

CH₃); 4.05–4.33 (2H, м, CH₂NH); 5.82 (1H, с, H-4); 5.90 (1H, д, $J = 3.0$) и 5.98 (1H, д, $J = 3.0$, H-8,9); 8.58 (1H, с, H-2'); 8.67 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1; 23.6; 35.3; 62.4; 73.7; 105.2; 110.2, 116.6; 121.6; 124.4; 133.1; 133.4; 143.2; 146.3; 154.4, 167.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 [M]⁺ (10), 268 (30), 267 (100), 253 (10), 252 (74), 239 (18), 238 (82), 224 (62), 223 (11), 210 (18), 209 (18), 133 (16), 132 (12), 131 (11), 130 (18), 117 (10), 107 (12), 103 (11), 94 (48), 77 (19), 65 (16), 53 (17), 52 (18). Найдено, %: С 55.66; Н 4.58; N 12.06. С₁₆H₁₆BrN₃O. Вычислено, %: С 55.51; Н 4.66; N 12.14.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (Госконтракт № 14.740.11.1187 от 14.06.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. O. Tymoshenko, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Academic Press, Oxford, 2008, vol. 96, p. 1.
2. M. Björk, S. Grivas, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 101 (2006).
3. E. S. Kostenko, E. A. Kaigorodova, L. D. Konyushkin, *Rus. Chem. Bull.*, **57**, 682 (2008).
4. E. S. Kostenko, M. M. Липунов, E. A. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, *XГС*, 1720 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1466 (2007)].
5. T. Stroganova, A. Butin, V. Vasilin, T. Nevolina, G. Krapivin, *Synlett*, 1106, (2007).

**В. М. Редькин, Т. А. Строганова*, В. К. Василин,
Г. Д. Крапивин**

*Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия
e-mail: tatka_s@mail.ru*

Поступило 22.07.2011

XГС. – 2011. – № 10. – С. 1588

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ – ПРОИЗВОДНЫХ 3,9-ДИГИДРО-2H-[1,3]СЕЛЕНАЗОЛО- [3,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛ-4-ИЯ

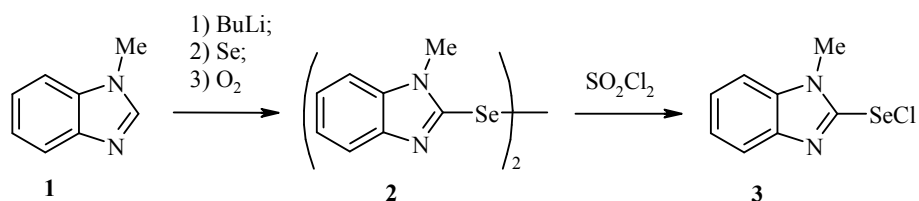
Ключевые слова: алкены, 1-метил-1H-бензимидазол-2-селанилхлорид, гетероциклизация.

В синтезе гетероциклов различных классов широко применяется так называемая "селеноциклизация" на основе циклизации в реакциях алкенов, диенов и ацетиленов с селеноцентрированными электрофилами,

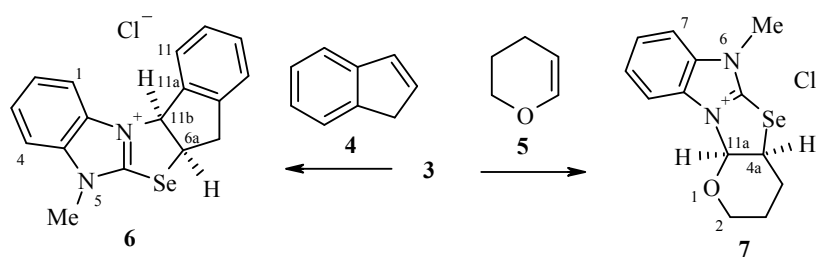
замыкание цикла в которой происходит при нуклеофильном участии функциональной группы ненасыщенного субстрата [1–4].

