

УДК 547.379

РЕАКЦИИ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА С БЕНЗИЛВИНИЛСУЛЬФИДОМ И ФЕНИЛВИНИЛСУЛЬФИДОМ

Потапов В.А., Мусалов М.В., Ишигеев Р.С., Мусалова М.В., Амосова С.В.

*Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук, Иркутск, e-mail: v.a.potapov@mail.ru*

Впервые изучены реакции присоединения новых электрофильных реагентов – дихлорида и дибромидов селена к винилсульфидам: бензилвинилсульфиду и фенилвинилсульфиду. На основе реакций разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-бензилсульфанил-2-галогенэтил)селенидов и бис(2-фенилсульфанил-2-галогенэтил)селенидов. Получены данные, позволяющие предполагать, что реакции протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова (кинетические продукты), которые изомеризуются в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова. Реакция изомеризации легче протекает с бромистыми аддуктами, чем с аналогичными хлорсодержащими соединениями.

Ключевые слова: винилсульфиды, галогениды селена, региоселективная реакция, электрофильное присоединение

REACTIONS OF SELENIUM DIHALIDES WITH BENZYL VINYL SULFIDE AND PHENYL VINYL SULFIDE

Potapov V.A., Musalov M.V., Ishigeev R.S., Musalova M.V., Amosova S.V.

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division
of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, e-mail: v.a.potapov@mail.ru*

The addition reactions of new electrophilic reagents – selenium dichloride and dibromide to vinyl sulfides: benzyl vinyl sulfide and phenyl vinyl sulfide have been studied for the first time. Effective regioselective methods for preparation of earlier unknown addition products according to the Markovnikov rule, bis(2-benzylsulfanyl-2-haloethyl) selenides and bis(2-phenylsulfanyl-2-haloethyl) selenides have been developed based on these reactions. Obtained data allow to suppose that reactions proceed via the formation of intermediate anti-Markovnikov products (kinetic products), which undergo isomerization to thermodynamically more stable Markovnikov products. The isomerization proceeds easier with bromo adducts than with analogous chloro-containing compounds.

Keywords: vinyl sulfides, selenium halides, regioselective reaction, electrophilic addition

В последнее десятилетие интенсивно развивается химия дигалогенидов селена, которые зарекомендовали себя как эффективные и селективные реагенты в синтезе селеноорганических соединений. Несмотря на то, что дихлорид и дибромид не могут быть выделены в индивидуальном виде [8], эти реагенты могут быть получены *in situ* и немедленно вовлечены в разнообразные превращения [1–7, 9–13].

Нами систематически изучаются реакции дихлорида и дибромидов селена с соединениями, содержащими двойную связь [1–7]. На основе реакции дигалогенидов селена с дивинилсульфидом получены новые 5-членные гетероциклические соединения, 5-галоген-2-галогенметил-1,3-тиаселеноланы – продукты присоединения как в α -, так и в β -положения двойных связей дивинилсульфида [1, 6, 7]. В то время как реакция дигалогенидов селена с дивинилсульфидом изучена достаточно хорошо, присоединение дигалогенидов селена к моновинилсульфидам до настоящего времени не описано в литературе.

Материалы и методы исследования

Дихлорид селена получен взаимодействием элементарного селена с хлористым сульфуром [9, 12]. Дибромид селена синтезирован из элементарного селена и брома [9, 12].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400,13, и 100,61 МГц соответственно) в CCl_4 , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

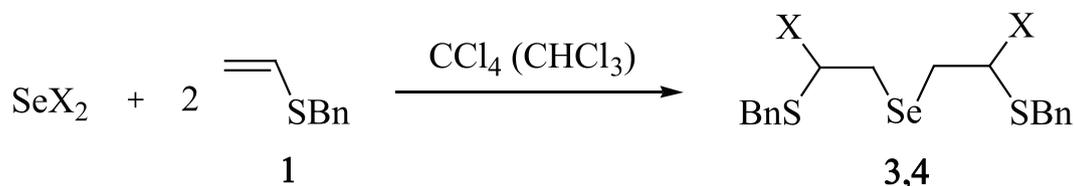
Типичная методика. Раствор дибромидов селена [получен из элементарного селена (0,79 г, 10 ммоль) и брома (1,60 г, 10 ммоль) [9, 12]] в 20 мл CCl_4 добавили по каплям к охлажденному до -20°C раствору бензилвинилсульфида (1,5 г, 10 ммоль) в 50 мл CCl_4 , перемешивали 4 ч при температуре -20°C и 40 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

Результаты исследования и их обсуждение

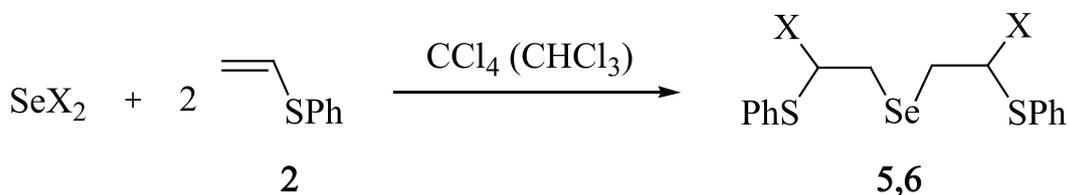
В продолжение систематических исследований реакций дихлорида и дибромидов селена с ненасыщенными

халькогенидами [1–7] нами изучено присоединение дихлорида и дибромида селена к бензилвинилсульфиду (**1**) и фенилвинилсульфиду (**2**). На основе этой реакции разработаны эффективные регио-

селективные способы получения ранее неизвестных бис(2-бензилсульфанил-2-галогенэтил)селенидов (**3**, **4**) и бис(2-фенилсульфанил-2-галогенэтил)селенидов (**5**, **6**).



