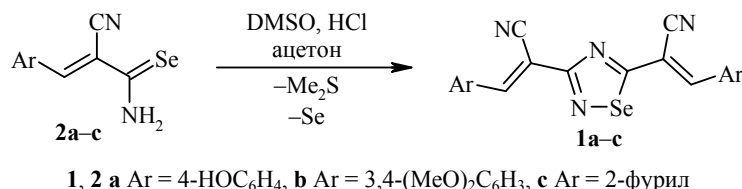


## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЁННЫХ 1,2,4-СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ

**Ключевые слова:** 3-арил-2-цианопрор-2-енселеноамиды, ДМСО–HCl, 1,2,4-селенадиазолы, цианоселеноацетамид, окислительная димеризация.

В отличие от изомерных 1,2,3-, 1,2,5- и 1,3,4-селенадиазолов, производные 1,2,4-селенадиазола представлены в литературе единичными примерами (обзоры по химии селенадиазолов см. [1–4]). Основным методом получения производных этой гетероциклической системы является окислительная димеризация первичных селеноамидов; этим способом были синтезированы только простейшие 3,5-диалкил(арил)-1,2,4-селенадиазолы. В качестве окислителей были использованы иод [5, 6], *N*-бромсукцинимид [7], фенил-иодозодиацетат и поли[стирол(иодозодиацетат)] [8], система  $O_2-Na_2PdCl_4$  [9]. Также отмечалось образование 1,2,4-селенадиазолов при обработке селеноамидов  $\alpha$ -арилсульфонил- $\alpha$ -бромацетофенонами [10] и тозилхлоридом [11]. Среди недостатков предложенных методов отмечают необходимость хроматографической очистки и вообще загрязненность получаемых селенадиазолов побочными продуктами [4].

В настоящей работе впервые предложен способ получения функционально замещённых производных 1,2,4-селенадиазола – (2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-селенадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилов) **1a–c** – мягким окислением доступных [12, 13] производных цианоселеноацетамида **2a–c** в системе ДМСО–HCl–ацетон.



К достоинствам данного способа окисления следует отнести простоту выполнения, высокую скорость процесса и чистоту получаемых селенадиазолов **1a–c**: побочными продуктами являются Me<sub>2</sub>S и элементный селен, легко отделяемый фильтрованием. Следует также отметить, что использование доступного и дешёвого окислителя ДМСО–HX (X = Cl, Br) ограничивается пока ещё немногочисленными примерами: окислением ацетофенонов в арилглиоксалях [14], галогенированием ароматических соединений [15], окислительной димеризацией первичных тиоамидов и тиомочевин в 1,2,4-тиадиазолы [16, 17]. Строение соединений **1a–c** подтверждается данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, ВЭЖХ-МС и элементного анализа.

В заключение хотелось бы отметить, что благодаря наличию акрилонитрильных фрагментов, полученные (2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-селенадиазол-3,5-диил)-бис(3-арилакрилонитрилы) могут быть подвергнуты дальнейшей функционализации с целью получения новых производных редкой гетероциклической системы 1,2,4-селенадиазола.

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на приборах Bruker DPX-400 (400 МГц) и Bruker DRX-500 (500 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт TMC. ВЭЖХ-МС анализ проведён на хроматомасс-спектрометрической системе Agilent 1100 с диодно-матричным (УФ, 215, 254 и 265 нм) и масс-селективным Aligent LC/MSD SL детекторами, ионизация ES-API. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары иода, УФ облучение. Селеноамид **2c** [12, 13] получен по известной методике. Селеноамиды **2a,b**, полученные по аналогичной методике, содержали до 20% примеси арилиденмалонитрила и димера, что не позволило точно определить температуру плавления и сделать элементный анализ (очистка не дала результата ввиду нестабильности этих соединений). Поскольку указанные примеси не мешают в синтезе селенадиазолов **1a–c**, соединения **2a–c** использовали в реакции окисления без дополнительной очистки.

