

П. Арсенян, К. Оберте, О. Пудова, Э. Лукевиц

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ

(ОБЗОР)

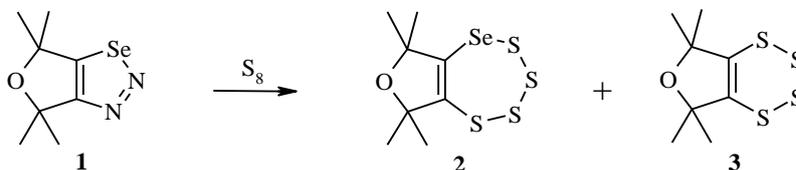
Обобщены литературные данные за последние 15 лет и результаты собственных исследований химических свойств селенадиазолов.

Ключевые слова: селен, селенадиазол.

1,2,3-Селенадиазол и его производные играют существенную роль в решении многих теоретических и практических вопросов органической химии [1], чем и объясняется интерес исследователей к этим соединениям. Соединения, содержащие селенадиазольный цикл, проявляют ароматический характер, а также обладают очень важной способностью к отщеплению молекулы азота и селена с раскрытием цикла и образованием как продуктов ациклического ряда, так и новых гетероциклов [2, 3]. Следовательно они представляют собой перспективные объекты для изучения механизмов некоторых реакций и синтеза многочисленных интересных в практическом плане соединений [4].

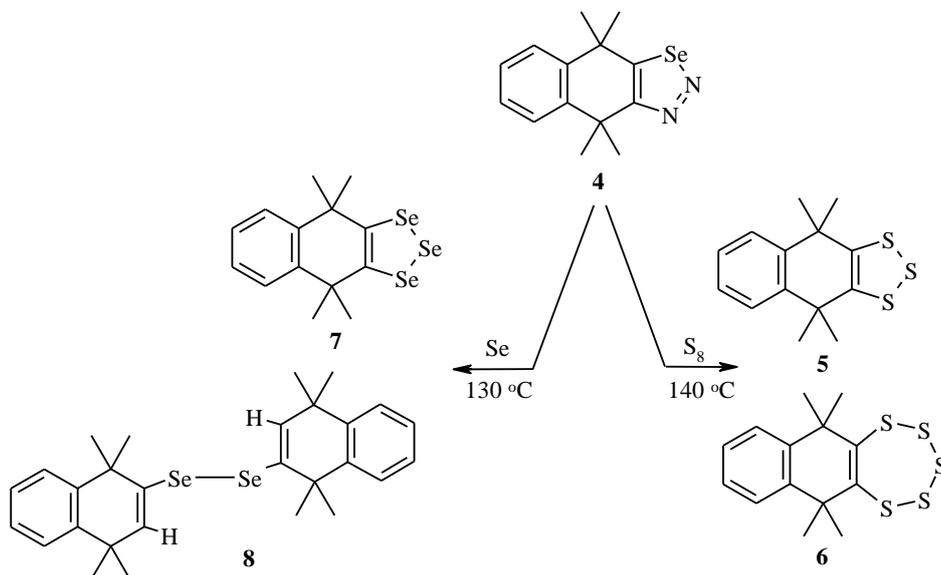
1. Синтез полисерных и полиселеновых соединений

Синтез циклических полисульфидов и селенидов привлекает особое внимание исследователей не только из-за уникальных физико-химических свойств, но и биологической активности этих веществ [5–8]. Сплавление 4,4,6,6-тетрамethyl-4,6-дигидрофуро[3,4-*d*]-1,2,3-селенадиазола (**1**) с элементарной серой при 120 °С в течение 10 мин приводит к образованию 1,2,3,4-тетратиона-5-селенемина **2** (22%) и 1,2,3,4-тетратиона **3** (39%) [9].

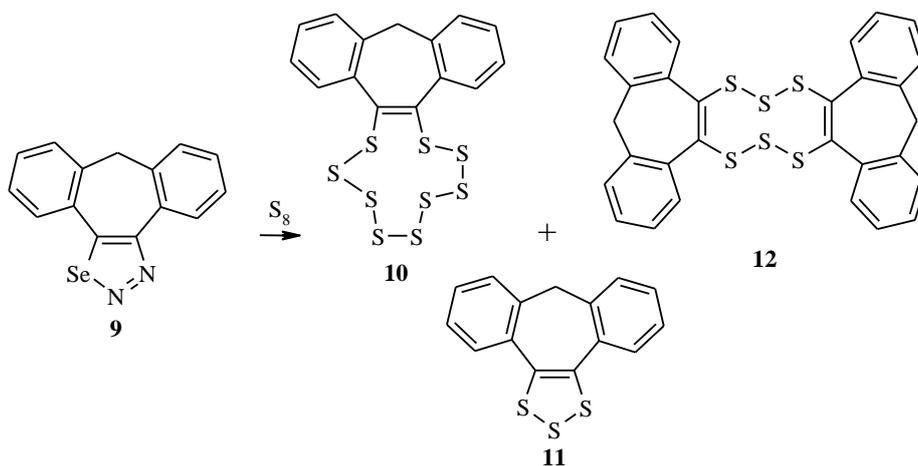


При нагревании 1,2,3-селенадиазола **4** с избытком элементарной серы при 140 °С в течение 4 сут образуется смесь 1,2,3-тритиола **5** (25%) и 1,2,3,4,5-пентатиопина **6** (11%). Полисульфид **6** образуется не напрямую из селенадиазола, а в реакции 1,2,3-тритиола **5** с серой. Равновесие наступает при соотношении **5** : **6**, **3** : **1** [10]. Селенадиазол **4** абсолютно инертен по отношению к элементарному селену в обычных растворителях,

таких как ДМФА, однако в смеси ДМФА–трибутиламин (1:1) реакция с селеном приводит к смеси продуктов: 4,4,9,9-тетраметил-4,9-дигидро-1,2,3-триселенациклопента[*b*]нафталина (**7**) (17%) и диселенида **8** (15%). Более того, проведение реакции в чистом трибутиламине дает исключительно **7** с выходом 25%.



