

Памяти профессора К.П. Бутина

УДК 546.185+547.279.8

β-ХЛОРСЕЛЕНЕНИРОВАНИЕ АЛКИНОВ АРИЛСЕЛЕНЕНАМИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ФОСФОРА (V)

Р.Л. Антипин, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык

(кафедра органической химии)

Предложен новый метод электрофильного селененирования алкинов: взаимодействие арилселененамидов с непредельными соединениями в присутствии оксохлорида или оксобромида фосфора (V). Изучена регио- и стереоселективность реакций электрофильного селененирования системой $\text{ArSeNR}_2/\text{POHal}_3$. Показано, что галогенселененирование алкинов протекает транс-стереоселективно.

Нами предложен удобный метод активации арилселененамидов в реакциях присоединения к алкенам действием оксогалогенидов фосфора и серы [1, 2]. Подобные реакции, приводящие к получению галогензамещенных селенидов, чрезвычайно удобны в силу простоты аппаратного оформления, доступности и устойчивости исходных соединений, что позволяет рассматривать их как возможную альтернативу существующим методам хлор- и бромселененирования с использованием селененгалогенидов [3, 4].

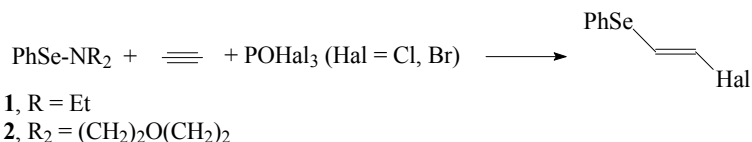
В настоящее время применение амидов селеновой кислоты (ArSe-NR_2) в качестве электрофильных реагентов крайне ограничено. Ряд олефинов, с которыми они вступают в реакции без дополнительной активации, исчерпывается очень активными непредельными субстратами – енаминами, енолами и силиловыми эфирами енолов [5].

В данной статье представлены результаты изучения реакций арилселененамидов с алкинами в присутствии оксогалогенидов фосфора (V). Применение предложенного ранее метода для селененирования алкинов позволяет расширить возможности POHal_3 -

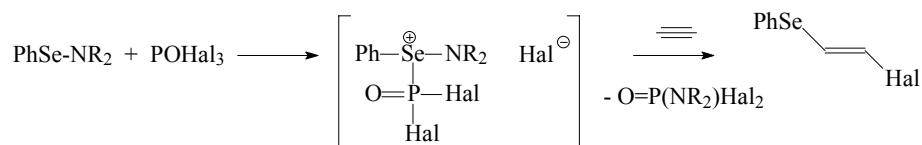
активированного селененирования. Нами были исследованы реакции фенолселененамидов (**1**, **2**), активированных оксохлоридом и оксобромидом фосфора (V) и оксогалогенидом серы (IV), с ацетиленом и замещенными терминальными и внутренними алкинами. Обнаружено, что в результате этих реакций образуются соответствующие β-галогензамещенные виниларилселениды с выходом 17–85% (схема 1). Механизм реакции, по-видимому, аналогичен описанному в [1, 2], включая координацию кислоты Льюиса (оксохлорида серы или оксогалогенида фосфора) по атому селена селененамида и последующее взаимодействие образовавшегося интермедиата как электрофильного реагента с алкином. На заключительной стадии присоединения в качестве нуклеофила выступает галогенид-ион из серо- или фосфорсодержащей кислоты Льюиса (схема 2).

Варьирование амидной части исходного селененамида показало, что с большими выходами протекает присоединение диэтилзамещенного селененамида по сравнению с N-морфолинозамещенным селененамидом. Очевидно, наличие дополнительных донорных атомов в селененамиде нежелательно, так как при-

С х е м а 1



С х е м а 2



(ПИТ). Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 150°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее на-

пряжение 3 кВ. Исходные селененамиды были получены по методике [10].

