

*Посвящается академику РАН М. Г. Воронкову в связи с его 90-летием*

**Е. П. Леванова\*, В. А. Грабельных, А. Е. Елаев, Н. В. Руссавская,  
Л. В. Клыба, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин**

### **НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ХАЛЬКОГЕНОЛАНОВ, ХАЛЬКОГЕНАНОВ И 1,2-ДИХАЛЬКОГЕНАЕПАНОВ**

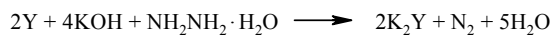
Насыщенные гетероциклические соединения  $C_4H_8Y$ ,  $C_5H_{10}Y$  и  $C_5H_{10}Y_2$  ( $Y = Se, Te$ ) получены реакцией 1,4-дибромбутана или 1,5-дибромпентана с халькогенидами калия. Новизна подхода заключается в использовании системы гидразин-гидрат–KOH для восстановительного генерирования из элементарных халькогенов селенида, теллурида, диселенида и дителлурида калия.

**Ключевые слова:** 1,2-дихалькогенаепаны, халькогенаны, халькогеновые соли, халькогеноланы, система гидразингидрат–щёлочь.

Пяти- (халькогеноланы) и шестичленные (халькогенаны) гетероциклические соединения, содержащие один атом халькогена в цикле, являются удобными моделями для конформационного анализа циклических систем [1, 2] и для исследования халькогенорганических соединений методами масс-спектрометрии [3] и ЯМР спектроскопии [4]. С точки зрения биологической активности особый интерес представляют селенсодержащие гетероциклы [5], а их селеновые производные обладают эффективным алкилирующим действием, что определяет их применение в органическом синтезе [6].

Основные методы синтеза халькогеноланов и халькогенанов рассмотрены в работе [7]. Известные методы базируются на использовании селеноводорода, теллурида алюминия и чаще всего халькогенидов щелочных металлов. Ключевым моментом последней группы методов является генерирование основного реагента – халькогенида щелочного металла  $M_2Y$  ( $M = K, Na; Y = Se, Te$ ), который обычно получают при воздействии основно-восстановительных систем на элементарные халькогены [8]. В качестве восстановителей используют щелочные металлы, металлоорганические соединения, производные металлов переменной валентности в низшей степени окисления, ронгалит, глюкозу и другие неорганические и органические восстановители.

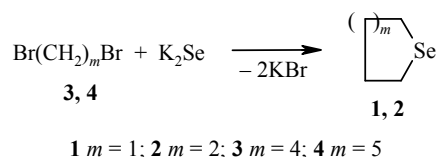
В конце 1980-х гг. в Иркутском институте органической химии СО АН СССР (ныне Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН) под руководством М. Г. Воронкова были начаты исследования по использованию в синтезе халькогенорганических соединений основно-восстановительных систем на базе гидразина – доступного реагента, превращающегося в ходе химического взаимодействия только в азот и воду [9]. Активация элементарных халькогенов путём генерирования из них халькогенид-анионов  $Y^{2-}$  ( $Y = Se, Te$ ) в системе гидразингидрат–щёлочь описывается следующим уравнением:



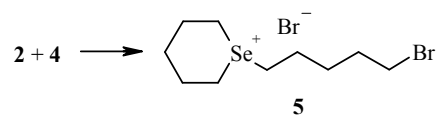
Селективное образование монохалькогенидов наблюдается при мольном соотношении  $\text{KOH} : \text{Y} > 2 : 1$ , причём для теллура используется большой избыток щелочи (6 : 1 и более) [8].

Именно такой путь генерирования халькогенидов калия был использован нами для разработки нового подхода к синтезу халькогеноланов и халькогенанов. В качестве органической компоненты взяты традиционно применяемые в этих целях 1,4-дибромбутан и 1,5-дибромпентан, которые в реакциях с анионами  $\text{Y}^{2-}$  выступают как бифункциональные мономеры и в зависимости от разбавления раствора  $\text{K}_2\text{Y}$  могут образовывать либо олигомерные продукты, либо циклы (ср. [10]).

Для синтеза селенолана (**1**) и селенана (**2**) раствор  $\text{K}_2\text{Se}$ , полученный из селена и  $\text{KOH}$  в среде гидразингидрата, разбавляли в 10 раз водой и вводили 1,4-дибромбутан (**3**) либо 1,5-дибромпентан (**4**). Целевые продукты **1** и **2** получены с выходами 67 и 90% соответственно.