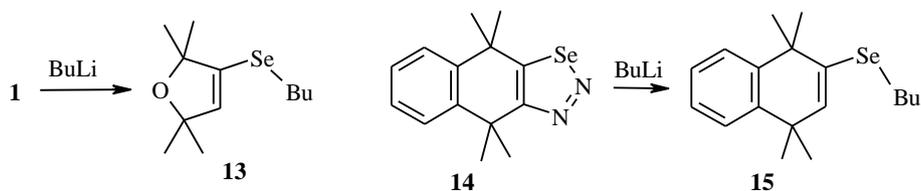
Несколько иные продукты образуются при сплавлении серы с 8,8-дибензо(3,4;6,7)циклогепта[1,2-*d*]-1,2,3-селенадиазолом (**9**). Реакцию проводили при 120–125 °С в течение 10 ч в атмосфере азота. Продукты идентифицировали с помощью ЯМР и РСА. Наряду с 1,2,3-трисульфидом **11** (37%) и гексатиенином **12** (7%) был получен полисульфид нового типа **10** с выходом 12%.



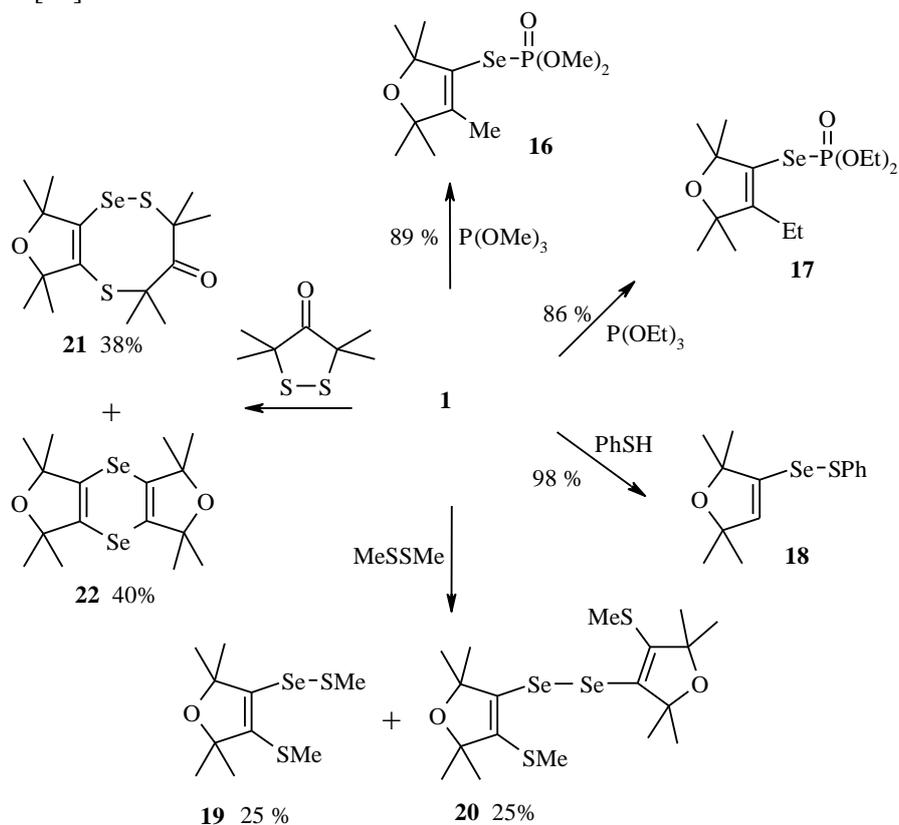
Соединения **11** и **12** термически стабильны, однако нонатиациклоундецен **10** при нагревании выше 130 °С разлагается на смесь различных полисульфидов. Механизм термолитического разложения селенадиазола **9** представляется как атака атома селена активированным радикалом серы с последующим отщеплением молекулы азота и циклизацией [11].

2. Реакции с нуклеофильными и электрофильными реагентами

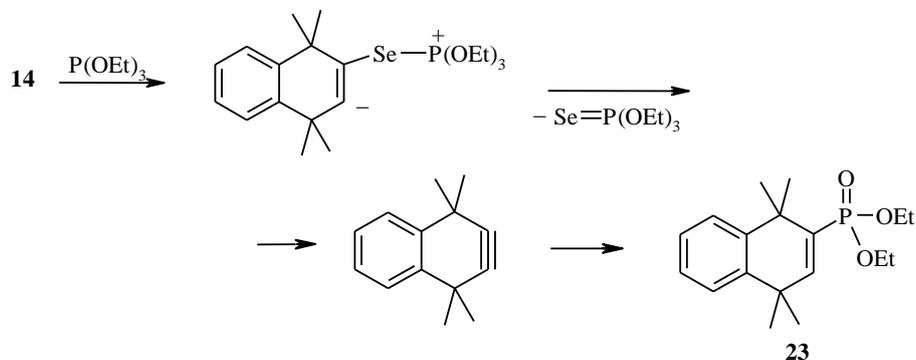
Продуктом реакции дигидрофуро[3,4-*d*]-1,2,3-селенадиазола **1** с бутиллитием в ТГФ при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ является бутилвинилселенид **13** с выходом 53%. Аналогично был получен 1,1,4,4-тетраметил-2-бутилселанил-1,4-дигидро-нафталин (**15**) с выходом 47% из 4,4,9,9-тетраметил-1-селена-2,3-диаза-2-циклопента[*b*]нафталина (**14**) [12].



