CH ₂ —N); 12,5 (1H, уш. с, NH)
XII	2920	1697, 1569, 1065	3,40 (3H, с, CH ₃ —N ₍₆₎); 3,48 (3H, с, CH ₃ —N ₍₄₎)
XIV	2975, 2898	1698, 1655, 1566, 958	3,36 (3H, с, CH ₃ —N ₍₆₎); 3,47 (3H, с, CH ₃ —N ₍₄₎)
XVI	2964, 2856	1716, 1690, 1641, 1552, 950	3,31 (3H, с, CH ₃ —N); 11,20 (1H, с, NH)
XVIII	3152, 3028	1692, 1562, 1080, 1052, 846	3,37 (3H, с, CH ₃ —N); 12,08 (1H, с, NH)
XIX	3130, 2980, 2930	1734, 1718, 1632, 1578, 1582, 1515, 1016, 954	3,11 (3H, с, CH ₃ —N); 12,01 (1H, с, NH) (CDCl ₃); 3,14 (ДМСО-D ₆)

Таблица 2

Электронные спектры поглощения и константы кислотности
некоторых производных
5,7-диоксо(4Н, 6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидина в водных растворах

Соединение	рН раствора	λ_{max} нм, и ϵ в области 240...500 нм			pK _a
XVI	2,4	286 (5300)	340 (2000)	426 (20900)	7,6 ± 0,1
	10,0	293 (4900)		436 (21700)	
XIX	1,1	278 (6800)		422 (17600)	4,0 ± 0,1
	9,4	306 (10400)		435 (17200)	
	2,0	280 (5000)		425 (17300)	
5,7-Диоксо-(4Н, 6Н)-1,3-дитиоло[4,5- <i>d</i>]пиримидин-2-селенон [4]	8,0	308 (8100)		438 (16300)	4,84 ± 0,04
XVIII	2,4	267 (7300)	336 (3800)	388 (18100)	7,65 ± 0,05
	10,0	276 (6900)	310...320 (2600, перегиб)	399 (18100)	
5,7-Диоксо-(4Н, 6Н)-1,3-дитиоло[4,5- <i>d</i>]пиримидин-2-тион [4]	2,0	264 (7300)	330 (3650)	384 (18500)	5,09 ± 0,04
	8,0	290 (12000)	323 (4400)	402 (14000)	

Изомеры XVI и XIX довольно хорошо разделяются на хроматографической пластинке Silufol (R_f соответственно 0,64 и 0,78; хлороформ—этилацетат, 3 : 1). Нам удалось получить два изомерных N-метилзамещенных XVI и XIX, которые мы считали необходимым охарактеризовать ЭСП и константами ионизации. ЭСП и константы ионизации ранее были измерены для N-незамещенных производных дитиолопиримидина [4]. В ЭСП соединений XVI и XIX наблюдаются значительные различия при переходе от неионизированной формы к аниону (изменение рН от 1...2 до 9...10). Для 6-метилзамещенного XIX наблюдается батохромный сдвиг максимума в районе 270...350 нм с увеличением интенсивности, как это характерно для ионизации производных урацила по связи N₍₁₎—Н [4]. Напротив, для 4-метилзамещенного XVI в упомянутой области наблюдается только незначительный сдвиг максимума и уменьшение интенсивности поглощения (табл. 2). То же самое характерно для 4-метилзамещенного тиона XVIII. Таким образом, ЭСП подтверждают приписываемую XVI и XIX структуру и одновременно служат инструментом для определения местонахождения метильной группы.

Еще более ярко различия изомеров XVI и XIX проявляются в константах кислотности, измеренных спектрофотометрически в водных растворах [4]. Показано, что 6-метилпроизводное XIX является на 3,5 порядка более сильной NH-кислотой, чем 4-метилпроизводное XVI (pK_a соответственно 4,0 и 7,6). Весьма слабой NH-кислотой является 4-метилзамещенный тион XVIII (см. табл. 2). N-незамещенный селенон имеет pK_a = 4,84 [4]. Можно утверждать, что величина NH-кислотности является чувствительным инструментом для установления местонахождения заместителя у атомов азота 4- или 6-производных дитиолопиримидина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений сняты на приборе Specord M-80, спектры ¹H ЯМР — на приборе Bruker WH-90, внутренний стандарт ТМС. Электронные спектры поглощения сняты на приборе Specord UV-vis. Константы ионизации измерены по методике, описанной в [4].

Данные элементных анализов новых соединений на С, Н, Cl, I, N, S соответствуют вычисленным.

