

Б. И. Древо, М. И. Смушкин, Л. А. Фоменко, В. Г. Харченко

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 4Н-СЕЛЕНОПИРАНОВ

Изучено окисление 4Н-4R-2,6-дифенилселенопиранов. Установлена зависимость направления этого процесса от наличия заместителей в положении 4 гетероцикла, а также от условий реакции.

Ранее нами была установлена способность незамещенных в положении 4 гетероцикла 4Н-тио- и селенопиранов окисляться перманганатом калия в ацетоне или ацетонитриле с образованием 4Н-тио- или селенопиранов [1, 2]. При окислении диоксидом селена 2,4,6-триарил-4Н-тио- и селенопиранов имело место сужение цикла с образованием 2-ароил-3,5-диарилтио(селено)фенов [3].

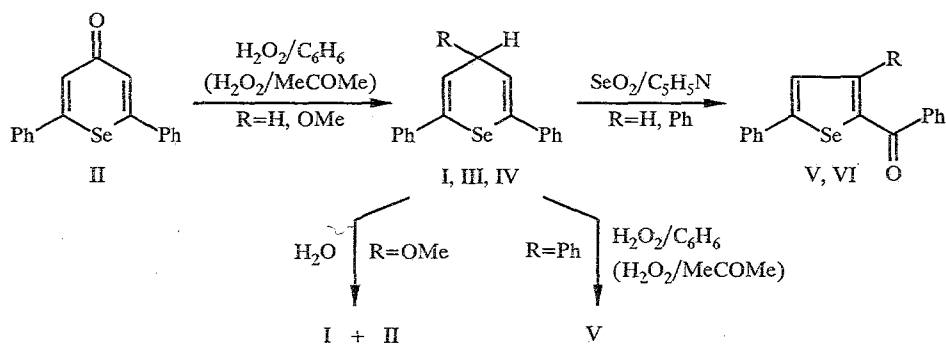
В настоящей работе мы попытались выяснить влияние природы окислителя, структуры исходного 4Н-селенопирана и условий реакции на направление процесса окисления.

Известно, что перекись водорода в уксусной кислоте окисляет полизамещенные тиопираны с образованием соответствующих 1,1-диоксидов, т. е. окисление протекает по гетероатому [4]. Нами было осуществлено окисление перекисью водорода 2,6-дифенил-4Н-селенопирана (I) в среде ацетона, а также бензола (гетерогенная среда). В обоих случаях был получен один и тот же продукт — селенопиран-4-он (II). Важно заметить, что последний образуется и при окислении 2,6-дифенил-4-метокси-4Н-селенопирана (III) в аналогичных условиях.

Такой характер превращения селенопирана III можно объяснить его гидролизом в условиях реакции с образованием 2,6-дифенил-4-гидрокси-4Н-селенопирана и диспропорционированием последнего до селенопирана I и селенопиран-4-она II. В литературе известны примеры подобных превращений для 4-гидрокситио(селено)ксантенов [5]. О том, что соединение III способно подвергаться гидролизу, можно судить по его превращению при хранении в растворе смеси селенопирана I и селенопиран-4-она II, которая, предположительно, является следствием диспропорционирования образующегося при гидролизе 4-гидрокси-2,6-дифенил-4Н-селенопирана.

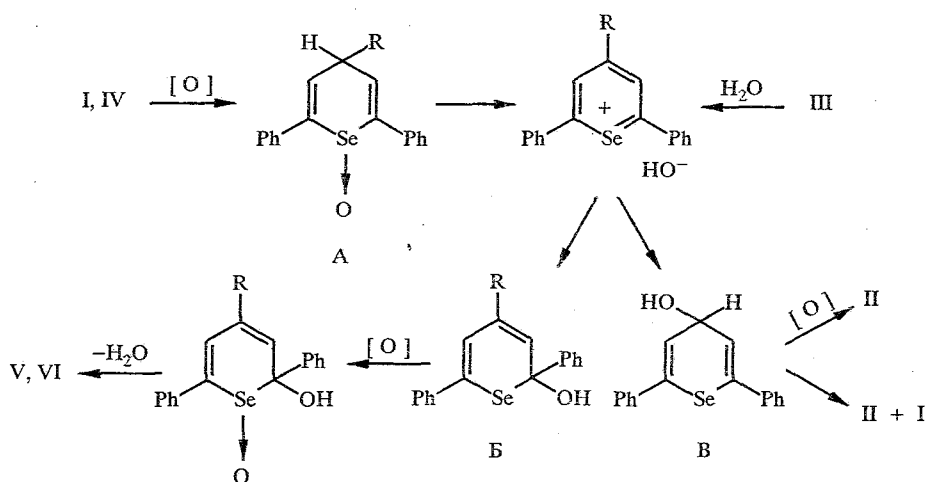
При замене метоксигруппы на фенильную, т. е. в случае 2,4,6-трифенил-4Н-селенопирана (IV), действие перекиси водорода в бензоле сопровождалось сужением цикла с образованием 2-бензоил-3,5-дифенилселенофена (V). Подобный характер окисления имел место и при использовании в качестве окислителя диоксида селена в пиридине [3]. Исходя из полученных результатов можно было ожидать, что при действии на незамещенный в положении 4 4Н-селенопиран I диоксида селена будет образовываться пиранон II, однако наблюдалось сужение цикла и с выходом 34% был получен 2-бензоил-5-фенилселенофен (VI).