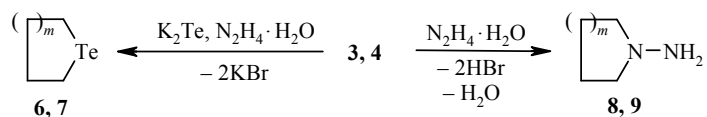


Соединения **1** и **2** выделены экстракцией из реакционной смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . После отгонки растворителя получены практически индивидуальные продукты **1** и **2**. В случае синтеза селенана (**2**) с использованием избытка дибромидов **3** и **4** внешние признаки реакции и выход соединения **2** (по ГЖХ) остаются такими же, как и при стехиометрическом соотношении, однако при разделении вакуумной перегонкой остатка после удаления экстрагента целевой продукт **2** отгоняется вместе с дибромидом **4**. При этом получены фракции, обогащённые либо селенаном (**2**), либо дибромидом **4**. В холодильнике из смеси соединений **2** и **4** выпадают кристаллы селениевой соли – бромид 1-(5-бромпентил)селенаниония (**5**), который был выделен в индивидуальном состоянии. Выход в расчёте на компонент, присутствующий в смесях в недостатке, количественный.



Следует отметить, что в ходе синтеза селенана (**2**) соединение **5** в реакционной среде не образуется. Лёгкое получение селениевой соли, имеющей в боковой цепи реакционноспособный атом брома, открывает широкие перспективы использования её в органическом синтезе для получения функционально замещённых селениевых производных.

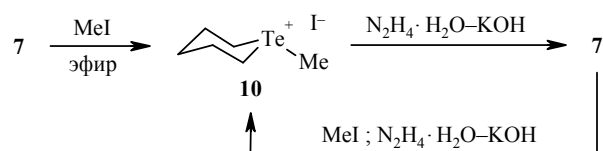
При синтезе теллуrolана (**6**) и теллурана (**7**) полученный в системе гидразингидрат–щёлочь теллурид калия для предотвращения его окисления водой и кислородом воздуха разбавляли десятикратно гидразингидратом. Гетероциклы **6** и **7** получены с выходами 71 и 83% соответственно.



6, 8  $m = 1$ ; 7, 9  $m = 2$

Большой избыток гидразина в реакционной среде способствует протеканию побочной реакции алкилирования гидразина дибромидами **3** и **4** с образованием *N*-аминопирролидина (**8**) или *N*-аминопиперидина (**9**). Первый продукт **8** идентифицирован только хромато-масс-спектрометрически (выход <1%), а аминопиперидин **9** получен с выходом 13% в расчёте на взятый в реакцию дибромид **4**. Соединения **8** (31%) и **9** (58%) были получены также в независимом эксперименте реакцией дибромидов **3** и **4** с системой гидразингидрат–КОН.

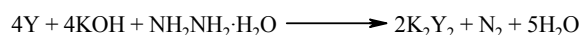
Теллуран (**7**) легко реагирует с иодистым метилом, давая как в среде эфира, так и в высокоосновной системе гидразингидрат–КОН твёрдую соль – иодид метилтеллуранония (**10**) с выходами 81 и 57% соответственно. Соли, полученные в таких разных условиях, совершенно идентичны, однако соль, синтезированная в среде эфира, при введении в систему гидразингидрат–КОН регенерирует теллуран (**7**) с выходом 80%.



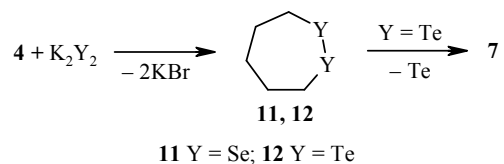
Указанное различие в поведении образцов теллуруниевой соли **10**, полученных в среде эфира и системе гидразингидрат–КОН, может быть обусловлено различной кристаллической упаковкой твёрдой соли, однако точный ответ на этот вопрос можно будет дать только после проведения дополнительных исследований.

Теллуруниевые соли **10** были также получены реакцией теллурана (**7**) с иодистым метилом в среде гидразингидрата и в системе гидразингидрат–моноэтаноламин с выходами 36 и 31% соответственно.

Использование при восстановлении халькогенов в системе гидразингидрат–щёлочь эквимолярного соотношения халькоген/щёлочь позволяет с высокой селективностью генерировать дихалькогенид-анионы [8].

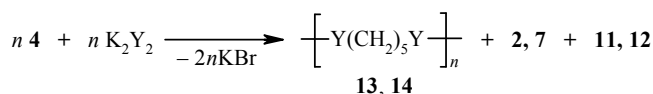


Реакция полученных дихалькогенидов калия с 1,5-дибромпентаном (**4**) в разбавленных растворах позволяет получить семичленные гетероциклические соединения – 1,2-дихалькогенапаны **11** и **12**.