**(E)-3-(4-Гидроксифенил)-2-цианопроп-2-енселеноамид (2a).** К 15 мл дистиллированной воды, предварительно прокипячённой в токе аргона и охлаждённой до 20 °С, добавляют 300 мг (2.03 ммоль) свежеприготовленного цианоселеноацетамида [18] и 250 мг (2.05 ммоль) 4-гидроксибензальдегида. Полученную суспензию нагревают в токе аргона при ~50 °С до гомогенизации, вносят 1 каплю Et<sub>3</sub>N, перемешивают при этой температуре в течение 1 мин, отфильтровывают под аргоном от выпавшего селена, фильтрат оставляют в закрытой колбе на 24 ч при 20 °С, красноватый осадок отфильтровывают, промывают водой и Et<sub>2</sub>O. Выход 460 мг (90%).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.92 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 7.90 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 8.06 (1H, с, Ar–CH=); 10.10 (1H, уш. с) и 10.79 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 10.67 (1H, уш. с, OH).

**(E)-3-(3,4-Диметоксифенил)-2-цианопроп-2-енселеноамид (2b)** получают из цианоселеноацетамида и вератраля по общей методике [12, 13]. Выход 91%, коричневый порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.79 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.15 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , H Ar); 7.59 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , H Ar); 7.70 (1H, с, H Ar); 8.08 (1H, с, Ar–CH=); 10.16 (1H, уш. с) и 10.86 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>).

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Селенадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилы) 1a–c** (общая методика). В стакан ёмкостью 25 мл вносят 0.7 ммоль неопределённого селеноамида **2a–c**, 0.2 мл (3.0 ммоль) ДМСО, добавляют 7–10 мл ацетона и нагревают до полного растворения. К полученному раствору при перемешивании по каплям добавляют 0.2 мл (1.9 ммоль) 30% HCl, при этом моментально происходит осветление раствора, выпадает осадок элементарного селена и выделяется Me<sub>2</sub>S. Смесь доводят до кипения, быстро отфильтровывают через бумажный фильтр от селена, осадок промывают 2 мл кипящего ацетона. Из объединённого фильтрата при охлаждении начинается кристаллизация продукта. Суспензию выдерживают в открытом стакане в течение 48 ч при 25 °С. Осадок отфильтровывают, промывают EtOH и Et<sub>2</sub>O. В случае селеноамида **2a** при испарении ацетона образуется смолистый остаток, который перекристаллизовывают из EtOH. Получают аналитически чистые селенадиазолы **1a–c**.

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Селенадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-гидроксифенил)акрилонитрил] (1a)**. Выход 40 мг (27%), жёлто-зелёные кристаллы, т. пл. >250 °С (EtOH).  $R_f$  0.41. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2220 (C≡N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.96 (2H, д,  $^3J = 8.5$ , H Ar); 6.99 (2H, д,  $^3J = 8.1$ , H Ar); 7.96 (2H, д,  $^3J = 8.5$ , H Ar); 8.06 (2H, д,  $^3J = 8.1$ , H Ar); 8.45 (1H, с, Ar–CH=); 8.48 (1H, с, Ar–CH=); 10.57 (1H, уш. с, OH); 10.88 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр,  $m/z$ : 421.0 [M+H]<sup>+</sup>, 419.0 [M–H]<sup>–</sup>. Найдено, %: C 57.36; H 2.98; N 13.49. C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se. Вычислено, %: C 57.29; H 2.88; N 13.36.

