

УДК 547.818.9

ПОЛУЧЕНИЕ 2Н- И 4Н-СЕЛЕНОПИРАНОВ ИЗ СОЛЕЙ СЕЛЕНОПИРИЛИЯ В РЕАКЦИИ С АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ

И.М. Месянжина, Я.Б. Древко, Б.И. Древко

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

Принята к публикации: 17 сентября 2020.

Опубликована: 28 октября 2020.

В данном исследовании приведены результаты получения 2Н и 4Н селенопиранов из солей селенопирилия в реакции с алюмогидридом лития

Ключевые слова: 2Н- и 4Н-селенопираны, соли селенопирилия.

Введение.

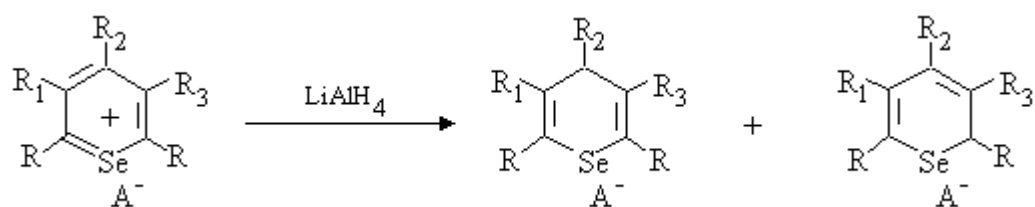
Известно, что соли селенопирилия при восстановлении гидридами металлов образуют 4Н-селенопираны [1,2]. Наличие 2Н-селенопиранов в реакционной смеси только предполагалось [1-3].

Методика исследований.

В связи с этим мы провели серию экспериментов по восстановлению солей селено- и тиопирилия алюмогидридом лития, в которых реакционная смесь анализировалась методом ГЖХ с масс-селективным детектором.

Результаты исследований.

В результате нами установлено образование 2Н-селенопиранов, при этом соотношение 2Н- и 4Н-изомеров зависит от наличия заместителей в положениях 3,4 и 5 исходного гетероцикла.



I-III

IV-VI

VII-VIII

I,IV,VII R= t-Bu, R₁=R₂= R₃=H;

I A = ClO₄;

II,V,VIII R=R₂= Ph, R₁=R₃= H,

II A = CF₃COO;

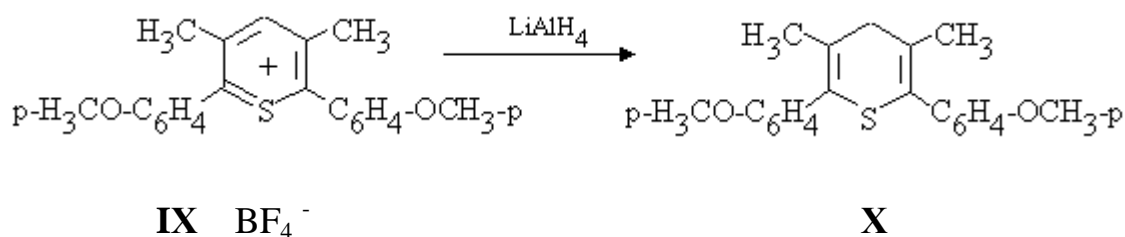
III,VI R=C₆H₄-OCH₃, R₁=R₃= CH₃, R₂=H; **III** A =Br₃.

В случае соли селенопирилия **I** соотношение 2Н- и 4Н-изомера (**IV** и **VII**) было равно 1:6. Отнесение сигналов на хроматограмме сделано относительно стандартного образца селенопирана **IV**. Фрагментация 2Н-селенопирана происходит с отщеплением радикала C₄H₉ и в его масс-спектре отсутствует фрагмент соответствующего селенофена с $m/z = 243$ (для изотопа Se⁸⁰), который образуется при элиминировании CH₂-группы, что характерно для масс-спектров соответствующего 4Н-селенопирана.

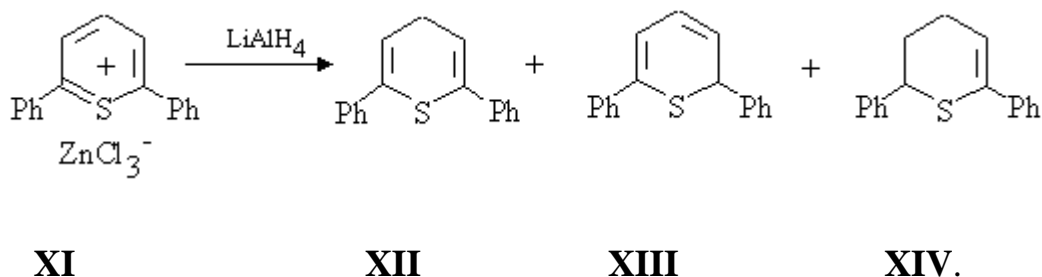
При восстановлении трифторацетата 2,4,6-трифенилселенопирилия алюмогидридом лития 2Н-селенопиран **V** образуется только в виде незначительной примеси, что подтверждено хроматомасс-спектрометрией.

Несколько иная картина наблюдается при восстановлении солей, которые имеют заместители в β-положении гетероцикла. В данном случае образуется только 4Н-изомер, что показано на примере соли **III**.

При восстановлении соли 3,5-диметил-2,6-ди-(п-метоксифенил)тиопирилия **IX** наблюдается образование только 4Н-изомера **X**.



Примечательно, что при анализе продуктов реакции восстановления алюмогидридом лития хлорцинка 2,6-дифенилтиопирилия **XI**, кроме соответствующих 2,6-дифенил-4Н-тиопирана **XII** и 2,6-дифенил-2Н-тиопирана **XIII** образуется 2,6-дифенил-2,3-дигидро-4Н-тиопиран **XIV**, причем в основном идет образование 2Н-изомера (более 90%). Образование дигидротиопирана трудно объяснить стандартными схемами реакций.



Заключение.

В результате нами подтверждено предположение о том, что при реакции солей селенопирилия с гидридами металлов могут образовываться 2Н-изомеры.

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. № 2, С. 5-7.
2. Drevko V.I., Kharchenko V.G. Selenium containing Heterocycles on the basis of 1,5-diketones. 7th Int. Conf. On Chem. of Selenium and Tellurium, July 1997, Aachen, Germany. Abstr. paper, p.105.

3. Харченко В.Г., Чалая С.Н. Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения. – Саратов: изд-во СГУ, 1987. – 160 с.

Сведения об авторах

Месянжина И.М., Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

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

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

PREPARATION OF 2H- AND 4H-SELENOPYRANS FROM SELENOPYRYLIUM SALTS IN REACTION WITH LITHIUM ALUMINUM HYDRIDE

Mesyanzhina I.M., Drevko Ya.B., Drevko B.I.

Saratov state agrarian university named after N.I. Vavilov

This study presents the results of preparation of 2H and 4H selenopyrans from selenopyrylium salts in the reaction with lithium aluminum hydride

Key words: 2H- and 4H-selenopyrans, selenopyrylium salts.