

УДК 547.812.6

**ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-(1-ФЕНИЛ-3-(П-МЕТОКСИФЕНИЛ)-  
ПРОПАН-1-ОН-3-ИЛ)- ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН-1-ОН С  
СЕЛЕНОВОДОРОДОМ IN SITU**

**Е.С. Козлов, Ю.А. Иванова, Я.Б. Древки**

**Саратовский государственный аграрный университет имени  
Н.И. Вавилова, г. Саратов, Россия**

Принята к публикации: 17 июля 2021.

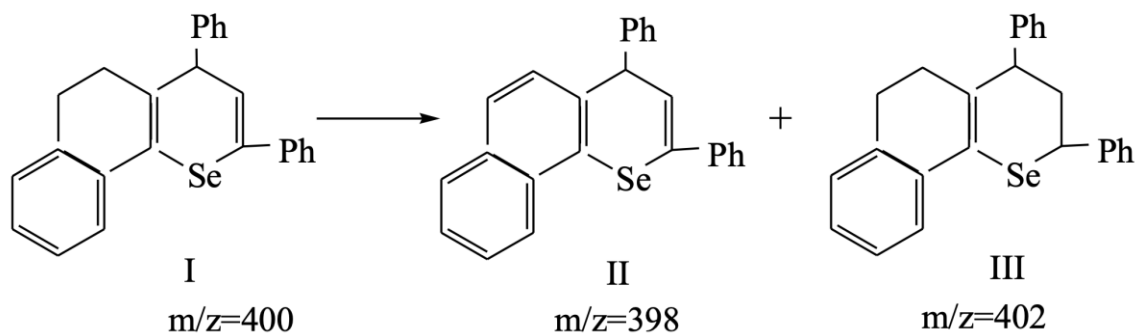
Опубликована: 20 августа 2021.

В литературе представлено достаточно много данных о синтезе 4Н-селенопирановых структур, однако реакции пропанонилтетрагидронафталинонов в реакциях кислотного катализа изучены не полностью, особенно интересен в данном случае пропанонилтетрагидронафталинон с метоксизаместителями.

Ключевые слова: селенохромен, гдроциклизация, синтез, пиран.

**Введение.**

Известно, что бензаннелированный селеногидрохромен I по данным ГХ/МС в маточном растворе содержит продукты его диспропорционирования с участием алициклического фрагмента: селенохромен II и продукт восстановления по кратной связи гетероцикла III, а соответствующая соль бензодигидроселенохромилия не была установлена [1-4].



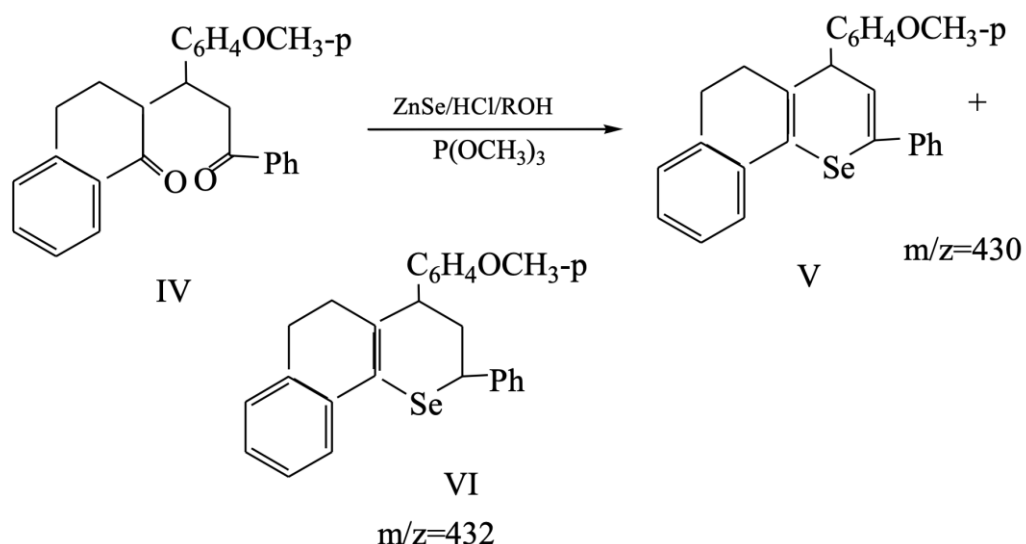
Замена в положении С4 гетероцикла селенохромена I фенильного заместителя на более электродонорный метоксифенильный заместитель могло увеличить способность соединения вступать в реакцию диспропорционирования.