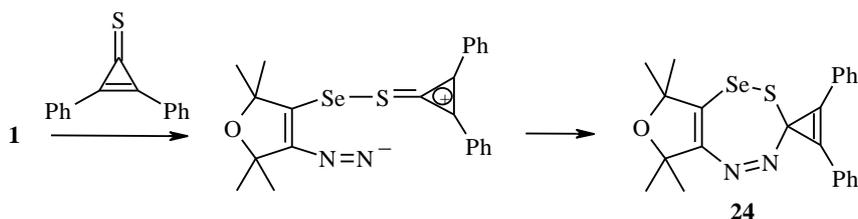
При использовании более мягких нуклеофильных агентов, триалкилфосфитов, тиолов и дисульфидов, реакции протекают с раскрытием селенадиазольного цикла и образованием селенсодержащих продуктов **16–18**. В реакции селенадиазола **1** с диметилдисульфидом образуются соединения **19** и **20**, а также некоторое количество продукта димеризации интермедиата **22**. Диселенид **20**, по-видимому, образуется вследствие разрыва слабой связи S–Se с последующей рекомбинацией в условиях реакции [12].



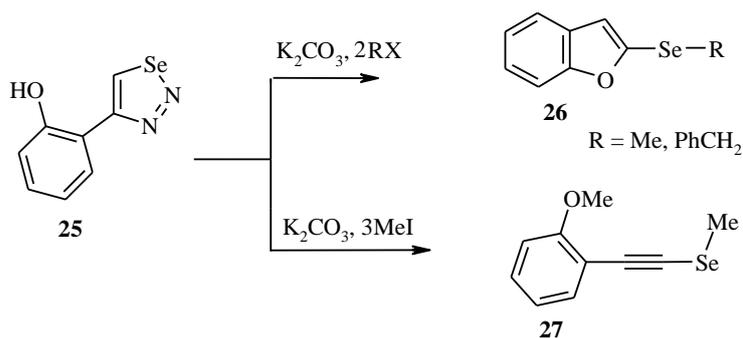
В то же время взаимодействие соединения **14** с триэтилфосфитом происходит иначе. Данные спектров ЯМР свидетельствуют об отсутствии селена в продукте реакции. Количественное образование фосфорорганического производного **23** происходит вследствие повышения стабильности циклогексинового интермедиата по сравнению с циклопентиновым.



Обработка селенадиазола **1** эквимольным количеством дифенилциклопропентиона также приводит к образованию интересного продукта циклизации с выходом 90%. Процесс начинается с разрыва связи Se–N, но без последующего элимирования молекулы азота. Далее образующийся интермедиат превращается в новый семичленный гетероцикл **24** [12].



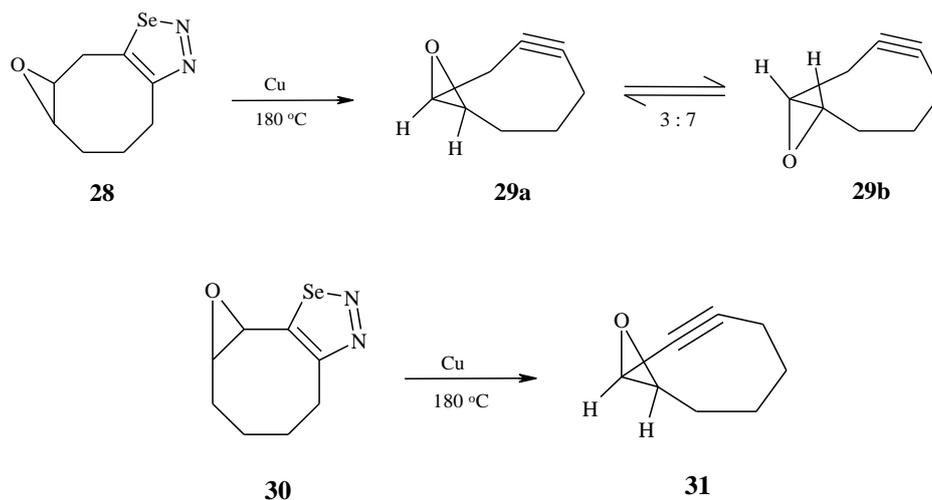
Попытка обработать 2-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)фенол (**25**) двумя эквивалентами иодистого метила или хлористого бензила в присутствии карбоната калия в кипящем ацетоне приводит к расщеплению селенадиазольного цикла и образованию бензофуранового производного **26**.



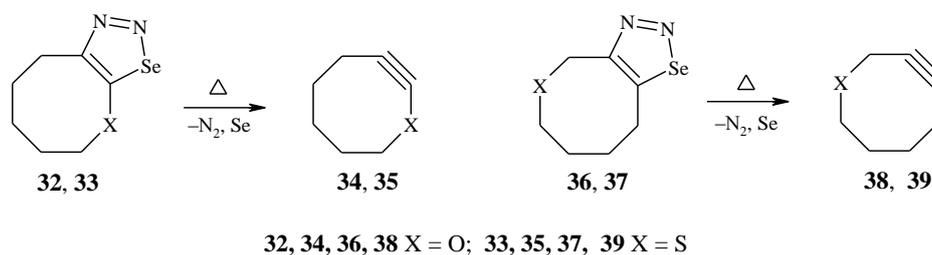
При использовании 3 эквивалентов иодистого метила был получен метил(*o*-метоксифенилэтинил)селенид **27** с выходом 59%, а также следы бензофурана **26** [13, 14].