Таким образом, при окислении диоксидом селена в пиридине сужение цикла наблюдается для 4Н-селенопиранов независимо от наличия заместителя в положении 4 гетероцикла, в то время как при использовании перекиси водорода 4Н-селенопиран I, не имеющий заместителя в положении 4 гетероцикла, окисляется до селенопиранона II.



I, VI R=H; III R=OMe; IV, V R=Ph

Можно предположить, что реакции окисления 4Н-селенопиранов I и IV протекают через стадию образования соответствующих 4Н-селенопиран-1-оксидов А, которые аналогично селеноксантен-1-оксидам перегруппировываются в гидроксипроизводные селенопиранов Б и В [5]. При дальнейшем окислении интермедиаты Б могут претерпевать превращения, приводящие к продуктам сужения цикла (V, VI), а интермедиат В может подвергаться окислению или диспропорционированию с образованием селенопиран-4-она II.



Согласно литературным данным [2—4], аналогичная схема предполагается и для реакций окисления 4Н-тиопиранов.

Результаты окисления селенопиранов I, III, IV в разных условиях

Исходный селенопиран	Окислитель	Растворитель	Продукт реакции	Выход, %
I	SeO ₂	Пиридин	VI	34
I	H ₂ O ₂	Бензол	II	40
I	H ₂ O ₂	Ацетон	II	48
III	H ₂ O ₂	Бензол	II	38
IV	SeO ₂	Пиридин	V	68 [3]
IV	H ₂ O ₂	Бензол	V	27
IV	H ₂ O ₂	Ацетон	V	25

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Varian FT-80A при температуре 30 °С, внутренний стандарт ТМС, растворитель CDCl_3 . ИК спектры записаны на спектрофотометре Spеcord M-80 в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене.

Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах гексан—эфир—хлороформ, 3 : 1 : 1 и 5 : 1 : 1. Для хроматографического выделения продуктов использован силикагель L 5/40.

Соединения I, III, IV были синтезированы по методикам, опубликованным в работах [6, 7].

Полученные соединения II и V, по данным спектров ЯМР ^1H , ИК спектров, ТСХ, $T_{\text{пл}}$ и результатам элементного анализа, идентичны соединениям, описанным в работах [1, 3].

Условия реакции продуктов приведены в таблице.

Окисление 2,6-дифенил-4Н-селенопирана I диоксидом селена. Выдерживают 1,48 г (5 ммоль) селенопирана I и 0,55 г (5 ммоль) диоксида селена в 5 мл абс. пиридина на кипящей водяной бане 2 ч, затем добавляют еще 0,55 г (5 ммоль) диоксида селена и кипятят 3 ч. Реакционную смесь выливают в смесь 70 мл воды, 30 мл конц. HCl , 100 мл эфира и 30 г льда. Через 30 мин эфирный слой отделяют, тщательно промывают водой, сушат сульфатом натрия, эфир упаривают, выделяют из остатка хроматографией на колонке (2,5 × 40 см, элюент гексан—эфир, 10 : 1).

2-Бензил-5-фенилселенофен (VI, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OSe}$). $T_{\text{пл}}$ 137...138 °С. ИК спектр, $\nu_{\text{C=O}}$: 1616 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7,28...7,82 (12H, м, Наром).

Окисление селенопиранов I, III, IV перекисью водорода в бензоле. К раствору 1 ммоль селенопирана в 10 мл бензола добавляют 10 мл 30% перекиси водорода и интенсивно перемешивают в течение 24 ч. Бензольный слой отделяют, сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток хроматографируют на колонке (1,5 × 40 см, элюенты гексан—эфир, 10 : 1, 3 : 1).

Окисление селенопиранов I, III перекисью водорода в ацетоне. К раствору 1 ммоль селенопирана в 20 мл ацетона добавляют 2 мл 30% перекиси водорода и перемешивают в течение 24 ч. Ацетон упаривают, остаток растворяют в эфире, промывают водой, сушат сульфатом натрия, упаривают и разделяют на колонке (1,5 × 40 см, элюенты гексан—эфир, 10 : 1, 3 : 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петраков С. Н., Дрезко Б. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1991. — № 7. — С. 996.
2. Плотников А. М., Шебалдова А. Д., Харченко В. Г. // ХГС. — 1985. — № 11. — С. 1489.
3. Дрезко Б. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 6. — С. 767.
4. Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р. // ХГС. — 1970. — № 7. — С. 900.
5. Kataoka T., Tomimatsu K., Shimizu H., Hori M. // Chem. Pharm. Bull. — 1984. — Vol. 32. — P. 2666.
6. А. с. 1167184 СССР / Харченко В. Г., Дрезко Б. И. // Б. И. — 1985. — № 26.
7. А. с. 1447824 СССР / Дрезко Б. И., Юдович Л. М., Харченко В. Г. // Б. И. — 1988. — № 48.