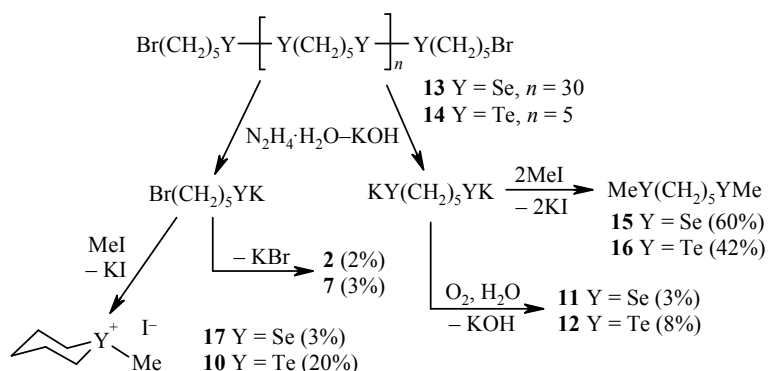
1,2-Диселенаепан (**11**) получен с выходом 47%. Дителлуридное производное – 1,2-дителлураепан (**12**) [11], подобно большинству других дителлуридов [12], легко отщепляет один атом теллура и превращается в теллуран (**7**). Поэтому выделить соединение **12** в индивидуальном состоянии не представилось возможным. Его структура была идентифицирована в смеси с теллураном **7** по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Использование в реакции с дибромидом **4** растворов дихалькогенида калия без дополнительного разбавления приводит к образованию соответствующих селен- и теллурсодержащих олигомерных продуктов (**13** и **14** соответственно). Гетероциклические соединения **2**, **7**, **11** и **12** образуются при этом с выходами до 8%.

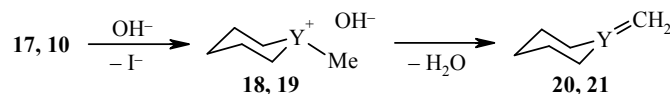


**13** (67%); **2** (следы); **11** (5%) Y = Se; **14** (73%); **7** (5%); **12** (8%) Y = Te

Исходя из содержания остаточного брома в олигомерах, который располагается на концах макромолекулы, была определена их молекулярная масса и величина *n*. Структуру олигомеров **13**, **14** и их восстановительное расщепление по связям Y–Y при воздействии системы гидразингидрат–KOH с последующим метилированием иодистым метилом продуктов восстановления можно представить следующей схемой:



Продукты реакции отделяются из реакционной смеси в виде органического слоя, из которого в индивидуальном состоянии выделены 1,5-бис(метилхалькогенанил)пентаны **15** и **16**. Остальные продукты идентифицированы методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии. Халькогенониевые соли **10** (*m/z* 215 [M–I]<sup>+</sup>) и **17** (*m/z* 165 [M–I]<sup>+</sup>) образуются в этих реакциях в небольшом количестве, поэтому твёрдой фазы не образуют. Возможно, что в растворённом состоянии в высокоосновной системе гидразингидрат–щёлочь они образуют халькогенониевые основания **18** и **19**, которые в хромато-масс-спектрометре подвергаются дегидратации. Соответствующие метиленилиды **20** и **21** в масс-спектрах помимо осколочных ионов представляют пики молекулярных ионов (*m/z* 164 и 214 соответственно).



17, 18, 20 Y = Se; 10, 19, 21 Y = Te

Ранее нами была предложена аналогичная схема превращений для идентификации теллуретана [13].

Таким образом, использование системы гидразингидрат–щёлочь позволяет удобными в препаративном отношении способами получать насыщенные гетероциклические соединения – халькогеноланы, халькогенаны и 1,2-дихалькогенапаны. Разработанные подходы не требуют применения щелочных металлов, неустойчивых восстановителей, катализаторов межфазного переноса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре Bruker IFS. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$  регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (400, 100, 76 и 126 МГц соответственно) в растворах  $\text{CDCl}_3$ , внутренние стандарты – ТМС ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{Me}_2\text{Se}$  ( $^{77}\text{Se}$ ) и  $\text{Me}_2\text{Te}$  ( $^{125}\text{Te}$ ). Анализ образующихся жидких продуктов реакции осуществляли на хроматографе ЛХМ 80-МД-2 (колонка  $2000 \times 3$  мм, жидкая фаза DC-550, 5% на носителе Chromaton N-AW-HMDS, режим линейного программирования температуры 12 град/мин в интервале температур 50–230 °С, газ-носитель – гелий). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (колонка SPB-5,  $60000 \times 0.25$  мм), толщина плёнки неподвижной фазы 0.25  $\mu\text{m}$ ; температура инжектора 250 °С, газ-носитель – гелий, скорость потока 0.7 мл/мин, программированный подъём температуры от 60 до 260 °С со скоростью 15 град/мин. Температура детектора 250 °С, масс-анализатор квадрупольный, электронная ионизация, энергия электронов 70 эВ, температура ионного источника 250 °С, диапазон детектируемых масс 34–650 Д.