3. Пиролиз

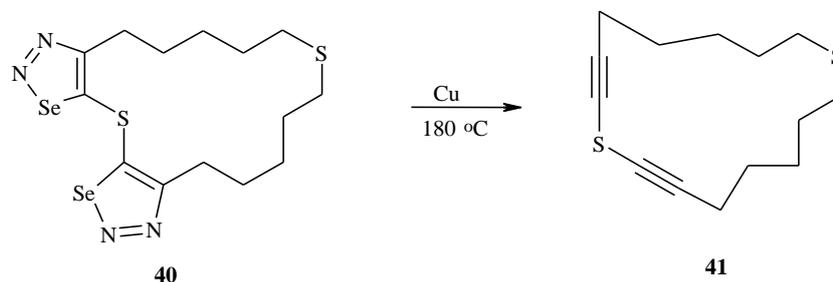
Пиролиз трициклического селенадиазола **28** на медном порошке при 180 °С приводит к образованию смеси изомеров циклического ацетилена **29a** и **29b** с общим выходом 25% [15, 16]. Конформационное равновесие для **29a** и **29b** составляет 3:7. Этинилоксиран **31** получен с выходом 17% из селенадиазола **30**. Образуется лишь один конформер [17].



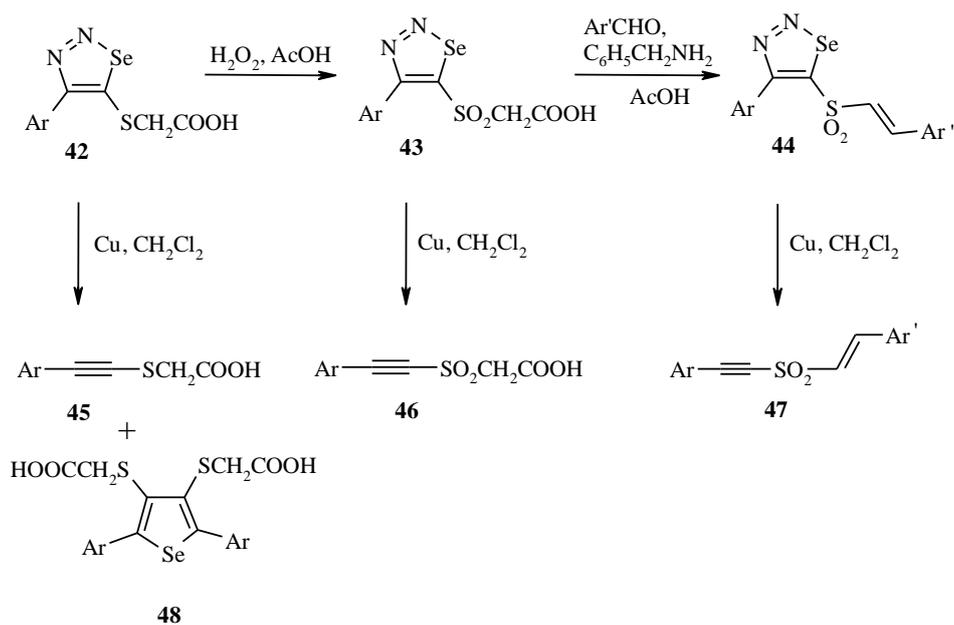
В случае термолиза 6,7,8,9-тетрагидро-5H-оксоино[3,2-*d*]-1,2,3-селенадиазола (**32**) выделить циклический ацетилен **34** не удалось [18]. Замена атома кислорода в **32** на серу (соединение **33**) увеличивает стабильность образующегося тиаацетилена **35** (35%) [19]. Термолиз региоизомеров **36** (X = O), **37** (X = S) происходит с отщеплением молекулы азота и элементарного селена и с образованием циклических ацетиленов **38** (59%) и **39** (67%).



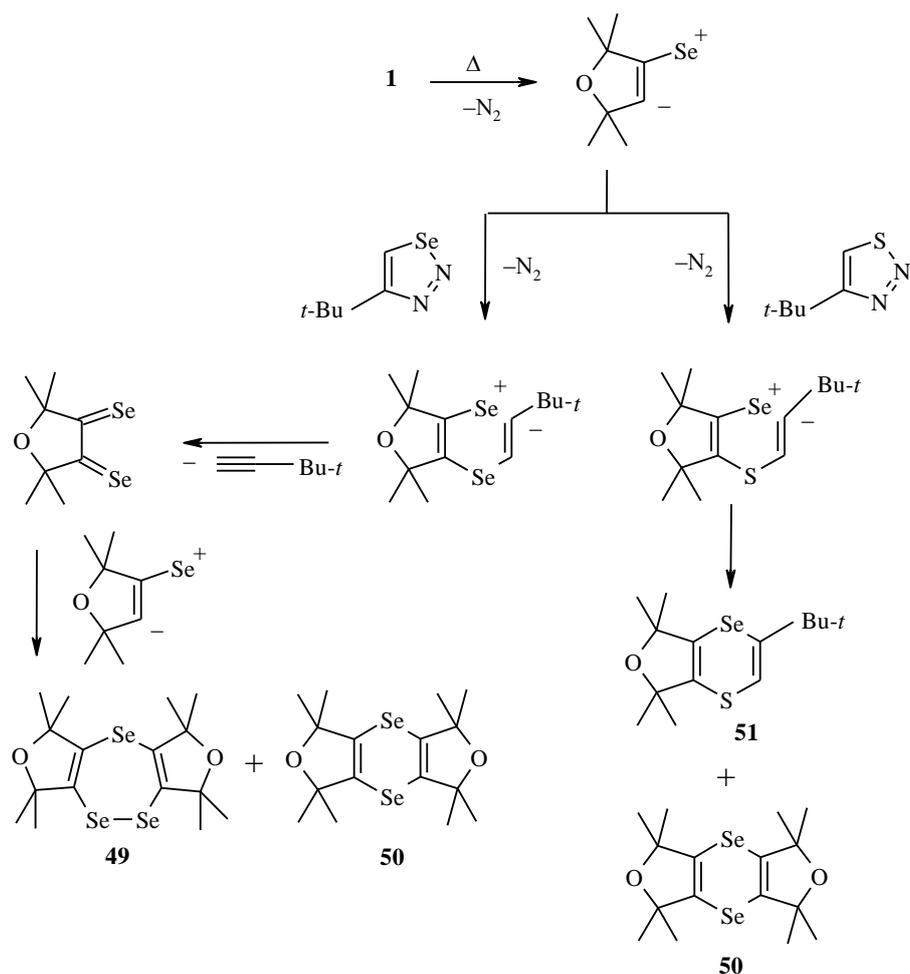
Для получения макроциклического диэтинилсульфида **41** использовался пиролиз исходного селенадиазола **40** в присутствии медного порошка при 180 °С при пониженном давлении в течение 20 мин. 1,9-Ди-тиаацетилгексадека-2,15-дин (**41**) образуется с выходом 55% [20].