Бетаин 1-метил-5-фенилдоинобарбитуровой кислоты (II, $C_{11}H_9IN_3O_3$). К раствору 1,42 г (10 ммоль) 1-метилбарбитуровой кислоты (I) в 20 мл 1 н. водного раствора гидроксида натрия при перемешивании и охлаждении водой приливают раствор 3,22 г (10 ммоль) фенилдоинолиацетата в 40 мл метанола. Сразу начинает выпадать бесцветный осадок бетаина (II). Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре 1 ч, затем бетаин II отфильтровывают, на фильтре промывают разбавленным (1 : 1) метанолом, затем небольшим количеством ацетона. Выход продукта 2,8 г (81%). $T_{пл}$ 253...257 °С (разл.). Бетаин получается практически чистым. При необходимости его можно перекристаллизовывать из 50% ДМФА, но это связано со значительными потерями. $T_{пл}$ 255...260 °С (разл.).

1-Метил-5-диэтиламинотиокарбонилтиобарбитуровая кислота (IV, $C_{10}H_{15}N_3O_3S_2 \cdot H_2O$). К суспензии 3,44 г (10 ммоль) бетаина II в 15 мл ДМФА прибавляют 2,26 г (10 ммоль) тригидрата диэтилдитиокарбамата натрия. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре магнитной мешалкой до растворения (20...30 мин). Образовавшийся раствор выдерживают при ~20 °С 48 ч. Реакционную смесь разбавляют 100 мл абс. эфира; при этом выделяется маслянистый осадок натриевой соли 1-метил-5-диэтиламинотиокарбонилтиобарбитуровой кислоты (III). Растворители сливают, остаток растворяют в 30 мл теплой воды, раствор подкисляют HCl до pH 2. Постепенно выделяется бесцветный кристаллический осадок кислоты IV. Продукт фильтруют, на фильтре промывают водой. Выход 2,2 г (71%). $T_{пл}$ 97...102 °С (из этанола).

1,3-Диметил-5-диэтиламинотиокарбонилтиобарбитуровая кислота (VIII, $C_{11}H_{17}N_3O_3S_2$). Получают аналогично соединению IV из 3,58 г (10 ммоль) бетаина VI. Выход продукта 2,42 г (80%). Соединение VIII — бесцветное кристаллическое вещество. $T_{пл}$ 125...130 °С (из этанола или 2-пропанола).

4,6-Диметил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-диэтилиммоний перхлорат (IX, $C_{11}H_{16}ClN_3O_6S_2$). К 1,3 г (4 ммоль) соединения VIII приливают 5 мл конц. H_2SO_4 . Реакционную смесь нагревают 4 ч при температуре 70...80 °С. После охлаждения к реакционной смеси приливают 75 мл этилацетата, затем 100 мл диэтилового эфира, оставляют на сутки при ~5 °С. С образовавшегося маслянистого продукта декантируют растворитель, остаток растворяют в 10 мл воды, раствор нейтрализуют карбонатом натрия до pH 3...4, при необходимости фильтруют. К фильтрату добавляют 1,3 г перхлората натрия. Выпавший бесцветный осадок соединения IX отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды. Выход продукта 0,9 г (55%). $T_{пл}$ 165...166 °С. После перекристаллизации из воды с добавкой хлорной кислоты $T_{пл}$ 174...175 °С.

4,6-Диметил-5,7-диоксо-(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-тион (XII, $C_7H_6N_2O_2S_3$). К раствору 1 г (4,2 ммоль) $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 100 мл воды прибавляют 0,8 г (0,2 ммоль) перхлората IX. Реакционную смесь выдерживают 1 ч, полученный раствор при необходимости фильтруют, подкисляют соляной кислотой. Выпавший желтый осадок тиона XII отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Выход продукта 0,3 г (59%). $T_{пл}$ 173...174 °С.

4,6-Диметил-5,7-диоксо-(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селенон (XIV, $C_7H_6N_2O_2S_2Se$). Реакцию проводят в атмосфере аргона при комнатной температуре. Готовят водный раствор селенида натрия из 0,3 г (3,8 ммоль) Se и 0,3 г (7,2 ммоль) боргидрида натрия в 75 мл воды. К раствору при перемешивании прибавляют 1,2 г (3 ммоль) перхлората IX. Смесь перемешивают 30 мин, полученный раствор подкисляют HCl. Выпавший красный осадок селенона XIV фильтруют, на фильтре промывают водой. Выход продукта 0,6 г (66%). $T_{пл}$ > 160 °С (постепенное разложение). После перекристаллизации из этанола $T_{пл}$ > 170 °С (постепенное разложение).