**Селенолан (1).** К раствору 14.2 г (0.25 моль) КОН в 50 мл гидразингидрата при 80–87 °С добавляют порциями 8.0 г (0.10 моль) порошкообразного селена, перемешивают 2.5 ч при той же температуре. К смеси добавляют 500 мл воды, охлаждают до 50 °С, вводят 21.6 г (0.10 моль) 1,4-дибромбутана (3), перемешивают 1 ч при 60–65 °С, охлаждают, экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляют и вакуумной перегонкой остатка выделяют 9.2 г (67%) селенолана (1), т. кип. 79–80 °С (113 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2977, 2943, 2883, 2850, 1438, 1307, 1248, 1203, 1166, 1131, 1039, 955, 871, 851, 800, 744, 614, 587, 481. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.99 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.86 (4H, т,  $^3J = 5.4$ , сателлит д. д,  $^2J_{\text{Se-H}} = 15.3$ ,  $^3J_{\text{Se-H}} = 4.0$ , 2,5- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 24.4 (C-2,5, сателлит д,  $^1J_{\text{C-Se}} = 52.7$ ); 33.2 (C-3,4). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 166.3. Масс-спектр  $^{80}\text{Se}$ ,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 136  $[\text{M}]^+$  (21), 108  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Se}]^+$  (12), 94  $[\text{CH}_2\text{Se}]^+$  (22), 80  $[\text{Se}]^+$  (2), 55  $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$  (44). Найдено, %: C 35.94; H 6.02; Se 58.21.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Se}$ . Вычислено, %: C 35.57; H 5.97; Se 58.46.

**Селенан (2).** В раствор 11.8 г (0.21 моль) КОН в 50 мл гидразингидрата при 80–85 °С добавляют порциями 7.9 г (0.10 моль) порошкообразного селена и выдерживают при той же температуре 1.5 ч. Реакционную смесь охлаждают до 25 °С, добавляют 500 мл воды, медленно вводят 23.0 г (0.10 моль) 1,5-дибромпентана (4) и перемешивают 0.5 ч при 50 °С. После охлаждения реакционную массу экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удаляют. Получают остаток 13.5 г (90%) селенана (2), т. кип. 65–70 °С (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ ,

м. д. ( $J$ , Гц): 1.59 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 1.84 (4H, кв,  $^3J = 7.0$ , 3,5-CH<sub>2</sub>); 3.4 (4H, т,  $^3J = 6.7$ , 2,6-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 27.4 (C-4); 31.8 (C-2,6); 33.3 (C-3,5). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se, δ, м. д.: 161.4. Масс-спектр <sup>80</sup>Se,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 150 [M]<sup>+</sup> (7), 135 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (5), 122 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (1), 108 [SeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (6), 94 [SeCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8), 80 [Se]<sup>+</sup> (2), 69 [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (19), 55 [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (7), 41 [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (45). Найдено, %: C 40.01; H 6.57; Se 52.81. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Se. Вычислено, %: C 40.28; H 6.76; Se 52.96.

**Бромид 1-(5-бромпентил)селенанония (5).** При получении селенана (2) в описанных выше условиях, но при использовании избытка дибромпентана (4) (4 : Se = 1.5:1) после вакуумной разгонки продукта фракция с т. кип. 70–75 °С (5 мм рт. ст.) содержит 4.0 г селенана (2) и 1.5 г дибромидов. Через 36 ч отфильтровывают 2.5 г соли 5. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.67 (2H, кв,  $^3J = 7.2$ , 4-CH<sub>2</sub>); 1.81 (2H, кв,  $^3J = 5.0$ , 3-CH<sub>2</sub> пентил); 1.93 (8H, м, 3,5-CH<sub>2</sub>, 2,4-CH<sub>2</sub> пентил); 3.44 (4H, м, 2,6-CH<sub>2</sub>); 3.60 (2H, т,  $^3J = 7.8$ , CH<sub>2</sub>Br); 4.08 (2H, т,  $^3J = 10.0$ , 1-CH<sub>2</sub> пентил). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.1 (C-3,5); 23.8 (C-3 пентил); 24.4 (C-4); 27.9 (C-4 пентил); 31.6 (C-2 пентил); 33.3 (C-1 пентил); 33.9 (C-2,6); 34.7 (CBr). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se, δ, м. д.: 286.8 м. Найдено, %: C 31.58; H 5.14; Se 20.71; Br 42.00. C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: C 31.69; H 5.32; Se 20.83; Br 42.16.