Сульфоны **45**, **46** и 2-арилэтинил-2'-арилэтинилсульфоны **47** могут быть получены пиролизом соответствующих 1,2,3-селенадиазолов **42–44** при 200 °С в присутствии порошка меди. При этом образуется 58% 2-арилэтинилтиоуксусной кислоты **45**, а димеризованного продукта (2,5-диарилселенофен-3,4-бис(тиоуксусной кислоты) (**48**) – 18%. Однако при окислении серы до сульфона в исходном селенадиазоле при пиролизе образуются исключительно арилэтинилсульфоуксусная кислота **46** и *E*-2-арилэтинил-2'-арилэтинилсульфон **47** [21].



Реакция соединения **1** с 4-*трет*-бутил-1,2,3-селенадиазолом в течение 24 ч в кипящем бензоле приводит к образованию 1,2,5-триселепина **49** (58%) и 1,4-диселенина **50** (30%), а в отсутствие 4-*трет*-бутил-1,2,3-селенадиазола в реакционной смеси – к образованию с высоким выходом 1,4-диселенина **50**.

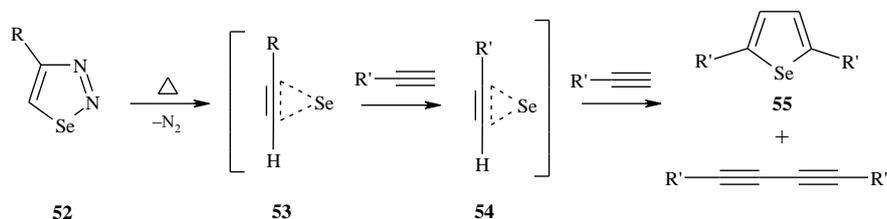


Поскольку селенадiazол **1** инертен в реакции с элементарным селеном, механизм взаимодействия может быть рассмотрен как нуклеофильная атака образующегося интермедиата на атом селена 4-*tert*-бутил-1,2,3-селенадiazола с последующим отщеплением 3,3-диметилбутина и образованием 1,2-диселенона. Факт нуклеофильной атаки подтверждается образованием 1,4-тиаселенинового производного **51** в результате взаимодействия **1** с 4-*tert*-бутил-1,2,3-тиадiazолом [22].

При продолжительном нагревании 4-арилселенадiazолов с высокими выходами образуются 2,5-диарилселенофены. Термолиз 4-фенил-1,2,3-селенадiazола при 140 °С приводит к образованию только 2,5-дифенилселенофена, однако при более высоких температурах (240–250 °С) наряду с 2,5-изомером был выделен 2,5-дифенилселенофен как побочный продукт [23, 24].

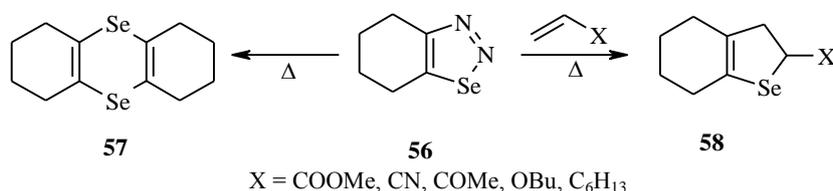
В случае проведения термолиза 4-фенил(2-тиенил)селенадiazолов **52** в присутствии арилацетиленов образуются дизамещенные селенофены. Смесь различных симметричных и несимметричных 2,5-дизамещенных селенофенов с низким выходом получена при использовании двух

эквивалентов арилацетилена. Для улучшения селективности процесса была проведена оптимизация соотношения арилацетилена и селенадиазола. Найдено, что использование десятикратного избытка арилацетилена приводит к образованию лишь одного 2,5-диарилселенофена **55** [25]. Во всех случаях реакция сопровождалась образованием 1,4-диарилбута-1,3-диенов.

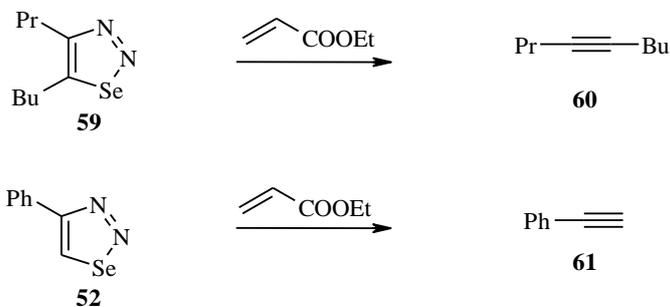


В начале процесса происходят элиминирование молекулы азота и образование интермедиатов **53** (R = фенил, 2-тиенил), которые далее превращаются в соединение **54** [R' = фенил, 2-пиридил, 3-(6-метилпиридил)]. Последние вступают в реакцию [2+3]-циклоприсоединения со второй молекулой арилацетилена (R'-C≡CH). Выход 2,5-диарилселенофенов **55** составляет до 80%. Синтез диарилселенофенов **55** с использованием 4-фенилселенадиазола **52** предпочтительнее, чем из 4-(2-тиенил)селенадиазола.

Термолиз 4,5,6,7-тетрагидробензо-1,2,3-селенадиазола **56** при 150 °C приводит к образованию 1,4-диселенина **57** с выходом 82%. При проведении реакции в присутствии 200 экв. CH₂=CH-X образуются бициклические дигидроселенофены **58** (12–76%) [26].



