

А. В. Борисов*, Ж. В. Мацулевич,
В. К. Османов, Г. Н. Борисова

СИНТЕЗ
СОЛЕЙ 2,3-ДИГИДРОСЕЛЕНАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНИЯ
НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ПИРИДИН-2-СЕЛЕНИЛХЛОРИДА
С АЛКЕНАМИ И ДИЕНАМИ

Реакциями пиридин-2-селенилхлорида с алкенами и диенами синтезированы продукты присоединения–циклизации с замыканием цикла по атому азота пиридинового фрагмента селенирующего электрофила – производные 2,3-дигидро[1,3]селеназола[3,2-*a*]пиридиния.

Ключевые слова: алкены, диены, пиридин-2-селенилхлорид, гетероциклизация.

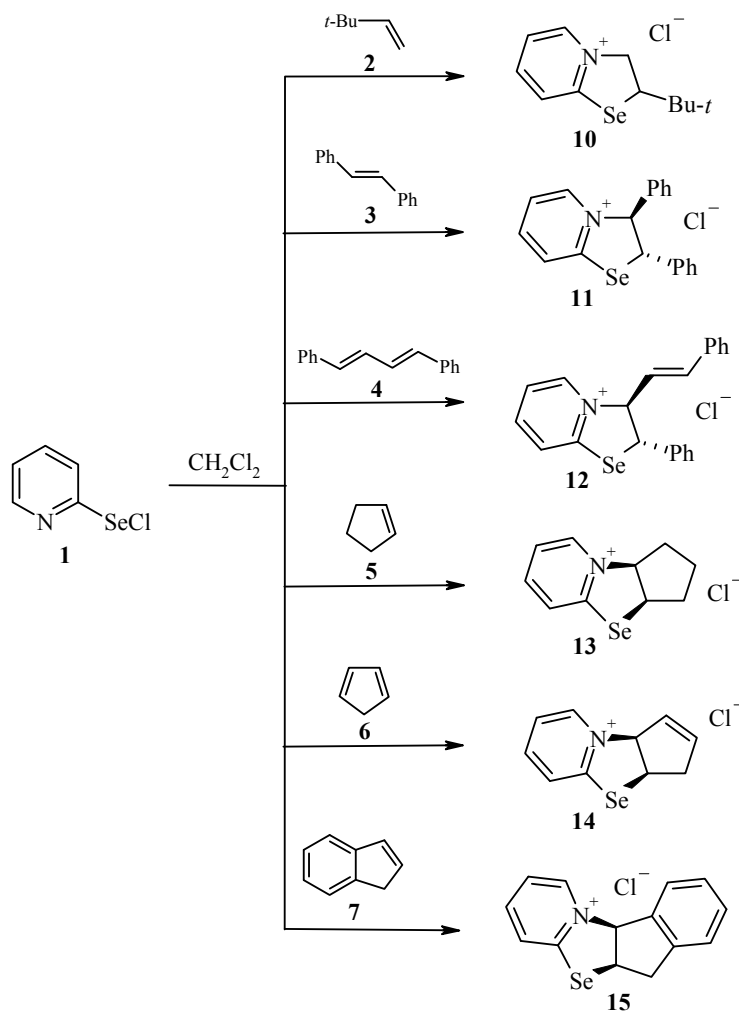
Одним из современных и эффективных подходов к синтезу гетероциклических соединений является так называемая селеноциклофункционализация на основе реакций органилселенилхлоридов с непредельными соединениями, протекающая с замыканием цикла по атому функциональной группы, которая содержится в молекуле непредельного субстрата [1–10]. В рамках указанного подхода синтезированы представители различных классов гетероциклов.

Недавно мы обнаружили, что при взаимодействии стирола с пиридин-2-селенилхлоридом (**1**) в метиленхлориде образуется продукт гетероциклизации с замыканием цикла по атому азота пиридинового кольца исходного реагента – 3-фенил-2,3-дигидро[1,3]селеназола[3,2-*a*]пиридиний-4-хлорид [11]. Установлено также, что первичным продуктом этой реакции является 2-(2-пиридилселенил)-1-фенил-2-хлорэтан, претерпевающий внутримолекулярную циклизацию.