В последние годы мы развиваем подход к синтезу халькоген-, азот-содержащих гетероциклов, основанный на циклообразовании в Ad_E -реакциях непредельных соединений с гетаренхалькогенилхлоридами за счёт замыкания цикла атомом азота гетарильного фрагмента исходного электрофила [1–3]. В настоящей работе с целью расширения круга подходящих для реализации таких превращений реагентов синтезирован селанилхлорид, содержащий бензимидазольный фрагмент, и изучены его реакции с алкенами.

В качестве исходного соединения использован 1-метил-1*H*-бензимидазол (**1**), из которого в результате превращений в указанных на нижеследующей схеме условиях получен диселенид **2**. Целевой селанилхлорид **3** получен в результате обработки диселенида **2** сульфурилхлоридом в метиленхлориде.



Мы установили, что реакции селанилхлорида **3** с 1*H*-инденом (**4**) и 3,4-дигидро-2*H*-пираном (**5**) в метиленхлориде при 20 °С протекают с образованием производных 3,9-дигидро-2*H*-[1,3]селеназоло[3,2-*a*]бензимидазол-4-ия **6** и **7**.



В спектрах ЯМР 1H сигналы протонов фрагмента CHN^+ соединений **6** (H-11b) и **7** (H-11a) проявляются в виде дублетов с КССВ, равными 5.9 и 4.4 Гц соответственно. Кроме того, в спектре соединения **7** ширина сигнала протона H-4a составляет 16.1 Гц. С учётом известных данных по стереохимии присоединения к 1*H*-индену и 3,4-дигидро-2*H*-пирану [11–14], а также ранее полученных нами результатов [5–10], можно считать, что в полученных конденсированных системах имеет место *цис*-сочленение селеназольного кольца с индановым и тетрагидропирановым остовами соответственно. Мультиплетные сигналы протона фрагмента $CHSe$ в спектрах солей **6** (H-6a) и **7** (H-7a) находятся в более

сильном поле по сравнению с дублетными сигналами протона фрагмента CHN^+ [5–10]. Поскольку в спектрах наблюдается исключительно один набор сигналов, то этот факт свидетельствует о региоспецифичности изучаемых реакций.

ИК спектры получены 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. Масс-спектры получены на квадрупольном масс-спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ЭУ, 70 эВ). Температуры плавления определены с помощью прибора Voetius.

2,2'-Диселанбис(1-метил-1*H*-бензимидазол) (2). К раствору 3.30 г (25 ммоль) бензимидазола **1** в 100 мл ТГФ в атмосфере N_2 при -78°C прибавляют при перемешивании раствор 1.60 г (25 ммоль) BuLi в гексане. Через 40 мин реакционную смесь нагревают до комнатной температуры и добавляют при перемешивании 1.98 г (25 ммоль) порошка Se. После полного растворения Se через раствор в течение 30 мин барботируют воздух. Растворители упаривают в вакууме, остаток экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток кристаллизуют из метиленхлорида. Выход 3.9 г (75%). Т. пл. $167\text{--}168^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608, 1463, 1440, 1330, 763, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.82 (1H, д, $J = 7.3$, H-4); 7.72 (1H, д, $J = 7.3$, H-7); 7.41 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 7.3$, H-6); 7.33 (1H, т, $J = 8.8$, $J = 7.3$, H-5); 4.28 (3H, с, CH_3). Найдено, %: C 45.57; H 3.27; N 13.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Se}_2$. Вычислено, %: C 45.73; H 3.36; N 13.33.

1-Метил-1*H*-бензимидазол-2-селанилхлорид (3). К раствору 0.1 г (0.24 ммоль) диселенида **2** в 5 мл метиленхлорида при 20°C прибавляют раствор 0.032 г (0.24 ммоль) сульфурилхлорида в 5 мл метиленхлорида. Через 1 ч растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают 0.1 г (90%) соединения **3**. Т. пл. $162\text{--}163^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1612, 1460, 1220, 1155, 854, 759, 574. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 $[\text{M} + 2]^+$ (2), 246 $[\text{M}]^+$ (6), 212 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (33), 131 $[\text{M} - \text{SeCl}]^+$ (100). Найдено, %: C 39.05; H 2.81; N 11.32. $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{Se}$. Вычислено, %: C 39.14; H 2.87; N 11.41.

