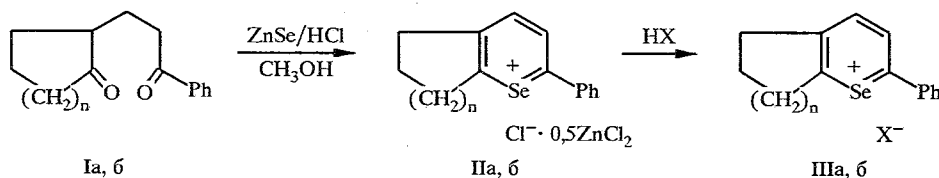


СИНТЕЗ СОЛЕЙ 5,6-ПОЛИМЕТИЛЕНСЕЛЕНОПИРИЛИЯ

По литературным данным, соли тетрагидроселенохромилия и 5,6-триметиленселенопирилия представлены только одним примером — перхлоратом 2,4-дифенил-5,6-триметиленселенопирилия [1], полученным с незначительными выходами способом, аналогичным описанному в работе [2].

Нами впервые разработан новый способ получения солей 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (IIa, IIIa,б) и хлорцинката 2-фенил-5,6-триметиленселенопирилия (IIб). Соли IIa,б получены при действии на «семициклические» 1,5-дикетоны Ia,б селенида цинка и хлористого водорода в метаноле. Соли IIIa,б получены ионообменной реакцией из IIa.

Учитывая высокие выходы солей IIa,б, можно предположить, что образующийся в реакционной среде хлорид цинка не только способствует образованию устойчивого противоиона, но и катализирует процесс гетероциклизации. Этот вывод подтверждается и тем, что хлорид цинка катализирует реакцию между карбонильными соединениями и селенолами [3].



Ia, IIa, IIIa,б n = 2; Ib, IIб n = 1; X = ClO₄, BF₄

К 30 мл 12 н. раствора хлористого водорода в абсолютном метаноле добавляют 10 ммоль дикетона Ia,б и 1,58 г (11 ммоль) селенида цинка; через 2 ч отфильтровывают полученную соль и промывают ее эфиром.

Соли IIIa,б получают нагреванием на водяной бане соли IIa в избытке 57% HClO₄ или 40% HBF₄.

Хлорцинкат 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (IIa). Выход 65%. $T_{\text{пл}}$ 160...161 °С. Спектр ПМР: 2,05...2,18 (4H, м, 6+7-CH₂); 3,18...3,29 (2H, м, 5-CH₂); 3,43...3,54 (2H, м, 8-CH₂); 7,68...7,90 (5H, м, C₆H₅); 8,64 м. д. (2H, уш. с, кат.).

Хлорцинкат 2-фенил-5,6-триметиленселенопирилия (IIб). Выход 41%. $T_{\text{пл}}$ 111...113 °С. Спектр ПМР: 1,99...2,18 (2H, м, 6-CH₂); 3,08 (2H, т, 5-CH₂, J = 7,2 Гц); 3,30 (2H, т, 7-CH₂, J = 7,3 Гц); 7,22...7,52 (5H, м, C₆H₅); 8,17 (1H, д, 3-H, J = 9,1 Гц); 8,38 м. д. (1H, д, 4-H, J = 9,1 Гц).

Перхлорат 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (IIIa). Выход 98%. $T_{\text{пл}}$ 137...140 °С. Спектр ПМР: 1,87...1,99 (4H, м, 6+7-CH₂); 3,20...3,43 (4H, м, 8+5-CH₂); 7,72...7,84 (5H, м, C₆H₅); 8,56 м. д. (2H, уш. с, кат.).

Тетрафторборат 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (IIIб). Выход 97%. $T_{\text{пл}}$ 137...140 °С. Спектр ПМР: 1,74...1,80 (4H, м, 6+7-CH₂); 2,93...3,13 (4H, м, 5+8-CH₂); 7,37...7,50 (5H, м, C₆H₅); 8,20 м. д. (2H, уш. с, кат.). Спектры ПМР сняты в смеси CD₂Cl₂—CF₃COOD, 1 : 1.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А. И., Кудинова М. А. // ДАН УССР. Сер.Б. — 1977. — № 1. — С. 48.
2. Клименко С. К., Харченко В. Г. // ХГС. — 1971. — № 3. — С. 85.
3. Clarembean M., Krief A. // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 1719.

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

Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском государственном
университете им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026

Поступило в редакцию 22.04.94

ХГС. — 1994. — № 4. — С. 569