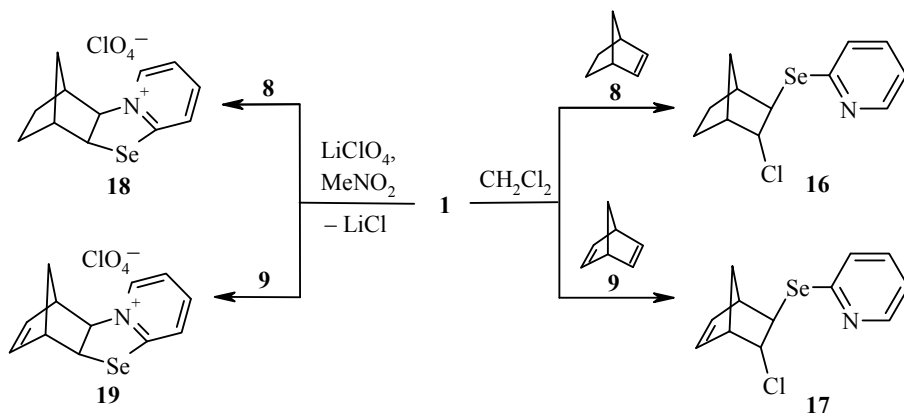
В настоящей работе с целью выявления синтетических возможностей найденной гетероциклизации, выяснения её регио- и стереохимии мы исследовали реакции селенилхлорида **1** с алкенами и диенами различного строения: 3,3-диметил-1-бутеном (**2**), *транс*-стильбеном (**3**), (1*E*,3*E*)-1,4-дифенил-1,3-бутадиеном (**4**), циклопентеном (**5**), циклопентадиеном (**6**), инденом (**7**), норборненом (**8**) и норборнадиеном (**9**).

Установлено, что в результате реакций селенилхлорида **1** с непредельными соединениями **2–7** в метиленхлориде при 20 °С, как и в реакции со стиролом, с высокими выходами образуются конденсированные селен- и азотсодержащие системы **10–15**.

В отличие от приведённых выше реакций, взаимодействие селенилхлорида **1** с непредельными углеводородами ряда бицикло[2.2.1]гептана – соединениями **8** и **9** протекает в таких же условиях с образованием только продуктов 1,2-присоединения селенирующего реагента по кратной связи – β-хлоралкилселенидов **16** и **17** соответственно с количественными выходами.



Ранее мы показали, что система перхлорат лития – нитрометан стимулирует циклоприсоединение по кратным связям гетарилсульфенилхлоридов, содержащих в качестве гетарильного заместителя азотистое основание [12]. В данной работе установлено, что указанный синтетический приём эффективен и применительно к реакциям селанилхлорида **1** с соединениями **8** и **9**. Оказалось, что эти реакции в нитрометане в присутствии эквимольного коли-



чества перхлората лития при 20 °С протекают исключительно с образованием полициклических систем **18** и **19** по схеме *экзо-цис*-циклоприсоединения.

Мы обнаружили также, что соединения **16** и **17** устойчивы как в условиях реакции, так и при длительном выдерживании их в системе перхлорат лития – нитрометан. По-видимому, в этих жёстко зафиксированных системах невозможна реализация трансoidных конформаций фрагмента PyrSe-C-C-Cl , необходимых для эффективной внутримолекулярной нуклеофильной атаки, приводящей к замыканию цикла. Следовательно, образование продуктов гетероциклизации **18** и **19** происходит непосредственно в процессе полярного циклоприсоединения селанилхлорида **1** по кратной связи [12–15].

С помощью спектроскопии ЯМР ^1H показано, что изученные реакции протекают регио- и стереоспецифично. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H выполнено с учётом спектральных характеристик полученных ранее продуктов циклоприсоединения гетарилсульфенилхлоридов к алкенам и диенам, строение которых доказано методом РСА [12, 16–18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС.

Реакции пиридин-2-селанилхлорида (1) с непредельными соединениями 2–9 в метиленхлориде (общая методика). К суспензии 0.192 г (1 ммоль) полученного по методике [19] селанилхлорида **1** в 10 мл метиленхлорида при 20 °С прибавляют при перемешивании раствор 1 ммоль непредельного соединения **2–9** в 10 мл CH_2Cl_2 . Через 48 ч после полного растворения селанилхлорида растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из CH_2Cl_2 получают соединения **10–15**. Соединения **16** и **17** получают с количественными выходами в виде аморфных веществ.

Хлорид 2-трет-бутил-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-4 (10). Выход 95%. Т. пл. 185–187 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1609 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.08 (1H, д, $^3J = 6.1$, H-5); 8.31 (1H, д, $^3J = 7.8$, H-8); 8.27 (1H, т, $^3J = 7.7$, H-7); 7.83 (1H, т, $^3J = 7.4$, H-6); 5.45 (1H, д, д, $^3J = 5.9$, $^2J = 14.2$, H-3); 5.15 (1H, д, д, $^3J = 7.5$, $^2J = 14.2$, H-3); 4.43 (1H, д, д, $^3J = 7.5$, $^3J = 5.9$, H-2); 0.99 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Найдено, %: C 47.59; H 5.69; N 4.97. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 47.76; H 5.83; N 5.06.

