

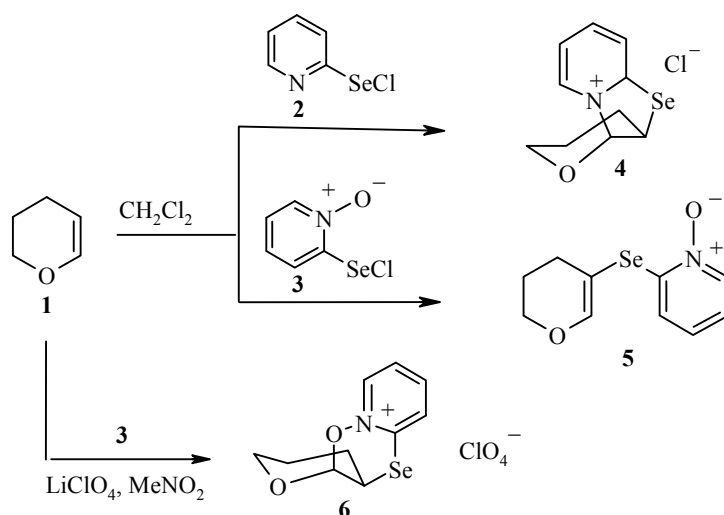
НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЙ 3,4-ДИГИДРОПИРАНА С ГЕТАРЕНСЕЛАНИЛХЛОРИДАМИ

Ключевые слова: 3,4-дигидро-2H-пиран, 2-пиридинселанилхлорид, 2-хлорселанил-1-пиридин-1-оксид, гетероциклизация.

Как известно, в реакции 3,4-дигидропирана (1) с бензолселанилхлоридом в метиленхлориде при 25 °С в условиях кинетического контроля образуется смесь стереоизомерных продуктов 1,2-присоединения – *цис*- и *транс*-2-хлор-3-фенилселанилтетрагидропиранов [1].

В настоящей работе мы установили, что в реакциях непредельного эфира **1** с 2-пиридинселанилхлоридом (**2**) и 2-хлорселанил-1-пиридин-1-оксидом (**3**) реализуются принципиально иные направления. Так, взаимодействие непредельного соединения **1** с селанилхлоридом **2** в метиленхлориде при 20 °С приводит к продукту гетероциклизации **4** с выходом 95%, тогда как в реакции соединения **1** с селеноцентрированным электрофилом **3** в таких же условиях образуется с выходом 93% непредельный селенид **5**. Нами найдены условия, при которых реакция соединений **1** и **3** также приводит к продукту гетероциклизации. Установлено, что в нитрометане в присутствии эквимольного количества перхлората лития при 20 °С реакция протекает с образованием трициклического перхлората **6**, выход которого составляет 86%.

Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H , изученные реакции протекают регио- и стереоспецифично.



ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС.

2-Пиридинселанилхлорид (**2**) получали по методике [2], 2-хлорселанил-1-пиридин-1-оксид – по методике [3].

Хлорид *цис*-3,4,4а,10а-тетрагидро-2Н-пирано[2',3':4,5][1,3]селеназоло[3,2-а]-пиридиния-10 (4). К суспензии 0.19 г (1 ммоль) селанилхлорида **2** в 10 мл метиленхлорида при 2 °С прибавляют при перемешивании раствор 0.08 г (1 ммоль) непредельного соединения **1** в 5 мл метиленхлорида. Через 48 ч после полного растворения селанилхлорида растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают 0.26 г (95%) соединения **4**. Т. пл. 183–185 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1607, 1465, 1440, 1284, 1134, 1082, 877, 761. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.86 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-9); 8.37 (2H, м, H-6,7); 7.87 (1H, т, $^3J = 8.0$, $^3J = 5.9$, H-8); 6.45 (1H, д, $^3J = 4.5$, H-10a); 4.40 (1H, м, H-4a); 3.95 и

3.69 (2H, м, Н-2); 2.23 и 1.91 (2H, м, Н-4); 1.74 (2H, м, Н-3). Найдено, %: С 43.31; Н 4.29; N 4.98. C₁₀H₁₂ClNOSe. Вычислено, %: С 43.43; Н 4.37; N 5.06.

2-(3,4-Дигидро-2Н-пиран-5-илселанил)пиридин-1-оксид (5). К раствору 0.10 г (0.5 ммоль) селанилхлорида **3** в 15 мл метиленхлорида при 20 °С прибавляют раствор 0.04 г (0.5 ммоль) неопределенного соединения **1** в 5 мл метиленхлорида. Через 2 ч растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из смеси метиленхлорид–гексан, 1 : 1, получают 0.13 г (93%) соединения **5**. Т. пл. 99–100 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1638, 1616, 1495, 1452, 1072, 962, 762, 693, 620. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.33 (1H, д, ³*J* = 5.9, Н-6); 7.50 (1H, д, ³*J* = 7.3, Н-3); 7.41 (1H, т, ³*J* = 8.0, ³*J* = 7.3, Н-4); 7.30 (1H, т, ³*J* = 7.8, ³*J* = 6.0, Н-5); 7.03 (1H, с, Н-6'); 4.10 (2H, т, *J* = 4.8, Н-2'); 2.37 (2H, м, Н-4'); 1.92 (2H, м, Н-3'). Найдено, %: С 46.74; Н 4.25; N 5.31. C₁₀H₁₁NO₂Se. Вычислено, %: С 46.90; Н 4.33; N 5.47.

Перхлорат цис-3,4,4а,11а-тетрагидро-2Н-пирано[3,2-е]пиридо[1,2-б]1,4,2]-оксаселеназиния-10 (6). К раствору 0.10 г (0.5 ммоль) селанилхлорида **3** в 20 мл нитрометана при 20 °С прибавляют раствор 0.05 г (0.5 ммоль) LiClO₄ в 10 мл нитрометана и раствор 0.04 г (0.5 ммоль) неопределенного соединения **1** в 5 мл нитрометана. Через 1 ч отфильтровывают осадок LiCl, фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают 0.15 г (86%) соединения **6**. Т. пл. 56–57 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1618, 1472, 1091, 754, 704, 623. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.84 (1H, д, ³*J* = 5.9, Н-9); 7.82 (1H, т, ³*J* = 7.3, ³*J* = 7.3, Н-7); 7.51 (1H, д, ³*J* = 7.3, Н-6); 7.41 (1H, т, ³*J* = 7.3, ³*J* = 5.9, Н-8); 6.41 (1H, д, ³*J* = 4.4, Н-11а); 4.38 (1H, м, Н-4а); 3.92 и 3.68 (2H, м, Н-2); 2.19 и 1.89 (2H, м, Н-4); 1.71 (2H, м, Н-3). Найдено, %: С 33.37; Н 3.28; N 3.81. C₁₀H₁₂ClNO₆Se. Вычислено, %: С 33.69; Н 3.39; N 3.93.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. G. Garratt, *Can. J. Chem.*, **56**, 2184 (1978).
2. A. Toshimitsu, H. Owada, K. Terao, S. Uemura, M. Okano, *J. Org. Chem.*, **49**, 3796 (1984).
3. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, *ХГС*, 953 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 775 (2010)].

А. В. Борисов*, Ж. В. Мацулевич, Ю. М. Тюрин

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

Поступило 15.02.2011