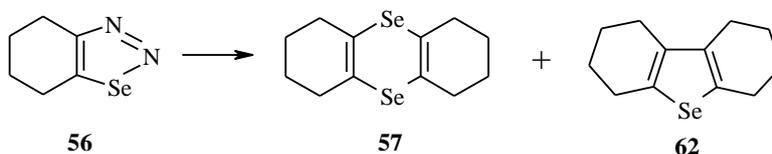
В циклоприсоединении к винилбутиловому эфиру (X = OBu) и октену-1 (X = C₆H₁₃) 1,4-диселенин **57** выделен как основной продукт реакции (71–74%). Повышение выхода дигидроселенофена **58** обусловлено электроноакцепторными свойствами заместителя у двойной связи.



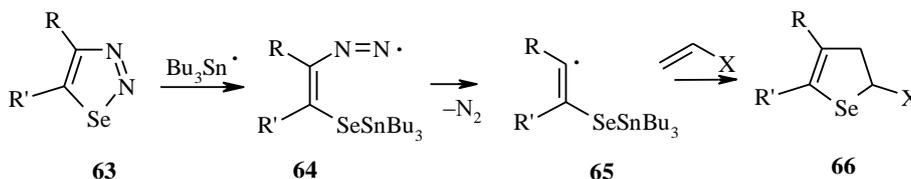
4-Пропил-5-бутилселенадиазол **59** и 4-фенилселенадиазол **52** в аналогичных условиях термоллиза превращаются в ацетилены **60** и **61**, образования дигидроселенофенов не происходит.

4. Радикальные реакции

Свободнорадикальные реакции, инициируемые станил-радикалом, широко применяются в органическом синтезе [27–29]. Нагревание селенадиазола **56** в бензоле в течение 5 ч в присутствии каталитического количества станнына (Bu_3SnH , $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и AIBN приводит к образованию смеси 1,4-диселенина **57** (77–81%) и селенофена **62** (7–15%) [30].



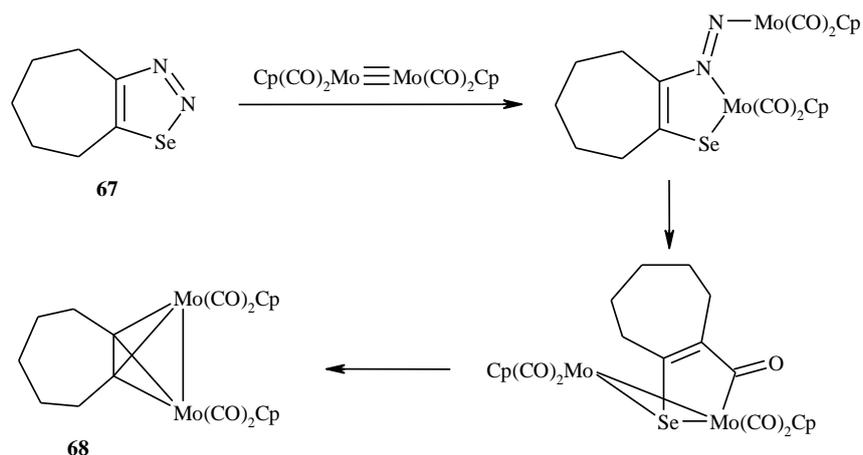
Для получения дигидроселенофенов **66** использовали свободнорадикальную реакцию селенадиазола **63** с 200 экв. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ (бензол, 80°C , 5 ч) [30].



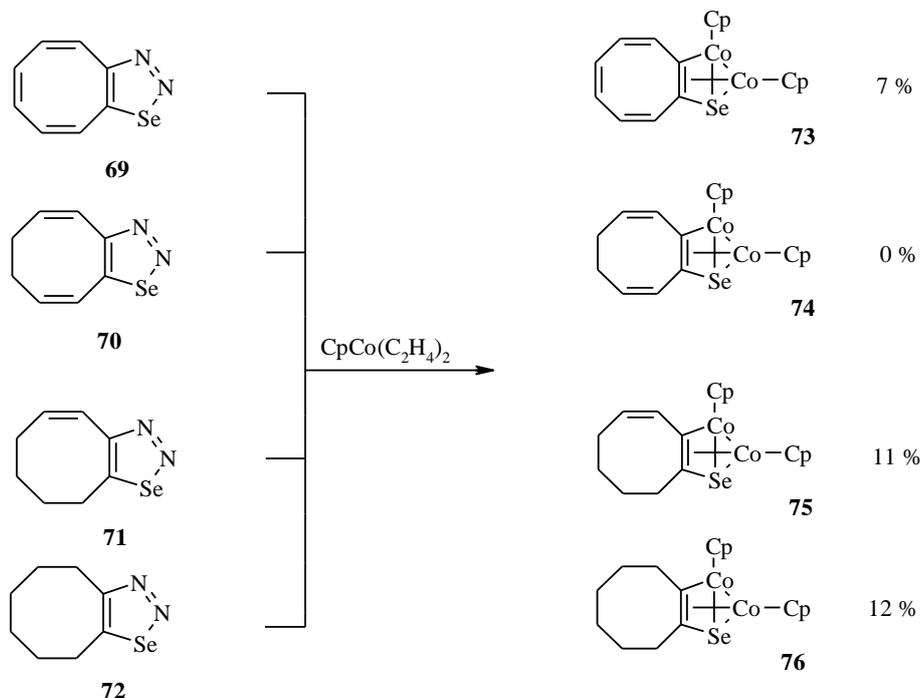
Ход реакции основан на атаке трибутилстаннильного радикала на исходный 1,2,3-селенадиазол **63** с раскрытием цикла и образованием интермедиата **64**. Далее радикал **64** превращается в более энергетически выгодный интермедиат **65** путем элиминирования молекулы азота. Последующее взаимодействие с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ замещенного этилена приводит к отщеплению трибутилстаннильного радикала и образованию дигидроселенофена **66**. Замена атома селена в соединениях **63** на серу приводит к полной неактивности в свободнорадикальных процессах.