**Теллуrolан (6).** В раствор 13.2 г (0.24 моль) КОН в 250 мл гидразингидрата при 80–85 °С присыпают 5.0 г (0.04 моль) порошкообразного теллура и выдерживают при той же температуре 3 ч. В приготовленный таким образом раствор монотеллурида калия при 35–55 °С вводят 9.5 г (0.04 моль) 1,4-дибромбутана (3), перемешивают 2 ч, постепенно снижая температуру до комнатной, экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, сушат MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя вакуумной перегонкой остатка выделяют 5.1 г (71%) теллуrolана (6), т. кип. 105–107 °С (110 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2981, 2936, 2866, 2843, 1435, 1329, 1308, 1242, 1190, 1133, 1080, 1024, 949, 853, 803, 764, 571, 561, 544. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 2.02 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 3.13 (4H, т,  $^3J = 4.0$ , 2,5-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 5.9 (C-2,5, сателлит д,  $^1J_{C-Te} = 125$ ); 35.9 (C-3,4). Спектр ЯМР <sup>125</sup>Te, δ, м. д.: 336.5. Масс-спектр <sup>130</sup>Te,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 186 [M]<sup>+</sup> (48), 144 [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (8), 130 [Te]<sup>+</sup> (13), 55 [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (31). Найдено, %: C 26.47; H 4.58; Te 69.08. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te. Вычислено, %: C 26.15; H 4.39; Te 69.46.

**Теллуран (7).** В раствор 26.4 г (0.47 моль) КОН в 500 мл гидразингидрата при 80–85 °С добавляют 10.0 г (0.08 моль) порошкообразного теллура и выдерживают при той же температуре 3 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и вводят по каплям 20.0 г (0.08 моль) 1,5-дибромпентана (4), перемешивают 20 мин при 45 °С и 1.5 ч при 25 °С. Реакционную массу экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, экстракт сушат MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя получают остаток (16.0 г), который, по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии, содержит 1.1 г (13% в расчёте на взятый дибромид 4) *N*-аминопиперидина (9) и 14.9 г (83%) теллурана (7). Вакуумной перегонкой остатка выделяют фракцию с т. кип. 76–77 °С (5 мм рт. ст.), которая, по данным ГЖХ, представляет собой теллуран (7). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.60 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.00 (4H, м, 3,5-CH<sub>2</sub>); 2.71 (4H, т,  $^3J = 6.0$ , сателлит д,  $^2J_{Te-H} = 35.0$ , 2,6-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: -4.1 (C-2,6), 28.1 (C-3,5), 29.0 (C-4). Спектр ЯМР <sup>125</sup>Te, δ, м. д.: 200.3. Масс-спектр <sup>130</sup>Te,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 200 [M]<sup>+</sup> (26), 170 [M-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (4), 158 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Te]<sup>+</sup> (121), 144 [CH<sub>2</sub>Te]<sup>+</sup> (7), 130 [Te]<sup>+</sup> (12), 70 [C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup> (23), 55 [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (8), 42 [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (8). Найдено, %: C 30.46; H 5.03; Te 64.37. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Te. Вычислено, %: C 30.37; H 5.10; Te 64.53. Спектральные характеристики *N*-аминопиперидина (9) представлены ниже.

***N*-Аминопирролидин (8).** В раствор 7.0 г (0.12 моль) КОН в 40 мл гидразингидрата при 40 °С вводят 10.9 г (0.05 моль) 1,5-дибромбутана (3). Реакционную смесь перемешивают 5 ч при 50–55 °С, охлаждают, экстрагируют эфиром, экстракт сушат MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют и вакуумной перегонкой остатка выделяют 1.3 г (31%) *N*-аминопирролидина (8), т. кип. 80–81 °С (140 мм рт. ст.) (т. кип. 28–30 °С (13 мм рт. ст.) [14]). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3396, 3302, 3146, 2966, 2877, 2799, 1609, 1460, 1413, 1354, 1314, 1290, 1191, 1161, 1111, 1050,

977, 942, 897, 870, 782, 646. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.73 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.77 (4H, м, 2,5- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.6 (C-3,4); 55.8 (C-2,5). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 86  $[\text{M}]^+$  (40), 85  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (60), 68  $[\text{M}-\text{H}-\text{NH}_3]^+$  (18), 58 (36), 44 (41), 43 (52), 42 (100), 41 (61), 40 (16).