#### **Методика исследований.**

Реакция 2-(1-фенил-3-(п-метоксифенил)-пропан-1-он-3-ил)-тетрагидронафталин-1-она IV осуществлялась с селеноводородом *in situ* в условиях кислотного катализа в присутствии триметоксифосфина по методике, описанной в работе [4].

#### **Результаты исследований.**

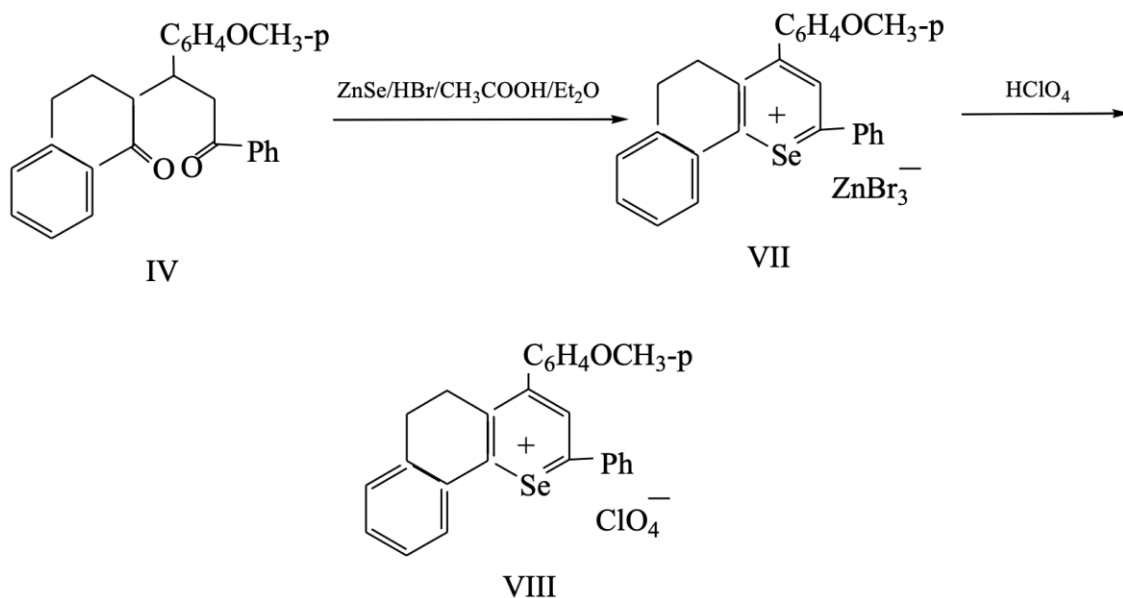
В результате была получена сложная смесь продуктов, которая содержала 2-фенил-4-(п-метоксифенил)-5,6-дигидро-7,8-бензоселенохромен V с примесью 2-фенил-4-(п-метоксифенил)-2,3,5,6-тетрагидро-7,8-бензоселенохромена VI. Вывод сделан на основании анализа методом капиллярной ГЖХ с масс-селективным детектором (HP5890/5972:  $T_{инж} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{нач} = 3\text{ мин}$ ;  $T_{нач} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кон} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



Установлено, что каждый молекулярный ион или фрагмент, содержащий селен, представлен в виде шести сигналов с интенсивностями соответствующими содержанию того или иного изотопа селена, существующего в природе:  $\text{Se}^{74}$  (0,87%),  $\text{Se}^{76}$  (9,02%),  $\text{Se}^{77}$  (7,58%),  $\text{Se}^{78}$  (23,52%),  $\text{Se}^{80}$  (49,82%),  $\text{Se}^{82}$  (9,19%) поэтому каждый молекулярный ион или фрагмент, содержащий селен, был представлен в масс- спектре в виде шести сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию того или иного изотопа.