Селененирование алкинов (общая методика)

0,001 моль Селененамида **1** или **2** растворяли в 2–3 мл сухого хлористого метилена, охлаждали до температуры –40°C, добавляли раствор 0,001 моль оксогалогенида фосфора (V) в 2–3 мл CH₂Cl₂. К образовавшейся смеси медленно прибавляли раствор 0,001 моль алкина в 2–3 мл хлористого метилена при тщательном перемешивании, после чего раствор отогревали до комнатной температуры. После окончания реакции (1–3 ч; контроль по ТСХ) продукт выделяли методом флеш-хроматографии на силикагеле, элюент CH₂Cl₂.

(E)-2-фенилселено-1-хлорэтилен (3). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 7.38-7.52 м (5 H, аром.), 6.75 д (1H, HC(1), J 12.7 Гц), 6.21 д (1H, HC(3), J 13.2 Гц).

(E)-1-фенилселено-2-хлоргекс-1-ен (4a) и (E)-2-фенилселено-1-хлоргекс-1-ен (4б) (выделены в смеси).

Спектр ЯМР ¹H для соединения **4a** (δ, м.д., J/Гц): 7.14-7.41 м (5 H, аром.), 6.24 с (1H, HC(1)), 2.75 т (2H, CH₂(3), J 7.3), 1.18-1.54 м (4H, CH₂(4), CH₂(5)), 0.91 т (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹H для соединения **4б** (δ, м.д., J/Гц): 7.38-7.52 м (5 H, аром.), 6.75 с (1H, HC(1)), 2.48 т (2H, CH₂(3), J 7.3), 1.15-1.62 м (4H, CH₂(4), CH₂(5)), 0.89 т (3H, CH₃). Масс-спектр (m/z (I, %)): 273 M⁺(29%), 275 M⁺+2(10%).

(E)-1-фенилселено-2-бромгекс-1-ен (5a) и (E)-2-фенилселено-1-бромгекс-1-ен (5б) (выделены в смеси).

Спектр ЯМР ¹H для соединения **5a** (δ, м.д., J/Гц): 7.37-7.56 м (5 H, аром.), 6.31 с (1H, HC(1)), 2.71 т (2H, CH₂(3), J 7.3), 1.32-1.51 м (4H, CH₂(4), CH₂(5)), 0.85 т (3H, CH₃).

Спектр ЯМР ¹H для соединения **5б** (δ, м.д., J/Гц): 7.36-7.59 м (5 H, аром.), 6.25 с (1H, HC(1)), 2.25 т (2H, CH₂(3), J 7.3), 1.36-1.64 м (4H, CH₂(4), CH₂(5)), 0.95 т (3H, CH₃). Масс-спектр (m/z (I, %)): 317 M⁺(28%), 219 M⁺+2(26%).

(E)-1-фенилселено-2-хлоргепт-1-ен (6a) и (E)-2-фенилселено-1-хлоргепт-1-ен (6б) (выделены в смеси).

Спектр ЯМР ¹H для соединения **6a** (δ, м.д., J/Гц): 7.14-7.36 м (5 H, аром.), 6.15 с (1H, HC(1)), 2.7 т (2H, CH₂(3), J 7.4), 1.25-1.64 м (6H, CH₂(4), CH₂(5), CH₂(6)), 0.87 т (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹H для соединения **6б** (δ, м.д., J/Гц): 7.38-7.51 м (5 H, аром.), 6.65 с (1H, HC(1)), 2.41 т (2H, CH₂(3), J 7.4), 1.26-1.65 м (6H, CH₂(4), CH₂(5), CH₂(6)), 0.88 т (3H, CH₃). Масс-спектр (m/z (I, %)): 287 M⁺(61%), 289 M⁺+2(23%).

(E)-1-фенилселено-2-бромгепт-1-ен (7a) и (E)-2-фенилселено-1-бромгепт-1-ен (7б) (выделены в смеси).