***N*-Аминопиперидин (9)**. В раствор 13.2 г (0.24 моль) КОН в 100 мл гидразингидрата при комнатной температуре вводят 26.7 г (0.12 моль) 1,5-дибромпентана (4). Реакционную смесь перемешивают 3 ч при той же температуре, 1 ч при 45–48 °С, экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , эфиром, объединённый экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляют и вакуумной перегонкой остатка выделяют 6.7 г (выход 58% в расчёте на взятый дибромид 4) *N*-аминопиперидина (9), т. кип. 148–149 °С (т. кип. 146 °С (730 мм рт. ст.) [15]). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3292, 3212, 3135, 2935, 2854, 2781, 2732, 2668, 1601, 1468, 1454, 1443, 1376, 1317, 1264, 1151, 1126, 1099, 1037, 1012, 940, 900, 853, 765, 567, 472. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.34 (2H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 1.61 (4H, м, 3,5- $\text{CH}_2$ ); 2.52 (4H, м, 2,6- $\text{CH}_2$ ); 3.11 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.5 (C-4); 25.2 (C-3,5); 60.2 (C-2,6). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: –300.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 100  $[\text{M}]^+$  (80), 99  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (100), 84  $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$  (22), 82  $[\text{M}-\text{H}-\text{NH}_3]^+$  (14), 72 (5), 59 (32), 55 (72), 45 (39), 44 (99), 42 (78). Найдено, %: C 59.85; H 12.40; N 27.75.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Вычислено, %: C 59.96; H 12.08; N 27.97.

**Иодид 1-метилтеллуранония (10)**. А. В раствор 1.5 г (7.6 ммоль) теллурана (7) в 3 мл сухого эфира вводят по каплям 1.1 г (7.8 ммоль) MeI, при этом наблюдается образование белого кристаллического вещества. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке 1.5 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром, сушат в вакууме. Получают 2.1 г (выход 81%) теллуруниевой соли 10, т. пл. 213–220 °С (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3004, 2963, 2941, 2916, 2843, 1444, 1412, 1352, 1334, 1285, 1248, 1234, 1225, 1191, 1119, 1091, 1061, 1010, 964, 950, 931, 890, 795, 778, 536, 515, 465. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.93 и 1.64 (4H, м, 3,5- $\text{CH}_2$ ); 1.82 и 1.64 (2H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 2.39 (3H, с, сателлит д,  $^2J_{\text{H-Te}} = 26.14$ ,  $\text{CH}_3\text{Te}$ ); 3.20 и 3.54 (4H, м, 2,6- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.9 ( $\text{CH}_3\text{Te}$ ); 21.0 ( $\text{CH}_2\text{Te}$ ); 21.5 (3,5- $\text{CH}_2$ ); 27.3 (4- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{125}\text{Te}$ ,  $\delta$ , м. д.: 344.3. Найдено, %: C 21.53; H 3.99; Te 37.54; I 37.15.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ITe}$ . Вычислено, %: C 21.22; H 3.86; Te 37.57; I 37.36.

Б. В раствор 0.6 г (0.01 моль) КОН в 5 мл гидразингидрата вводят 1.0 г (5 ммоль) теллурана (7) и 0.7 г (5 ммоль) MeI. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке 2 ч, выпавший осадок отделяют, промывают этанолом, сушат в вакууме. Получают 1.0 г (57%) теллуруниевой соли 10, т. пл. 210–220 °С (разл.). Элементный состав и спектральные данные идентичны указанным выше.

Аналогичным образом получена теллуруниевая соль 10 при использовании системы гидразингидрат–моноэтанолламин (выход 31%). При использовании одного гидразингидрата соль 10 получена с выходом 36%.

**Взаимодействие теллуруниевой соли 10 с системой гидразингидрат–КОН**. В раствор 34 мг (0.6 ммоль) КОН в 3 мл гидразингидрата добавляют 0.2 г (0.6 ммоль) теллуруниевой соли 10, полученной в эфире, перемешивают 2 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре, экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляют и выделяют 0.1 г (выход 80%) теллурана (7). Масс-спектр соединения 7 представлен выше.

**1,2-Диселенаепан (11)**. В раствор 2.8 г (0.05 моль) КОН в 20 мл гидразингидрата порциями добавляют 4.0 г (0.05 моль) порошкообразного селена в течение 0.5 ч. Смесь нагревают 2 ч при 85–90 °С. Полученный раствор диселенида калия разбавляют 200 мл воды, при 25 °С вводят 6.9 г (0.03 моль) 1,5-дибромпентана (4) и перемешивают 5 ч при 65–70 °С. Реакционную смесь охлаждают и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2  $\times$  100 мл). Экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривают. Остаток, по данным ГЖХ, содержит селенан (6) (4%), 1,2-диселенаепан (11) (47% в расчёте на взятый селен) и более тяжёлые неидентифицированные селенсодержащие продук-

ты. 1,2-Диселенаепан (**11**) выделяют (2.8 г) вакуумной перегонкой, т. кип. 120–122 °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.60 (2H, кв,  $^3J = 6.5$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 2.55 (2H, т,  $^3J = 6.5$ , 3,7- $\text{CH}_2$ ); 3.08 (4H, кв,  $^3J = 6.5$ , 4,6- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 261.2. Масс-спектр  $^{80}\text{Se}$ ,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 230  $[\text{M}]^+$  (17), 160  $[\text{Se}_2]^+$  (29), 93  $[\text{CHSe}]^+$  (18), 69  $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$  (20), 43  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$  (12), 41  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  (3).