Хлорид транс-2,3-дифенил-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-4 (11). Выход 93%. Т. пл. 209–211 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.55 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-5); 8.47 (1H, д, $^3J = 7.7$, H-8); 8.40 (1H, т, $^3J = 7.5$, H-7); 7.84 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-6); 7.47–7.38 (10H, м, H Ph); 6.97 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-3); 5.68 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-2). Найдено, %: C 61.11; H 4.21; N 3.59. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 61.23; H 4.33; N 3.76.

Хлорид 2-фенил-3-[(E)-2-фенил-1-этинил]-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-4 (12). Выход 91%. Т. пл. 105–106 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.95 (1H, д, $^3J = 6.0$, H-5); 8.40 (1H, д, $^3J = 7.8$, H-8); 8.32 (1H, т, $^3J = 7.8$, H-7); 7.84 (1H, т, $^3J = 7.8$, H-6); 7.55–7.25 (10H, м, H Ph); 6.90 (1H, д, $^3J = 15.8$, H-1'); 6.71 (1H, д, д, $^3J = 15.8$, $^3J = 7.5$, H-2'); 6.44 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-3); 5.59 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-2). Найдено, %: C 63.05; H 4.41; N 3.45. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 63.26; H 4.55; N 3.51.

Хлорид цис-2,3,3а,9а-тетрагидро-1H-циклопента[4,5][1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-9 (13). Выход 97%. Т. пл. 190–192 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1611 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.01 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-8); 8.24–8.15 (2H, м, H-5,6); 7.77 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^3J = 5.9$, H-7); 5.81–5.69 (1H, м, H-9а); 4.72–4.55 (1H, м, H-3а); 2.37–2.20 (2H, м, CH_2); 2.17–2.02 (2H, м, CH_2); 1.77–1.65 (2H, м, CH_2). Найдено, %: C 45.95; H 4.55; N 5.29. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 46.09; H 4.64; N 5.37.

Хлорид *цис*-3а,9а-дигидро-3Н-циклопента[4,5][1,3]селеназоло[3,2-а]пиридина-9 (14). Выход 95%. Т. пл. 145–147 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1609 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.17 (1H, д, $^3J = 6.2$, H-8); 8.27–8.15 (2H, м, H-5,6); 7.81 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-7); 6.47 (1H, д, т, $^3J = 8.0$, $^3J = 1.5$, H-9a); 6.28–6.17 (1H, м, H-1); 6.11–5.97 (1H, м, H-2); 4.97 (1H, т, д, $^3J = 8.0$, $^3J = 2.4$, H-3a); 3.09–2.95 (2H, м, CH_2). Найдено, %: C 46.34; H 3.81; N 5.31. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 46.44; H 3.90; N 5.42.

Хлорид *цис*-6,10b-дигидро-5aH-индено[1',2':4,5][1,3]селеназоло[3,2-а]пиридина-11 (15). Выход 98%. Т. пл. 226–228 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.50 (1H, д, $^3J = 6.2$, H-1); 8.30–8.16 (2H, м, H-3,4); 7.91–7.80 (1H, м, H-2); 7.47–7.35 (4H, м, H Ar); 6.93 (1H, д, $^3J = 7.4$, H-10b); 5.38–5.27 (1H, м, H-5a); 3.65–3.54 (2H, м, H-6). Найдено, %: C 54.31; H 3.83; N 4.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 54.49; H 3.92; N 4.54.

2-[(2-эзо-3-эндо)-3-хлорбицикло[2.2.1]гепт-2-ил]селанил}пиридин (16). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1591 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.47 (1H, д, $^3J = 4.7$, H-6); 7.69 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-4); 7.52 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-3); 7.23 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-5); 4.39 (1H, т, $^3J = 4.4$, H-3'); 3.61 (1H, д, д, $^3J = 4.4$, $^3J = 2.9$, H-2'); 2.30 (1H, уш. с, H-4'); 2.08 (1H, уш. с, H-1'); 1.90–1.74 (1H, м, H-5'); 1.72–1.59 (2H, м, H-6',7'-анти); 1.51–1.35 (2H, м, H-5',6'); 1.27–1.12 (1H, м, H-7'-син). Найдено, %: C 50.17; H 4.79; N 4.75. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 50.29; H 4.92; N 4.89.

2-[(2-эзо-3-эндо)-3-хлорбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил]селанил}пиридин (17) ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1597 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.54 (1H, д, $^3J = 4.8$, H-6); 7.78 (1H, т, $^3J = 7.4$, H-4); 7.62 (1H, д, $^3J = 7.5$, H-3); 7.37 (1H, д, д, $^3J = 7.5$, $^3J = 4.8$, H-5); 6.49 (1H, д, д, $^3J = 5.5$, $^3J = 3.2$, H-5'); 6.28 (1H, д, д, $^3J = 5.5$, $^3J = 3.2$, H-6'); 4.45 (1H, т, $^3J = 3.3$, H-3'); 3.65 (1H, т, $^3J = 3.3$, H-2'); 3.20 (1H, уш. с, H-4'); 2.81 (1H, уш. с, H-1'); 1.80 (1H, д, $^2J = 9.6$, H-7'-анти); 1.63 (1H, д, $^2J = 9.6$, H-7'-син). Найдено, %: C 50.47; H 4.19; N 4.79. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNSe}$. Вычислено, %: C 50.65; H 4.25; N 4.92.