При проведении реакции соединения IV в системе  $\text{ZnSe/HBr/CH}_3\text{COOH/Et}_2\text{O}$ , которая способствует протеканию реакций [диспропорционирования пирановых структур], нами с выходом 75% был получен бромцинка селенопирилия VII, который с целью идентификации переведен ионообменной реакцией в перхлорат VIII.

Реакционная среда создавалась взаимодействием бромангидрида уксусной кислоты с концентрированной бромистоводородной кислотой в присутствии диэтилового эфира. Последний использовали для растворения пассивирующей пленки бромида цинка, образующейся при реакции селенида цинка с бромистым водородом.

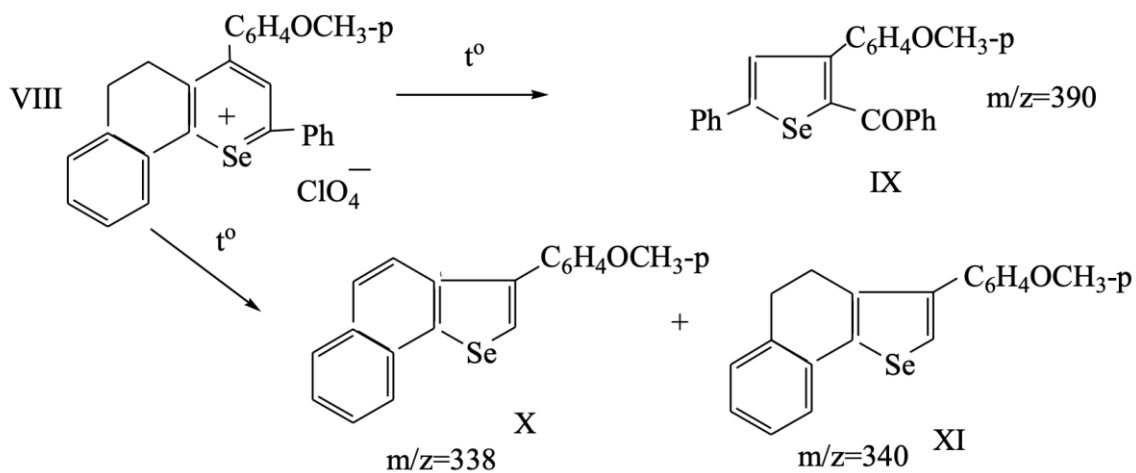


Для идентификации соответствующего перхлората VIII были записаны ЯМР спектры в которых присутствовал синглет соответствующий сигналу  $\beta$ -протона гетероароматического катиона в области 8.29 м.д., мультиплет соответствующий сигналам 13 ароматических протонов в области 7.00-8.14 м.д., синглет соответствующий трем протонам метоксильного заместителя в области 3.87 м.д. и два мультиплета в области 3,27-3,03 и 2,99-2,75 м.д. интенсивностью в два протона каждый соответствующие циклоалкановому фрагменту.

Известно, что моноциклические перхлораты селенопирилия при анализе методом ГЖХ претерпевают термическую перегруппировку с образованием соответствующих ароилселенофенов [6].

При анализе методом ГЖХ с масс-селективным детектором основным продуктом термолиза соли VIII являлся 2-бензоил-3-(*p*-метоксифенил)-5-фенил-селенофен IX, который был идентифицирован сравнением со стандартным образцом, полученным по методике, описанной в работе [7].

Кроме соединения IX при термолизе соли VIII на основании масс-спектров предположительно образуются селенофены X и XI.