Спектр ЯМР ¹H для соединения **7a** (δ, м.д., J/Гц): 7.16-7.42 м (5 H, аром.), 6.2 с (1H, HC(1)), 2.65 т (2H, CH₂(3), J 7.3), 1.33-1.61 м (6H, CH₂(4), CH₂(5),

Т а б л и ц а 1

Выходы продуктов реакций галогенселененирования терминальных алкинов

R	PhSe-NR ₂	POHal ₃	Продукты	Выход, %	Соотношение изомеров а / б
C ₄ H ₉	1	POCl ₃	4a + 4б	74	75/25
		POBr ₃	5a + 5б	73	77/23
	2	POCl ₃	4a + 4б	45	80/20
		POBr ₃	5a + 5б	40	78/22
C ₅ H ₁₁	1	POCl ₃	6a + 6б	85	74/26
		POBr ₃	7a + 7б	82	73/27
	2	POCl ₃	6a + 6б	60	78/22
		POBr ₃	7a + 7б	53	75/25
Ph	1	POCl ₃	8a + 8б	76	74/26
		POBr ₃	9a + 9б	73	72/28
	2	POCl ₃	8a + 8б	51	75/25
		POBr ₃	9a + 9б	52	77/23

Т а б л и ц а 2

Выходы продуктов реакций галогенселененирования гексина-3

POHal ₃	PhSeNR ₂	Продукт (выход, %)
POBr ₃	1	10 (58)
	2	11 (55)
POCl ₃	1	10 (43)
	2	11 (44)

Т а б л и ц а 3

Выходы продуктов реакций галогенселененирования 1-фенилпентина-1

POHal ₃	PhSe-NR ₂	Продукт (выход, %)
POBr ₃	1	12 (43)
	2	13 (47)
POCl ₃	1	12 (48)
	2	13 (45)

CH₂(6)), 0.88 т (3H CH₃). Спектр ЯМР ¹H для соединения **7б** (δ, м.д., J/Гц): 7.36-7.57 м (5 H, аром.), 6.99 с (1H, HC(1)), 2.59 т (2H, CH₂(3), J 7.3), 1.23-1.6 м (6H, CH₂(4), CH₂(5), CH₂(6)), 0.89 т (3H, CH₃). Масс-спектр (m/z (I, %)): 331 M⁺(27%), 333 M⁺+2(17%).

(E)-1-фенилселено-2-хлор-1-фенилэтилен (8а) и (E)-2-фенилселено-1-хлор-2-фенилэтилен (8б) (выделены в смеси). Спектр ЯМР ¹H для соединения **8а** (δ, м.д., J/Гц): 7.06-7.35 м (10 H, аром.), 6.56 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹H для соединения **8б** (δ, м.д., J/Гц): 7.05-7.32 м (10 H, аром.), 6.68 с (1H, =CH). Масс-спектр (m/z (I, %)): 282 M⁺(30%), 284 M⁺+2(11%).

(E)-1-фенилселено-2-бром-1-фенилэтилен (9а) и (E)-2-фенилселено-1-бром-2-фенилэтилен (9б) (выделены в смеси). Спектр ЯМР ¹H для соединения **9а** (δ, м.д., J/Гц): 7.05-7.26 м (10 H, аром.), 6.67 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹H для соединения **9б** (δ, м.д., J/Гц): 7.03-7.29 м (10 H, аром.), 6.87 с (1H, =CH). Масс-спектр (m/z (I, %)): 337 M⁺(26%), 339 M⁺+2(27%).

(E)-3-фенилселено-4-хлоргекс-3-ен (10). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 7.14-7.29 м (5 H, аром.), 2.78 кв (2H, =C(Cl)CH₂, J 7.3), 2.37 кв (2H, =C(Se)CH₂, J 7.3), 0.93 т (3H, CH₃(1), J 7.3), 0.85 т (3H, CH₃(6), J

7.3). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ, m/z (I, %)) 373 M⁺(29%), 375 M⁺+2(12%).