**1,2-Дителлураепан (12).** Получают аналогично теллурану (**7**), но при использовании соотношения  $\text{Te} : \text{KOH} = 1:1$ . После удаления растворителя из экстракта реакционной смеси получена чёрная масса, содержащая по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии 1,2-дителлураепан (**12**) и теллуран (**7**). Сразу после выделения в остатке наблюдается выпадение элементного теллура. Масс-спектр соединения **12** (для  $^{130}\text{Te}$ ),  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 330  $[\text{M}]^+$  (16), 260  $[\text{Te}_2]^+$  (24), 69  $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$  (17), 41  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  (44).

**Олигомер 13.** Раствор диселенида калия, полученный как описано в синтезе 1,2-диселенаепана (**11**), охлаждают до 42 °С, медленно вводят 8.5 г (0.04 моль) 1,5-дибромпентана (**4**) и перемешивают 8.5 ч при 65–70 °С. Реакционную смесь охлаждают, отделяют выпавший олигомер **13**, промывают водой, спиртом, эфиром, сушат в вакууме. Получают 3.8 г селенокола **13** (выход 67% в расчёте на взятый в реакцию селен) в виде вязкой липкой массы жёлтого цвета. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2922, 2848, 1451, 1409, 1361, 1291, 1267, 1242, 1193, 1165, 1005, 872, 795, 716, 628, 542. Молекулярная масса  $\sim 7500$ . Экстракт, полученный после обработки селенокола **13**  $\text{CDCl}_3$ , по данным хромато-масс-спектрометрии содержит 1,2-диселенаепан (**11**) и селенан (**2**), выходы указаны в тексте. Спектральные данные соединений **2** и **11** приведены выше. Найдено, %: C 27.42; H 4.75; Se 68.80; Br 2.23.  $\text{C}_{160}\text{H}_{320}\text{Br}_2\text{Se}_{64}$ . Вычислено, %: C 25.77; H 4.33; Se 67.76; Br 2.14.

**Олигомер 14.** В раствор 1.40 г (0.03 моль) KOH в 10 мл гидразингидрата при 50–55 °С вносят порциями 3.20 г (0.03 моль) порошкообразного теллура и перемешивают 2.5 ч при 85 °С. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь медленно вводят 2.9 г (12.5 ммоль) 1,5-дибромпентана (**4**) и перемешивают 2 ч при 60–65 °С. Реакционную смесь охлаждают, отделяют олигомер, промывают водой, спиртом, эфиром, сушат в вакууме. Получают 2.7 г теллуροкола **14** (выход 73% в расчёте на взятый в реакцию теллур) в виде вязкой массы чёрного цвета. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2917, 2836, 1437, 1404, 1331, 1304, 1274, 1198, 1173, 1124, 1078, 1036, 996, 947, 902, 872, 841, 790, 761, 696, 650, 592, 549, 487. Молекулярная масса  $\sim 10600$ . Экстракт, полученный после обработки олигомера **14**  $\text{CDCl}_3$ , содержит по данным хромато-масс-спектрометрии теллуран (**7**) и 1,2-дителлураепан (**12**). Спектральные характеристики соединений **7** и **12** представлены выше. Найдено, %: C 17.50; H 2.90; Te 78.10; Br 1.80.  $\text{C}_{160}\text{H}_{320}\text{Br}_2\text{Te}_{64}$ . Вычислено, %: C 18.18; H 3.05; Te 77.26; Br 1.51.

**Восстановительное расщепление олигомера 13 и алкилирование MeI.** К 2.1 г (0.09 моль) селенокола **13** добавляют раствор 2.6 г (0.05 моль) KOH в 11.5 мл гидразингидрата и перемешивают 2 ч при 80–85 °С. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, вводят 5.2 г (0.04 моль) MeI, выдерживают 1 ч при 40 °С, охлаждают, экстрагируют эфиром. Экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя получают остаток (1.8 г), который по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии содержит 1,5-бис(метилселанил)пентан (**15**), 1,2-диселенаепан (**11**) и селениниевую соль **17**. Далее приведены спектральные характеристики соединения **15**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.46 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 1.65 (4H, м, 2,4- $\text{CH}_2$ ); 1.96 (6H, с, 2 $\text{CH}_2\text{Se}$ ); 2.52 (4H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2\text{Se}$ ). Масс-спектр  $^{80}\text{Se}$ ,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 260  $[\text{M}]^+$  (12), 245  $[\text{M}-\text{Me}]^+$  (4), 165  $[\text{M}-\text{SeMe}]^+$  (3), 149  $[\text{C}_5\text{H}_9\text{Se}]^+$  (11), 109  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}]^+$  (10), 95  $[\text{SeMe}]^+$  (8), 69  $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$  (23), 55  $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$  (3), 41  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  (49). Масс-спектр соединения **11** представлен выше.