5. Реакции с комплексами переходных металлов

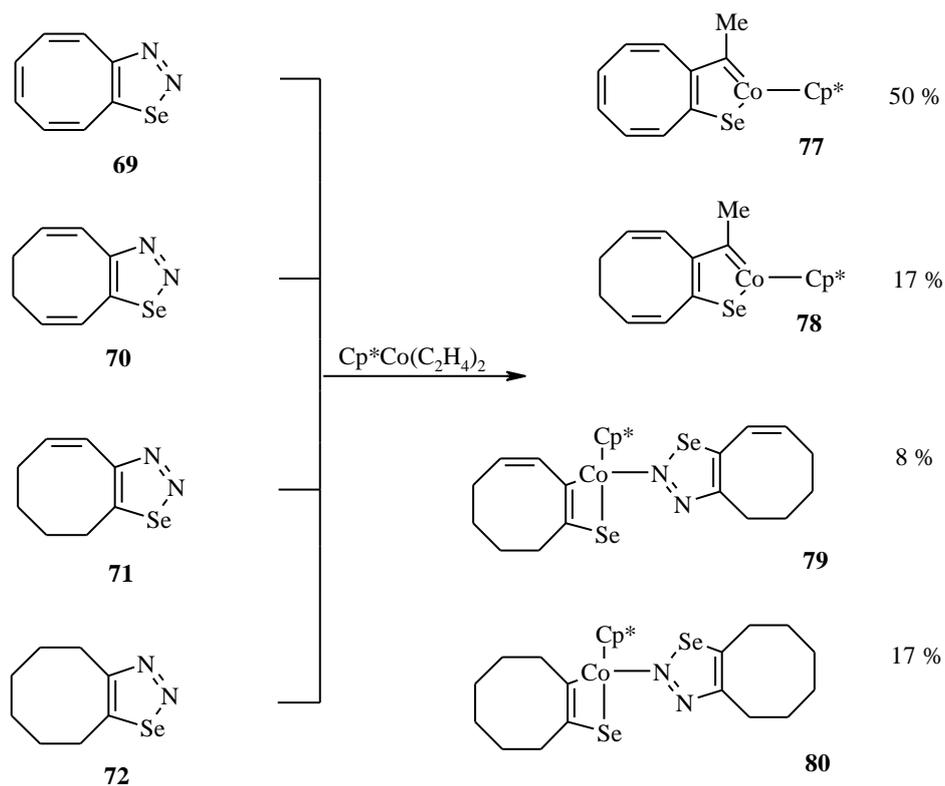
Взаимодействие циклогептено-1,2,3-селенадиазола с двукратным избытком $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ приводит к образованию димолибденового комплекса с выходом 10%. Структура комплекса подтверждена с помощью РСА [31].



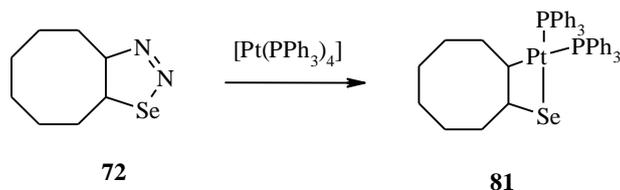
При обработке селенадиазолов **69–72** одним эквивалентом $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co(C}_2\text{H}_4)_2$ в диэтиловом эфире происходят выделение газа и выпадение черного осадка. Продукты **73–76** были очищены на хроматографической колонке, их структура подтверждена методом РСА [32, 33].



Замена циклопентадиенильного заместителя на пентаметилциклопентадиенильный $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co(C}_2\text{H}_4)_2]$ приводит к значительному изменению хода реакции [32, 33]. Пятичленные гетероциклы **77** и **78**, содержащие атомы селена и кобальта, образуются вследствие отщепления молекулы азота от исходного селенадиазола с последующим присоединением кобальта и молекулы этилена. Напротив, реакция $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co(C}_2\text{H}_4)_2$ с 2 экв. селенадиазолов **69–72** приводит к четырехчленным гетероциклам **79** и **80**.



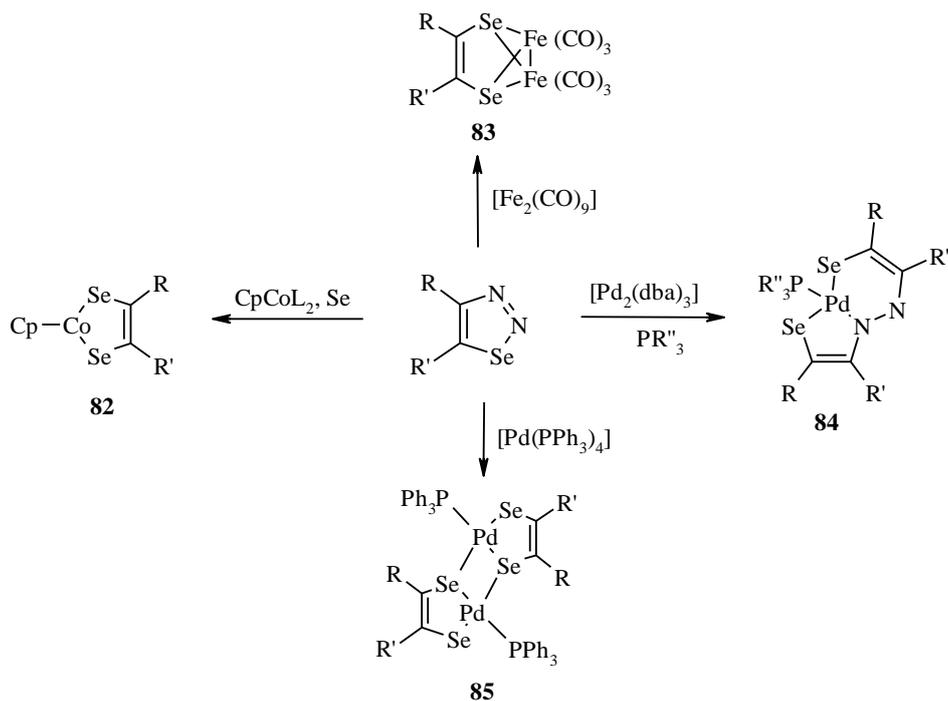
Селенакетокарбеновый комплекс **81** с высоким выходом получен взаимодействием тетраakis(трифенилфосфино)платины $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ с 3а,4,5,6,7,8,9,9а-октагидроциклоокта-1,2,3-селенадiazолом (**72**) [34].