(E)-3-фенилселено-4-бромгекс-3-ен (11). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 7.12-7.25 м (5 H, аром.), 2.85 кв (2H, =C(Cl)CH₂, J 7.3), 2.4 кв (2H, =C(Se)CH₂, J 7.3), 0.9 т (3H, CH₃(1), J 7.3), 0.87 т (3H, CH₃(6), J 7.3). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ, m/z (I, %)) 317 M⁺(28%), 319 M⁺+2(29%).

(E)-1-фенилселено-1-фенил-2-хлорпент-1-ен (8а) и (E)-2-фенилселено-1-фенил-1-хлорпент-1-ен (8б) (выделены в смеси). Спектр ЯМР ¹H для соединения **8а** (δ, м.д., J/Гц): 7.1-7.38 м (10 H, аром.), 2.54 т (2H, H(3), J 7.2) 1.62 м (2H, H(4)), 0.98 т (3H, H(5), J 7.4). Спектр ЯМР ¹H для соединения **8б** (δ, м.д., J/Гц): 7.08-7.36 м (10 H, аром.), 2.58 т (2H, H(3), J 7.3) 1.68 м (2H, H(4)), 0.96 т (3H, H(5), J 7.4). Масс-спектр (m/z (I, %)): 335 M⁺(31%), 337 M⁺+2(19%).

(E)-1-фенилселено-1-фенил-2-бромпент-1-ен (9а) и (E)-2-фенилселено-1-фенил-1-бромпент-1-ен (9б) (выделены в смеси). Спектр ЯМР ¹H для соединения **9а** (δ, м.д., J/Гц): 7.05-7.28 м (10 H, аром.), 2.5 т (2H, H(3), J 7.2) 1.58 м (2H, H(4)), 0.97 т (3H, H(5), J 7.3). Спектр ЯМР ¹H для соединения **9б** (δ, м.д., J/Гц): 7.03-7.29 м (10 H, аром.), 2.6 т (2H, H(3), J 7.3) 1.7 м (2H, H(4)), 0.98 т (3H, H(5), J 7.3). Масс-спектр (m/z (I, %)): 379 M⁺(27%), 381 M⁺+2(27%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zyk N. V., Beloglazkina E. K., Gazzaeva R. A., Tyurin V. S., Titanyuk I. D. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1999. **155**. С. 33.
2. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Титанюк И.Д. // Изв. АН. Сер. Хим. 1998. С. 2516.
3. Raucher S. // J. Org. Chem. 1977. **39**. Р. 2950.
4. Behaghel O., Muller W. // Chem. Ber. 1935. Р. 1540.
5. Lerouge P., Paulimer C. // Bull. Soc. Chim. France. 1985. Р. 1219.
6. Montanari F. // Gazz. Chim. Ital. 1956. **86**. Р. 406.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 302.
8. Kharasch N., Yiannios C.N. // J. Org. Chem. 1964. **29**. Р. 1190.
9. Calo V., Modena G., Scorrano G. // J. Chem. Soc. (C). 1968. N 11. Р. 1339.
10. Зык Н.В., Алабугин И.В., Кутателадзе А.Г., Кайс Дж. Л., Зефирова Н.С. // ДАН. 1994. **337**. С. 208.

Поступила в редакцию 10.09.06

β-CHLOROSELENEATION OF ALKYNES BY ARYLSELENEAMIDES IN THE PRESENCE OF PHOSPHORUS(V) OXYHALIDES

R.L. Antipin, E.K. Beloglazkina, N.V. Zyk

(Division of Organic Chemistry)

A novel method for the electrophilic selenation of alkynes by arylselenenamides reaction with unsaturated compounds in the presence of phosphorus(V) oxyhalides have been proposed. Regio- and stereo-selectivity of the selenation using ArSeNR₂/POHal₃ system have been investigated. It is shown that haloselenation of alkynes is trans-stereoselective reaction.