



ХИМИЯ

УДК 549.818.9'739'732:542.943

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2,4-ДИАРИЛ-7,8-БЕНЗО-5,6- ДИГИДРОСЕЛЕНОХРОМЕНОВ

Я. Б. Древки, Т. С. Осина, О. В. Федотова¹, Б. И. Древки

Саратовский государственный аграрный университет
E-mail: fvm@sgau.ru

¹Саратовский государственный университет
E-mail: chem@sgu.ru

Впервые проведена реакция восстановления бензаннелированных дигидроселенохроменов. Восстановление проводилось методом ионного гидрирования, которое приводило к ранее неизвестным бензаннелированным гексагидроселенохроменам. При этом было установлено, что восстановленные продукты получают в основном в виде смеси двух изомеров в соотношении 1 : 1.

Ключевые слова: бензаннелированные гексагидроселенохромены и дигидроселенохромены, ионное гидрирование.

Reduction Reaction of 2,4-Diaryl-7,8-benzo-5,6-dihydroselenochromens

Ja. B. Drevko, T. S. Osina, O. V. Fedotova, B. I. Drevko

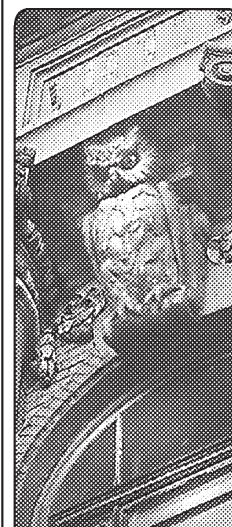
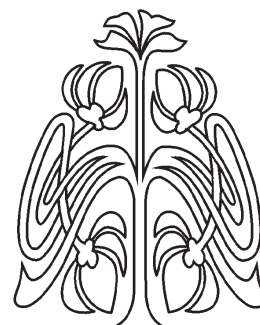
First held reduction reaction of benzannelated hexahydroselenochromenes. Reduction was carried out by ionic hydrogenation, which has led to under-previously unknown benzannelated hexahydroselenochromenes. It has been found that the reduced products are obtained generally in the form of a mixture of two isomers in a ratio of 1: 1.

Key words: benzannelated hexahydroselenochromenes and dihydroselenochromenes, ionic hydrogenation.

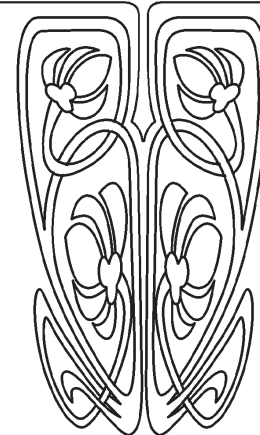
Селен является необходимым ультрамикрэлементом для жизнедеятельности человека и животных, поэтому синтез новых селеноорганических соединений является актуальной задачей [1, 2].

Реакции гидрирования двойных связей у шестичленных селеносодержащих гетероциклов не описаны в литературе. Однако известно, что арилзамещенные 4Н-селенопираны и симм.октагидро-селеноксантены способны подвергаться реакции ионного гидрирования [3] с образованием соответствующих селеноциклогексанов [4], которые получали с преимущественным образованием одного изомера и пергидроселеноксантенов [5], изомерный состав которых не изучался.

Нами впервые синтезированы новые гетероциклические системы – бензаннелированные гексагидроселенохромены IV–VI. Синтез осуществлялся ионным гидрированием соответствующих 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохроменов I–III [6] с использованием триэтилсилана и трифторуксусной кислоты, причем последняя выступала и в роли растворителя.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Следует отметить, что соединения I–III обладают высокой биологической активностью [7], что позволяет предположить существование подобной и для их гидрированных аналогов.

В результате реакции были синтезированы и охарактеризованы: 2,4-дифенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидро-2H-селенохромен IV,

2-(п-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидро-2H-селенохромен V и 2-фенил-4-(п-хлорфенил)-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидро-2H-селенохромен VI с выходами 88%, 80% и 82% соответственно. Их структура была подтверждена данными ГХ/МС, ЯМР ^1H спектроскопии и элементного анализа.