Циклопентадиенилкобальтдиселеноны **82** были выделены из реакционной смеси после кипячения исходного селенадiazола, селенового порошка и трифенилфосфинового или карбонильного комплекса кобальта [35].

Образование дижелезных диселенолатов **83** происходит при комнатной температуре в сухом гексане при обработке исходного селенадiazола 1 экв. нанокarbонилдижелеза $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ [36].

Нагревание смеси селенадiazола, трис(добензилиденацетоната) дипалладия $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ и триалкилфосфина приводит к образованию палладиевых комплексов нового типа с Se, N, Se-тридентатными лигандами **84** [37].



R, R' = H, Ph, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₆; R'' = Et, Bu; L = CO, PPh₃

В отличие от реакции селенадизола с Pt(PPh₃)₄ в случае палладиевого аналога образуются продукты иной структуры. Димер 1,3-диселена-2-палладийциклопентена **85** был получен при нагревании двух эквивалентов селенадизола с [Pd(PPh₃)₄] [38].

Авторы выражают искреннюю благодарность Латвийскому совету по науке (грант № 189) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Ando, N. Tokitoh, *Heteroatom Chem.*, **1** (1991).
2. D. H. Reid, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: A Review of the Literature 1982–1995*. Ed. R. C. Storr, Pergamon, Oxford, 1996, **4**, 743.
3. M. Regitz, S. Krill, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **99**, 15 (1996).
4. G. Mugesh, W.-W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, **101**, 2125 (2001).
5. D. N. Harpp, R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6045 (1982).
6. G. M. Whitesides, J. Houk, M. A. K. Patterson, *J. Org. Chem.*, **48**, 112 (1983).
7. R. Sato, T. Kimura, T. Goto, M. Saito, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6291 (1988).
8. R. Sato, T. Kimura, T. Goto, M. Saito, C. Kabuto, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3453 (1989).
9. W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4833 (1987).
10. N. Tokitoh, H. Ishizuka, W. Ando, *Chem. Lett.*, 657 (1988).
11. N. Tokitoh, Y. Okano, W. Ando, M. Goto, H. Maki, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5323 (1990).
12. W. Ando, Y. Kumamoto, H. Ishizuka, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4707 (1987).
13. M. L. Petrov, M. A. Abramov, V. Dekhaen, *Russ. J. Org. Chem.*, **36**, 605 (2000).
14. M. A. Abramov, W. Dehaen, B. D'hooge, M. L. Petrov, S. Smeets, S. Toppet, M. Voets, *Tetrahedron*, **56**, 3933 (2000).
15. H. Meier, W. Mayer, H. Kolshorn, *Chem. Ber.*, **120**, 685 (1987).

16. C. Antony-Mayer, H. Meier, *Chem. Ber.*, **121**, 2013 (1988).
17. W. Mayer, H. Meier, *Chem. Ber.*, **122**, 509 (1989).
18. H. Meier, E. Stavridou, S. Roth, W. Mayer, *Chem. Ber.*, **123**, 1411 (1990).
19. E. Stavridou, H. Schuhmacher, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.*, 435 (1989).
20. H. Schuhmacher, H. Meier, *Synthesis*, 557 (1989).
21. R. D. Bhaskar, B. N. Chandrasekhar, V. Padmavathi, A. Padmaja, *Tetrahedron*, **53**, 17351 (1997).
22. W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5699 (1987).
23. I. Lalezari, A. Shafiee, F. Rabet, M. Yalpani, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 953 (1973).
24. I. Lalezari, A. Shafiee, Sh. Sadeghi-Milani, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1405 (1979).
25. P. Arsenyan, O. Pudova, E. Lukevics, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4817 (2002).
26. Y. Nishiyama, Y. Hada, K. Iwase, N. Sonoda, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 488 (2000).
27. D. P. Curran, *Synthesis*, 489 (1988).
28. D. C. Fart, *Science*, **223**, 883 (1994).
29. A. J. McCarroll, J. C. Walton, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2225 (2001).
30. Y. Nishiyama, Y. Hada, M. Anjiki, S. Hanita, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6293 (1999).
31. F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, R. N. Kapoor, A. J. Mayr, K. H. Pannell, Y. Pang, T. J. Barton, *J. Organomet. Chem.*, **562**, 29 (1998).
32. J. Knebel, C. P. Morley, G. Wilke, C. Krüger, J. M. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, **334**, C39 (1987).
33. C. P. Morley, *Organometallics*, **8**, 800 (1989).
34. P. K. Khanna, C. P. Morley, *J. Chem. Res. (S)*, 64 (1995).
35. C. P. Morley, R. R. Vaughan, *J. Organomet. Chem.*, **444**, 219 (1993).
36. C. P. Morley, R. R. Vaughan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 703 (1993).
37. S. Ford, C. P. Morley, M. Di Vaira, *Chem. Commun.*, 1305 (1998).
38. S. Ford, P. K. Khanna, C. P. Morley, M. Di Vaira, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 791 (1999).

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: pavel.arsenyan@lycos.com

Поступило в редакцию 21.08.2002