**Восстановительное расщепление теллуροкола 14 и алкилирование MeI.** К 2.0 г (6.2 ммоль) теллуροкола **14** прибавляют раствор 1.7 г (31 ммоль) KOH в



7.8 мл гидразингидрата, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и вводят 2.7 г (19 ммоль) MeI. Перемешивают 40 мин при той же температуре, отделяют органический слой (1.2 г), который по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии содержит 1,2-дителлураепан (**12**), 1,5-бис(метилтелланил)пентан (**16**) и теллуруниевую соль **10**. Выходы продуктов указаны в тексте. Далее приведены спектральные характеристики соединения **16**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.45 (2H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 1.76 (4H, кв,  $^3J = 7.5$ , 2,4-CH<sub>2</sub>); 1.88 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>Te); 2.60 (4H, т,  $^3J = 7.5$ , CH<sub>2</sub>Te). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): -22.7 (сателлит д,  $^1J_{\text{C-Te}} = 125$ , CH<sub>3</sub>Te); 3.0 (сателлит д,  $^1J_{\text{C-Te}} = 116.5$ , CH<sub>2</sub>Te); 31.1 (2,4-CH<sub>2</sub>); 34.0 (3-CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{125}\text{Te}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 100.0 ( $^1J_{\text{H-Te}} = 19.1$ ). Масс-спектр  $^{130}\text{Te}$ ,  $m/z$  ( $I$ , % от полного ионного тока): 360 [M]<sup>+</sup> (4), 345 [M-Me]<sup>+</sup> (8), 273 [CHTe<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (5), 215 [M-TeMe]<sup>+</sup> (3), 195 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Te]<sup>+</sup> (9), 173 [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Te]<sup>+</sup> (1), 157 [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Te]<sup>+</sup> (3), 145 [TeMe]<sup>+</sup> (13), 130 [Te]<sup>+</sup> (4), 69 [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (17), 41 [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (32).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. B. Lambert, C. E. Mixan, D. H. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4634 (1973).
2. E. Diez, A. L. Esteban, F. J. Bermejo, M. Rico, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3191 (1980).
3. A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2920 (1965).
4. A. L. Esteban, E. Diez, *J. Org. Chem.*, **44**, 3425 (1979).
5. G. Mugesch, W.-W. Du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, **101**, 2125 (2001).
6. J. Drabwicz, M. Mikolajczyk, *Top. Curr. Chem.*, **208**, 143 (2000).
7. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, т. 9, с. 347.
8. Э. Н. Дерягина, Н. В. Руссавская, Л. К. Паперная, Е. П. Леванова, Э. Н. Сухомазова, Н. А. Корчевин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2395 (2005).
9. Л. П. Турчанинова, Н. А. Корчевин, Э. Н. Дерягина, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **62**, 152 (1992).
10. Д. Р. Шарафутдинова, Ю. Я. Ефремов, Д. С. Иоффе, А. А. Гурyleва, Б. Я. Гейтельбаум, *Докл. АН СССР*, **282**, 334 (1985).
11. Е. П. Леванова, Т. И. Вакульская, С. Г. Шевченко, В. А. Грабельных, Э. Н. Сухомазова, А. В. Елаев, А. В. Колесников, Л. В. Клыба, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин, *ЖОХ*, **44**, 1446 (2008).
12. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, В. И. Минкин, *Химия теллуруорганических соединений*, Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д, 1983, с. 67.
13. Е. П. Леванова, А. В. Елаев, Л. В. Клыба, Е. Р. Жанчипова, В. А. Грабельных, Э. Н. Сухомазова, А. И. Албанов, Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин, *ЖОХ*, **76**, 2059 (2006).
14. J. Buckingham, S. M. Donaghy, *Dictionary of Organic Compounds*, 5th ed., Chapman and Hall, New York, 1982, vol. 1.
15. *Каталог-справочник химических реактивов Aldrich Chemistry*, Sigma-Aldrich, Россия, 2009/2010, с. 162.

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия  
e-mail: venk@iioch.irk.ru

Поступило 13.05.2011  
После доработки 12.09.2011