Реакции пиридин-2-селанилхлорида (1) с неопредельными соединениями 8, 9 в системе $\text{LiClO}_4\text{-MeNO}_2$ (общая методика). К раствору 0.192 г (1 ммоль) селанилхлорида **1** в 20 мл MeNO_2 при 20 °С прибавляют при перемешивании раствор 0.106 г (1 ммоль) LiClO_4 в 10 мл MeNO_2 и раствор 1 ммоль соединения **8** или **9** в 5 мл MeNO_2 . Через 1 ч отфильтровывают осадок LiCl , фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метилхлорида получают соли **18, 19**.

Перхлорат *эзо*-9-селена-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]тетрадека-3(8),4,6-триена (18). Выход 84%. Т. пл. 120–121 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=N), 1098 (ClO_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.97 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-4); 8.19–8.08 (2H, м, H-6,7); 7.74 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-5); 5.37 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-2); 4.25 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-10); 2.88 (1H, уш. с, H-1); 2.57 (1H, уш. с, H-11); 1.68–1.54 и 1.37–1.20 (6H, м, 12,13,14- CH_2). Найдено, %: C 41.02; H 3.93; N 3.95. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4\text{Se}$. Вычислено, %: C 41.10; H 4.02; N 3.99.

Перхлорат *эзо*-9-селена-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]тетрадека-3(8),4,6,12-тетраена (19). Выход 81%. Т. пл. 104–105 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1607 (C=N), 1095 (ClO_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.01 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-4); 8.24–8.10 (2H, м, H-6,7); 7.71 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-5); 6.42 (1H, д, д, $^3J = 5.9$, $^3J = 3.0$, H-13); 6.29 (1H, д, д, $^3J = 5.9$, $^3J = 3.0$, H-12); 5.43 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-2); 4.25 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-10); 3.59 (1H, уш. с, H-1); 3.27 (1H, уш. с, H-11); 1.75 (1H, д, $J_{\text{gem}} = 10.1$, H-14-анти); 1.71 (1H, д, т, $J_{\text{gem}} = 10.1$, $^3J = 1.4$, H-14-син). Найдено, %: C 41.22; H 3.35; N 3.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4\text{Se}$. Вычислено, %: C 41.34; H 3.47; N 4.02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. L. J. Clive, C. G. Russell, G. Chittattu, A. Singh, *Tetrahedron*, **36**, 1399 (1980).
2. K. C. Nicolaou, *Tetrahedron*, **37**, 4097 (1981).
3. G. Cardillo, M. Orena, *Tetrahedron*, **46**, 3321 (1990).
4. N. Petraghani, H. A. Stefani, C. J. Valduga, *Tetrahedron*, **57**, 1411 (2001).

5. S. Ranganathan, K. M. Muraleedharan, N. K. Vaish, N. Jayaraman, *Tetrahedron*, **60**, 5273 (2004).
6. A. Ogawa, in *Main Group Metals in Organic Synthesis*, H. Yamamoto, K. Oshima (Eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004, p. 813.
7. S. E. Denmark, M. G. Edwards, *J. Org. Chem.*, **71**, 7293 (2006).
8. S. Mehta, J. P. Waldo, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **74**, 1141 (2009).
9. D. M. Freudendahl, S. A. Shahzad, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.*, 1649 (2009).
10. A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **110**, 4357 (2010).
11. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Е. В. Савихина, *ХГС*, 628 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 525 (2007).]
12. A. V. Borisov, V. K. Osmanov, G. N. Borisova, Zh. V. Matsulevich, G. K. Fukin, *Mendeleev Commun.*, 49 (2009).
13. R. R. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 212 (1973).
14. C. K. Bradsher, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **16**, 289 (1974).
15. A. R. Katritzky, M. A. C. Button, *J. Org. Chem.*, **66**, 5595 (2001).
16. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова, *ХГС*, 763 (2001). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **37**, 702 (2001).]
17. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Т. В. Гончарова, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, *ХГС*, 893 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 771 (2005).]
18. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, *ХГС*, 1423 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1151 (2010).]
19. A. Toshimitsu, H. Owada, K. Terao, S. Uemura, M. Okano, *J. Org. Chem.*, **49**, 3796 (1984).

Нижегородский государственный технический
университет им. Р. Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород 603950, Россия
e-mail: avb1955@rambler.ru

Поступило 25.02.2011