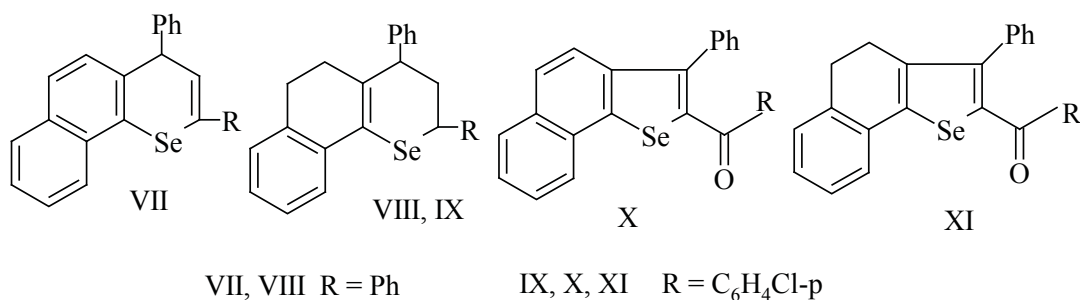


Методом ГХ/МС установлено, что соединения IV, V, VI существуют в основном в виде двух изомеров с содержанием 48–52% каждого (от суммы масс-изомеров), которые проявлялись на хроматограмме в виде двух отдельных сигналов с разным временем удерживания. Масс-спектры изомеров были идентичными и отличались только соотношением интенсивностей между молекулярным ионами и ионами фрагментов. Молекулярные ионы для соединения IV были представлены в виде шести сигналов, интенсивность которых соответствовала содержанию изотопов селена в природе. Аналогичная картина наблюдалась и для соединений V и VI, молекулярные ионы которых проявлялись в виде восьми сигналов, что было связано с наличием изотопов хлора. Кроме того, в составе продукта имелись примеси исходного соединения и частично дегидрированного и частично гидрированного продукта. При анализе кристаллов V установлено его существование в виде четырех изомеров, два из которых получены с суммарным выходом около 1%.

Следует отметить, что в продуктах реакции, полученных при гидрировании соединения I,

методом ГХ/МС в незначительных количествах обнаружено исходное соединение с хроматографическим выходом 2,9%. Наряду с соединением I в составе продуктов реакции присутствует соединение VII в количестве 2,8% как результат дегидрирования бензодигидроселенохромена (молекулярный ион представлен в виде шести сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию изотопов в природном селене – $m/z = 398$ для Se^{80}) и в количестве 1,5% соединение VIII как результат частичного восстановления бензодигидроселенохромена (молекулярный ион представлен в виде шести сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию изотопов в селене – $m/z = 402$ для Se^{80}).

На хроматограмме реакционной смеси после гидрирования соединения II имелись сигналы и других селенсодержащих соединений: около 1% – не полностью прогидрированного продукта IX и соответствующих селенофенов: X (2,5%) и XI (7,5%) (молекулярные ионы представлены в виде восьми сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию изотопов в природных селене и хлоре).





Образование производных селенофенов говорит о том, что в реакционной среде могли находиться соответствующие соли селенохромилия, возникающие в CF_3COOH в результате реакции диспропорционирования, которая известна для арилзамещенных селенопиранов [8]. На инжекторе хроматографа соли бензодигидроселенохромилия, вероятно, претерпевали термическую перегруппировку, аналогичную описанной в работе [9] для арилзамещенных солей селенопирилия.

При гидрировании соединения III вторичные продукты реакции идентифицировать не удалось.

Анализ образцов методом ГЖ/МС проводился на приборе HP5890/5972: $T_{\text{инж}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{нач}} = 3\text{ мин}$; $T_{\text{нач}} = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кон}} = 280\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C/мин}$; газ-носитель гелий, $v = 1\text{ мл/мин}$, капиллярная колонка HP-5MS. ЯМР ^1H спектры получены на спектрометре Varian FT-400 при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$, рабочая частота – 400 МГц . Внутренний стандарт ТМС.

К $0,001$ моль 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-селенохромена при постоянном перемешивании в течение 10 мин добавляют $0,3$ мл триэтилсилана и далее в течение 20 мин $0,37$ мл трифторуксусной кислоты. Полученную смесь перемешивают 40 мин. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают 2×2 мл охлажденного этанола. Данные элементного анализа на селен для всех соединений совпали с расчетными. Масс-спектры содержали молекулярные ионы с интенсивностью, пропорциональной содержанию изотопов в природных атомах селена и хлора.

Далее приводятся: название соединения; название продукта реакции; выход продукта %; $T_{\text{пл}}\text{ }^\circ\text{C}$ (из этанола); данные ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.; данные масс-спектров (ЭУ, 70 эВ), соединение, m/z ($I_{\text{отн}}\text{ }(\%)$). Данные элементного анализа.

2,4-Дифенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидроселенохромен (IV); 88 ; $107\text{--}109$; $6.97\text{--}7.64$ (м, 14H , Ar); $4.43\text{--}4.58$ (м, 2H , H(2), H(10b)); $2.33\text{--}2.82$ (м, 8H , H(3), H(4), H(4a), H(5), H(6)); IVa, 398 [M]^+ (<1), 400 [M]^+ (3), 401 [M]^+ (3), 402 [M]^+ (8), 404 [M]^+ (17), 406 [M]^+ (3), $322\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (7), $129\text{ [C}_{10}\text{H}_9]^+$ (100), $91\text{ [C}_7\text{H}_7]^+$ (89); IVb, 398 [M]^+ (<1), 400 [M]^+ (4), 401 [M]^+ (3), 402 [M]^+ (8), 404 [M]^+ (16), 406 [M]^+ (3), $322\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (9), $129\text{ [C}_{10}\text{H}_9]^+$ (41), $91\text{ [C}_7\text{H}_7]^+$ (100). Найдено (%): Se, 19.7 . $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Se}$. Вычислено (%): Se, 19.6 .