4-Метил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-диэтилиммонийперхлорат (Ха, $C_{10}H_{14}ClN_3O_6S_2$). К 0,58 г (2 ммоль) соединения IV приливают 3 мл конц. H_2SO_4 . Реакционную смесь нагревают 4 ч при температуре 70...80 °С. Образуется мутный раствор. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 50 мл этилацетата, затем добавляют 70 мл диэтилового эфира и оставляют на 24 ч при ~5 °С. С образовавшегося маслянистого слоя декантируют растворитель, остаток растворяют в ~10 мл воды, раствор обрабатывают карбонатом натрия до pH 3...4, фильтруют. К фильтрату добавляют 0,5 г (4 ммоль) перхлората натрия. Выпавший бесцветный осадок перхлората Ха отфильтровывают, промывают на фильтре водой. Выход продукта 0,32 г (43%). $T_{пл}$ 240...245 °С. После перекристаллизации из воды, содержащей $HClO_4$, $T_{пл}$ 243...245 °С.

4-Метил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-тион (XVIII, $C_6H_4N_2O_2S_3$). К раствору 1 г (4,2 ммоль) $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 100 мл воды прибавляют 0,74 г (2 ммоль) перхлората Ха, реакционную смесь выдерживают 1 ч, полученный раствор фильтруют. Фильтрат подкисляют HCl. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход тиона XVIII 0,22 г (50%). $T_{пл}$ 240...255 °С. Перекристаллизовывают из этанола с добавкой конц. HCl, $T_{пл}$ 255...260 °С.

4-Метил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селенон (XVI, $C_6H_4N_2O_2S_2Se$). Реакцию проводят в атмосфере аргона при комнатной температуре. К раствору селенида натрия, приготовленного из 0,2 г (2,5 ммоль) селена и 0,2 г (5,3 ммоль) боргидрида натрия в 50 мл воды, при перемешивании магнитной мешалкой постепенно прибавляют 0,74 г (2 ммоль) перхлората Ха, реакционную смесь перемешивают 30 мин. Подачу аргона прекращают, полученный раствор подкисляют HCl до pH ~2. Выпавший красный осадок селенонa XVI через 12 ч отфильтровывают, на фильтре промывают водой. Получают 0,5 г (89%) неочищенного селенонa. $T_{пл}$ 300 °С. Кристаллизуют из этанола с добавкой конц. HCl. Соединение идентично описанному ранее [1].

6-Метил-5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селенон (XIX, $C_6H_4N_2O_2S_2Se$). К 1,84 г (6 ммоль) соединения IV приливают 10 мл конц. H_2SO_4 . Смесь нагревают 4 ч при температуре 70...80 °С. После охлаждения образовавшийся мутный раствор выливают в 150 мл воды, нейтрализуют карбонатом натрия до pH ~7. Отфильтрованный раствор при перемешивании постепенно приливают к свежеприготовленному водному раствору селенида натрия, приготовленного из 0,68 г (8,6 ммоль) Se и 0,68 г (18 ммоль) $NaBH_4$ в 150 мл воды в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин в атмосфере аргона, затем подачу аргона прекращают, раствор подкисляют HCl до pH 1...2, оставляют на 12 ч. Выпавший красный осадок отфильтровывают, на фильтре промывают водой. Продукт суспендируют в 25 мл конц. HCl и через 8 ч фильтруют, промывают водой. Получают 1,45 г (86%) смеси изомерных селенонов XVI и XIX. Данные тонкослойной хроматографии (пластинки Silufol UV, элюент хлороформ—этилацетат, 3 : 1): для соединения XIX R_f 0,78, для соединения XVI R_f 0,64.

Для получения чистого 4-изомера XVI продукт кристаллизуют из этанола. Получают 0,7 г. $T_{пл}$ 300 °С.

Для получения 6-изомера XIX фильтрат, полученный после кристаллизации смеси селенонов из этанола, упаривают досуха. Остаток, содержащий ~70% соединения XIX, разделяют на хроматографической колонке. Наполнитель — силикагель, элюент хлороформ—этилацетат, 3 : 1. Полученный селенон XIX перекристаллизовывают из 30% этанола. Получают 0,15 г темно-красно-коричневого селенонa XIX. $T_{пл}$ > 300 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейланд О. Я., Ходорковский В. Ю., Тилиха В. Ж. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1667.
2. Conrad M. // Lieb. Ann. — 1905. — Bd 340. — S. 310.
3. Нейланд О. Я., Нейман Д. Э. // ЖОрХ. — 1970. — № 6. — С. 2509.
4. Нейланд О. Я., Загорская Н. Н. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 416.