Фрагментация устойчивого молекулярного иона соединения X с  $m/z = 338$  происходит с потерей метильного и метоксифенильного заместителя, что характерно и для молекулярного иона соединения XI с  $m/z = 340$ . Потеря атома селена при фрагментации молекулярного иона в данном случае менее характерна, чем в случае селенопирановых структур.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 2-фенил-4-(п-метоксифенил)-5,6-дигидро-7,8-бензоселенохромена(V)

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают 20 мл метанола и при постоянном перемешивании и охлаждении добавляют 6 мл  $PCl_3$ . После внесения  $PCl_3$  и охлаждения реакционной смеси добавляют 1,536 г (0,004 моль) 2-(1-фенил-3-(п-метоксифенил)-пропан-1-он-3-ил)-тетрагидронафталин-1-она (IV) и 0,722 г (0,005 моль) селенида цинка. перемешивают 7 ч. Полученную смесь отфильтровывают, затем промывают этанолом, сушат. В маточный раствор добавляют 20 мл диэтилового эфира и промывают водой до нейтральной реакции. Анализируют эфирный экстракт с применением хромато-масс-спектрометрии, идентифицируя селенопираны V ( $m/z=430$ ) и VI ( $m/z=432$ ).

Бромцинкат 2-фенил-4-(п-метоксифенил)-5,6-дигидро-7,8-бензоселенохромилия (VII)

В плоскодонную колбу снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают 5 мл HBr и 20 мл диэтилового эфира и при постоянном перемешивании и охлаждении добавляют 15 мл бромангидрида уксусной кислоты. добавляют 3,842 г (0,01 моль) 2-(1- фенил-3-(п-метоксифенил)-пропан-1-он-3-ил)-тетрагидронафталин-1-она и 1,743 г (0,012 моль) селенида цинка. Полученную смесь перемешивают 30 мин. В полученную смесь добавляют 50 мл диэтилового эфира. Затем отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 5,52 г (75,3%). Перхлорат 2-фенил-4-(п-метоксифенил)-5,6-дигидро-7,8-бензоселенохромилия(VIII)

### **Заключение.**

В круглодонную колбу помещают 25 мл HClO<sub>4</sub> и 10 мл CH<sub>3</sub>COOH далее добавляют 1 г бромцинка 2-фенил-4-(п-метоксифенил)-5,6-дигидро-7,8-бензоселенохромилия. Нагревают до полного растворения осадка. Полученную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и промывают диэтиловым эфиром, получают 0.017г (1.69%) перхлората VIII.

### **Список литературы**

1. Реакция восстановления 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохроменов / Древки Я.Б., Осина Т.С., Федотова О.В., Древки Б.И.. Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. No 2. С. 5-7.
2. Древки Я.Б., Федотова О.В. // Известия высших учебных заведений, 2007, No. 6, с. 96-98.
3. The synthesis of first representatives of novel heterocyclic compounds - selenodekalines: 2-aryl-4- phenyl-octahydroselenochromene. Drenko D, Drevko, Ya., Drevko B.. Heterocyclic Communications 2016. Т. 22. No 4. P. 227-228. DOI: 10.1515/hc-2016-0076.

4. The Synthesis of New Organoselenium Heterocyclic Compounds: 2-aryl-4-phenyl-5,6,7,8- tetrahydro-4H-selenochromenes. Drenko D, Drevko, Ya., Drevko B.. Journal of the Chinese Chemical Society DOI: 10.1002/jccs.201500406.

### **Сведения об авторах**

**Козлов Е.С.**, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

**Иванова Ю.А.**, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

**Древко Я.Б.**, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

### **HETEROCYCLIZATION of 2- (1-PHENYL-3- (P-METOXYPHENYL) - PROPAN-1-ON-3-YL) - TETRAHYDRONAPHTHALINE-1-ON WITH HYDRO-SELENIC IN SITU**

**Kozlov E.S.**, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov

**Ivanova Yu.A.**, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov

**Drevko Ya.B.**, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov

The literature contains a lot of data on the synthesis of 4H-selenopyran structures, however, the reactions of propanonyltetrahydronaphthalenones in acid catalysis reactions have not been fully studied; in this case, propanonyltetrahydronaphthalenone with methoxy substituents is of particular interest.

Key words: selenochromene, hydrocyclization, synthesis, pyran.