2-(п-Хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидроселенохромен (V); 80 ; $136\text{--}138$; $6.93\text{--}7.61$ (м, 13H , Ar); $4.45\text{--}4.59$ (м, 2H , H(2), H(10b)); $2.26\text{--}2.92$ (м, 8H , H(3), H(4), H(4a), H(5), H(6)); Va, 432 [M]^+ (<1), 434 [M]^+ (2), 435 [M]^+ (2), 436 [M]^+ (4), 437 [M]^+ (<1), 438 [M]^+ (9), 440 [M]^+ (4), 442 [M]^+ (<1), $358\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$

(2), $356\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (6), $129\text{ [C}_{10}\text{H}_9]^+$ (100), $91\text{ [C}_7\text{H}_7]^+$ (53); Vb, 432 [M]^+ (<1), 434 [M]^+ (3), 435 [M]^+ (2), 436 [M]^+ (6), 437 [M]^+ (<1), 438 [M]^+ (13), 440 [M]^+ (5), 442 [M]^+ (<1), $358\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (2), $356\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (7), $129\text{ [C}_{10}\text{H}_9]^+$ (71), $91\text{ [C}_7\text{H}_7]^+$ (100). Найдено (%): Se, 18.2 . $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{SeCl}$. Вычислено (%): Se, 18.0 .

2-Фенил-4-(п-хлорфенил)-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидроселенохромен (VI); 82 ; $132\text{--}133$; $6.89\text{--}7.58$ (м, 13H , Ar); $4.42\text{--}4.61$ (м, 2H , H(2), H(10b)); $2.24\text{--}2.98$ (м, 8H , H(3), H(4), H(4a), H(5), H(6)); VIa 432 [M]^+ (<1), 434 [M]^+ (3), 435 [M]^+ (2), 436 [M]^+ (7), 437 [M]^+ (<1), 438 [M]^+ (15), 440 [M]^+ (7), 442 [M]^+ (<1), $358\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (2), $356\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (8), $129\text{ [C}_{10}\text{H}_9]^+$ (100), $91\text{ [C}_7\text{H}_7]^+$ (64); VIb 432 [M]^+ (<1), 434 [M]^+ (3), 435 [M]^+ (3), 436 [M]^+ (8), 437 [M]^+ (<1), 438 [M]^+ (16), 440 [M]^+ (7), 442 [M]^+ (<1), $358\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (3), $356\text{ [M - H}_2\text{Se]}^+$ (9), $129\text{ [C}_{10}\text{H}_9]^+$ (81), $91\text{ [C}_7\text{H}_7]^+$ (100). Найдено (%): Se, 18.4 . $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{SeCl}$. Вычислено (%): Se, 18.0 .

Таким образом, была впервые проведена реакция гидрирования 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромонов и получены первые представители новой гетероциклической системы – бензаннелированные гексагидроселенохромены.

Список литературы

1. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. 58. Селен / Всемирная организация здравоохранения. Женева, 1989. 270 с.
2. Organic Selenium compounds : their chemistry and biology. N.Y. : Wiley-interci., 1973. 1188 p.
3. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М. : Химия, 1979. 192 с.
4. Древки Б. И., Алмаева А. Ф., Исаев И. Н., Мандыч В. Г., Учаева И. М. Ионное гидрирование арилзамещенных 4Н-селенопиранов // Химия гетероцикл. соед. 2009. № 1. С. 143–144.
5. Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Нефедова Н. А., Харченко В. Г., Парнес З. Н. Ионное гидрирование сим-октагидроселеноксантенов // Химия гетероцикл. соед. 1981. № 4. С. 564.
6. Древки Я. Б., Федотова О. В. Синтез первых представителей бензаннелированных дигидроселенохромонов // Химия гетероцикл. соед. 2006. № 10. С. 1586–1587.
7. Древки Я. Б. Синтез и свойства бензодигидроселенохромонов и солей бензодигидроселенохромилия : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2009. 24 с.
8. Харченко В. Г., Древки Б. И. Особенности реакции 1,5-дикетонов с селеноводородом в присутствии трифторуксусной кислоты // Химия гетероцикл. соед. 1984. № 12. С. 1634–1637.
9. Древки Б. И., Сучкова Е. В., Баранчикова Г. А., Мандыч В. Г. Новая термическая перегруппировка солей 2,4,6-триарил(тио)селенопирилия // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2006. Т. 55, № 10. С. 1800–1801.