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Селенадиазол-3,5-диил)бис[3-(3,4-диметоксифенил)акрилонитрил] (1b)**. Выход 117 мг (66%), ярко-жёлтые кристаллы, т. пл. >250 °С.  $R_f$  0.54. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2220 (C≡N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.84 (6H, уш. с, 2OCH<sub>3</sub>); 3.88 (6H, уш. с, 2OCH<sub>3</sub>); 7.18 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 7.22 (1H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 7.60–7.64 (2H, м, H Ar); 7.79–7.81 (2H, м, H Ar); 8.49 (1H, с, Ar–CH=); 8.53 (1H, с, Ar–CH=). Масс-спектр,  $m/z$ : 509.2 [M+H]<sup>+</sup>, 507.0 [M–H]<sup>–</sup>. Найдено, %: C 57.11; H 4.09; N 11.29. C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se. Вычислено, %: C 56.81; H 3.97; N 11.04.

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Селенадиазол-3,5-диил)бис[3-(2-фурил)акрилонитрил] (1c)**. Выход 84 мг (65%), ярко-жёлтые кристаллы, т. пл. 253–255 °С.  $R_f$  0.58. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2229 (C≡N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.84–6.85 (1H, м, H-4 Fur); 6.90–6.91 (1H, м, H-4 Fur); 7.45 (1H, д,  $^3J = 3.2$ , H-3 Fur); 7.50 (1H, д,  $^3J = 3.2$ , H-3 Fur); 8.15–8.16 (1H, м, H-5 Fur); 8.28–8.29 (1H, м, H-5 Fur); 8.30 (1H, с, Fur–CH=); 8.48 (1H, с, Fur–CH=). Масс-спектр,  $m/z$ : 369.0 [M+H]<sup>+</sup>, 366.0 [M–H]<sup>–</sup>. Найдено, %: C 52.41; H 2.32; N 15.37. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: C 52.33; H 2.20; N 15.26.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Украины Ф47/032.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Bulka, *Wiss. Z. – Karl–Marx–Univ. Leipzig, Math.–Naturwiss. Reihe*, **32**, 375 (1983).
2. D. H. Reid, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1996, vol. 4, p. 744.
3. S. Yamazaki, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2008, vol. 6, p. 518.

4. Z. V. Todres, *Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 2012, p. 231.
5. W. Becker, J. Meyer, *Chem. Ber.*, **37**, 2553 (1904).
6. V. I. Cohen, *Synthesis*, 768 (1978).
7. K. Shimada, Y. Matsuda, S. Hikage, Y. Takeishi, Y. Takikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1037 (1991).
8. X. Huang, J. Chen, *Synth. Commun.*, **33**, 2823 (2003).
9. A. Z. Al-Rubaie, L. Z. Yousif, A. J. H. Al-Hamad, *J. Organometal. Chem.*, **656**, 274 (2002).
10. A. Shafiee, M. A. Ebrahimzadeh, A. Maleki, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 901 (1999).
11. H. R. Zhao, Q. S. Yu, *Chinese Chem. Lett.*, **13**, 729 (2002).
12. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *Журн. орган. химии*, **35**, 1406 (1999).
13. В. П. Литвинов, В. Д. Дяченко, *Докл. АН*, **352**, 636 (1997).
14. M. B. Floyd, M. T. Du, P. F. Fabio, L. A. Jacob, B. D. Johnson, *J. Org. Chem.*, **50**, 5022 (1985).
15. G. Majetich, R. Hicks, S. Reister, *J. Org. Chem.*, **62**, 4321 (1997).
16. Y. Takikawa, K. Shimada, K. Sato, S. Sato, S. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 995 (1985).
17. L. Forlani, A. Lugli, C. Boga, A. B. Corradi, P. Sgarabotto, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 63 (2000).
18. V. P. Litvinov, V. Yu. Mortikov, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, *Synthesis*, 98 (1985).

**В. В. Доценко<sup>1\*</sup>, К. А. Фролов<sup>1</sup>, С. Г. Кривоколыско<sup>1</sup>**

*Лаборатория "ХимЭкс",  
Восточноукраинский национальный университет  
им. Владимира Даля,  
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина  
e-mail: victor\_dotsenko@bigmir.net*

*Поступило 7.12.2012*

ХГС. – 2013. – №. 2. – С. 377

---