Производные 3,9-дигидро-2*H*-[1,3]селеназоло[3,2-*a*]бензимидазол-4-ия **6 и **7** (общая методика).** К суспензии 0.058 г (0.235 ммоль) селанилхлорида **3** в 7 мл метиленхлорида при 20°C прибавляют раствор 0.235 ммоль неопределенного соединения **4** или **5** в 7 мл метиленхлорида. Через 48 ч после полного растворения селанилхлорида растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают соединения **6** или **7** соответственно.

Хлорид цис-5-метил-5,6а,7,11b-тетрагидроиндено[2',3':4,5][1,3]селеназоло-[3,2-*a*]бензимидазол-12-ия (6). Выход 97%. Т. пл. $109\text{--}110^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1618, 1557, 1462, 1215, 763, 667. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.22 (1H, д, $J = 7.3$, H-4); 7.87 (1H, д, $J = 7.3$, H-1); 7.64 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 7.3$, H-3); 7.57 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 7.3$, H-2); 7.47 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 5.9$, H-10); 7.39 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 5.9$, H-9); 7.29 (1H, д, $J = 7.3$, H-11); 7.20 (1H, д, $J = 7.3$, H-8); 6.72 (1H, д, $J = 5.9$, H-11b); 5.86 (1H, м, H-6a); 3.90 (3H, с, CH_3); 3.81 (1H, д, $J = 11.7$) и 3.70 (1H, д, д, $J = 11.7$, $J = 8.8$, 7- CH_2). Найдено, %: C 56.29; H 4.08; N 7.59. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{Se}$. Вычислено, %: C 56.46; H 4.18; N 7.75.

Хлорид цис-6-метил-2,3,4,4а,6,11а-гексагидропирано[2',3']-[1,3]селеназоло-[3,2-*a*]бензимидазол-11-ия (7). Выход 95%. Т. пл. $70\text{--}71^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615, 1550, 1460, 1217, 765, 669. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.91 (1H, д, д, $J = 5.9$, $J = 2.9$, H-7); 7.83 (1H, д, д, $J = 5.9$, $J = 2.9$, H-10); 7.57 (2H, м, H-8,9); 6.48 (1H, д, $J = 4.4$, H-11a); 4.97 (1H, м, H-4a); 3.98 (3H, с, CH_3); 3.87 (2H, м, 2- CH_2); 2.40 (1H, м) и 2.32 (1H, м, 4- CH_2); 1.74 (2H, м, 3- CH_2). Найдено, %: C 47.23; H 4.47; N 8.42. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OSe}$. Вычислено, %: C 47.36; H 4.59; N 8.50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Petraghani, H. A. Stefani, C. J. Valduga, *Tetrahedron*, **57**, 1411 (2001).
2. D. M. Freudendahl, S. A. Shahzad, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.*, 1649 (2009).
3. A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **110**, 4357 (2010).
4. B. Godoi, R. F. Schumacher, G. Zeni, *Chem. Rev.*, **111**, 2937 (2011).
5. А. В. Борисов, Т. В. Гончарова, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, *ХГС*, 1304 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1146 (2002)].
6. А. В. Борисов, В. К. Османов, Ю. А. Никонова, Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич, *ХГС*, 925 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 806 (2005)].
7. А. В. Борисов, В. К. Османов, И. Г. Соколов, Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич, *ХГС*, 303 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 272 (2006)].
8. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Е. В. Савихина, *ХГС*, 628 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 525 (2007)].
9. V. Borisov, V. K. Osmanov, G. N. Borisova, Zh. V. Matsulevich, G. K. Fukin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 49 (2009).
10. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, *ХГС*, 1103 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 884 (2009)].
11. Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, Р. А. Караханов, *ЖОрХ*, **3**, 1925 (1966).
12. I. Ungureanu, C. Bologa, S. Chayer, A. Mann, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5315 (1999).
13. D. Kuck, E. Neuman, A. Schuster, *Chem. Ber.*, **127**, 151 (1994).
14. B. Lantano, J. M. Aguirre, L. Fink, E. N. Alesso, E. Brunet, G. Y. Moltrasio, *Synth. Commun.*, **34**, 625 (2004).

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

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

Поступило 9.06.2011

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1590