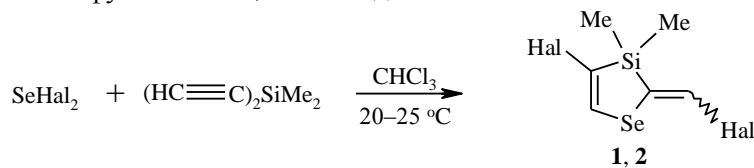


СИНТЕЗ 3,6-ДИГАЛОГЕН-4,4-ДИМЕТИЛ-1,4-СЕЛЕНАСИЛАФУЛЬВЕНОВ

Ключевые слова: 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвены, дигалогениды селена, диметилдиэтинилсилан.

Известно присоединение к ацетиленам тетрагалогенидов селена и Se_2Cl_2 [1–3]. Реакция электрофильного присоединения органических селененилгалогенидов к ацетиленам является основным методом синтеза 2-галогенвинилселенидов [4–6]. Сведения о присоединении к ацетиленам дигалогенидов селена в литературе отсутствуют.

Нами установлено, что дихлорид и дибромид селена, генерированные *in situ* из элементарного селена и галогенирующих агентов (хлористый сульфурил, бром), могут быть использованы в синтезе новых классов гетероциклических соединений. Присоединение дихлорида и дибромид селена к диметилдиэтинилсилану приводит к ранее неизвестным гетероциклическим системам, 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвеном **1**, **2** с выходом 70–72%.



1 Hal = Cl, 2 Hal = Br

Реакция протекает в хлороформе при комнатной температуре в течение 3–4 ч. Строение продуктов **1** и **2** (смесь *Z*- и *E*-изомеров) доказано с помощью спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{77}Se и подтверждено данными элементного анализа. Соотношение *Z*- и *E*-изомеров установлено с помощью спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР снимали в CDCl_3 , рабочая частота: 400 (^1H), 100 (^{13}C), 79 (^{29}Si) и 76 МГц (^{77}Se).

4,4-Диметил-3,6-дихлор-1,4-селенасилафульвен (1) (смесь *Z*- и *E*-изомеров, 5 : 1). Выход 72%. *Z*-Изомер. Спектры ЯМР ^1H : δ , м. д. (*J*, Гц): 7.15 (1H, д, *J* = 1, =CHSe), 6.64 (1H, д, *J* = 1, =CHCl), 0.37 (6H, с, CH_3); ^{13}C , δ , м. д.: 134.60 (SiCSe), 130.04 (=CHSe), 125.52 (SiCCl), 122.69 (=CHCl), –2.35 (CH_3Si); ^{29}Si , δ , м. д.: 5.6; ^{77}Se , δ , м. д. (*J*, Гц): 492 ($^2J_{\text{Se-H}} = 54$, $^3J_{\text{Se-H}} = 12$). *E*-Изомер. Спектры ЯМР: ^1H , δ , м. д.: 7.10 (1H, с, =CHSe), 6.61 (1H, с, =CHCl), 0.49 (6H, с, CH_3); ^{13}C , δ , м. д.: 132.88 (SiCSe), 129.42 (=CHSe), 124.88 (SiCCl), 122.69 (=CHCl), –3.95 (CH_3Si); ^{29}Si , δ , м. д.: 7.1; ^{77}Se , δ , м. д. (*J*, Гц): 504 ($^2J_{\text{Se-H}} = 55$, $^3J_{\text{Se-H}} = 9$). Найдено, %: C 28.10; H 3.30; Cl 28.12; Se 31.04; Si 11.14. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{SeSi}$. Вычислено, %: C 27.92; H 3.10; Cl 27.53; Se 30.59; Si 10.86.

3,6-Дибром-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвен (2) (смесь *Z*- и *E*-изомеров, 6 : 1). Выход 70%. *Z*-Изомер. Спектры ЯМР ^1H : δ , м. д. (*J*, Гц): 7.43 (1H, д, *J* = 1, =CHSe), 6.93 (1H, д, *J* = 1, =CHBr), 0.35 (6H, с, CH_3); ^{13}C , δ , м. д.: 139.76 (SiCSe), 132.29 (=CHSe), 112.45 (SiCBr), 111.44 (=CHBr), –2.49 (CH_3Si); ^{29}Si , δ , м. д.: 7.7; ^{77}Se , δ , м. д. (*J*, Гц): 553 ($^2J_{\text{Se-H}} = 54$, $^3J_{\text{Se-H}} = 14$). *E*-Изомер. Спектры ЯМР: ^1H , δ , м. д.: 7.35 (1H, с, =CHSe), 6.80 (1H, с, =CHBr), 0.49 (6H, с, CH_3); ^{13}C , δ , м. д.: 133.18 (SiCSe), 131.40 (=CHSe), 111.38 (SiCBr), 109.64 (=CHBr), –3.88 (CH_3Si); ^{29}Si , δ , м. д.: 6.8; ^{77}Se , δ , м. д. (*J*, Гц): 568 ($^2J_{\text{Se-H}} = 56$, $^3J_{\text{Se-H}} = 11$). Найдено, %: C 21.93; H 2.48; Br 46.15; Se 21.80; Si 8.09. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{SeSi}$. Вычислено, %: C 20.76; H 2.31; Br 46.12; Se 22.74; Si 8.07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. F. Riley, J. Flato, D. Bengels, *J. Org. Chem.*, **27**, 2651 (1962).
2. W. Reid, G. Sell, *Synthesis*, 447 (1976).
3. В. Г. Лендел, Б. И. Пак, В. Ю. Мигалина, П. Кучи, М. Дзурилла, П. Кристиан, *ЖОрХ*, **26**, 1849 (1990).
4. G. H. Schmid, in *The Chemistry of The Carbon-Carbon Triple Bond*, Ed. S. Patai, John Wiley & Sons, Chichester, 1978, 275.
5. T. G. Back, in *Organoselenium Chemistry*, Ed. D. Liotta, John Wiley & Sons, New York, 1987, 1.
6. V. A. Potapov, S. V. Amosova, B. V. Petrov, A. A. Starkova, R. N. Malyushenko, *Sulfur Lett.*, **21**, 109 (1998).

**В. А. Потапов, С. В. Амосова, О. В. Белозерова,
А. И. Албанов, О. Г. Ярош, М. Г. Воронков**

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033
e-mail: amosova@iioch.irk.ru

Поступило в редакцию 26.03.2003