X = Cl (**3**), Br (**4**); Bn = CH₂Ph

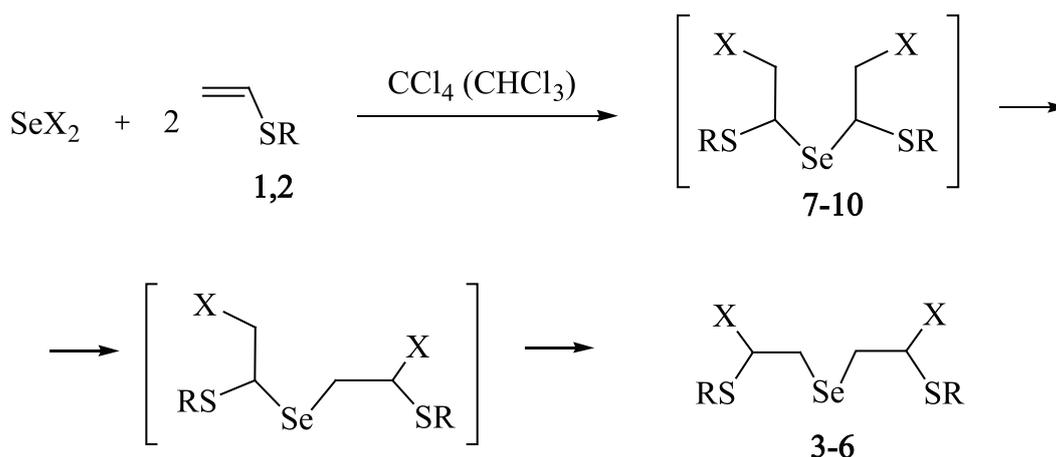


X = Cl (**1**, **5**), Br (**2**, **6**)

Реакции осуществлялись в среде четыреххлористого углерода или хлороформа при мольном соотношении винилсульфида и дигалогенида селена 2:1. Раствор дигалогенида селена добавляли по каплям к охлажденному раствору винилсульфида (при температуре –20 °С в четыреххлористом углероде или –60 °С в хлороформе) и перемешивали при этой температуре 4 ч, затем смесь перемешивалась 40 ч при комнатной температуре.

Установлено, что реакции дибромида селена с винилсульфидами **1**, **2** региоселективно протекают в среде четыреххлористого углерода, давая селениды (**4**, **6**) с выходом 85–90%, в то время как хлорсодержащие продукты (**3**, **5**) селективно образуются в среде хлороформа (выход 80–86%). При проведении реакции дихлорида селена с винилсульфидами **1**, **2** в четыреххлористом углероде, наряду с соединениями **3**, **4** (выход 70–78%), наблюдается образование побочных соединений, которые, судя по данным ЯМР, являются продуктами присоединения против правила Марковникова. Можно предполагать, что реакции дигалогенидов селена с винилсульфидами протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова **7–10** (кине-

тические продукты), которые изомеризуются в термодинамически более устойчивые соединения **3–6**. Реакция изомеризации легче протекает с бромистыми продуктами **4**, **6**, чем с их хлорсодержащими аналогами **3**, **5**. В то же время изомеризация быстрее идет в более полярном хлороформе, чем в неполярном четыреххлористом углероде. Таким образом, в реакции дибромида селена с сульфидами **1**, **2** промежуточные продукты присоединения против правила Марковникова **9**, **10** переходят в соединения **5**, **6** как в хлороформе, так и в CCl₄, в то время как в реакциях дихлорида селена в среде четыреххлористого углерода остаются некоторые количества продуктов присоединения против правила Марковникова **7**, **8**. Однако в хлороформе эти соединения почти полностью изомеризуются в термодинамические продукты **3**, **5**. Подобные закономерности наблюдались нами в некоторых других реакциях, например в реакциях присоединения дигалогенидов селена по двойной связи аллилфенилового эфира, которые протекают через образование кинетических продуктов присоединения против правила Марковникова с последующей изомеризацией в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова [12].



X = Cl (3, 5, 7, 9), Br (4, 6, 8, 10); R = CH₂Ph (1), Ph (2)

Соединения 3-6 – перспективные полупродукты и синтоны для синтеза функциональных селенорганических соединений. Их строение доказано методами ЯМР ¹H и ¹³C и подтверждено данными элементного анализа. Значения констант спин-спинового взаимодействия атома селена с атомом углерода, имеющим два протона, для соединений 3-6 составляет около 68 Гц, что соответствует прямым константам спин-спинового взаимодействия (¹J_{C-Se}). Это указывает на присоединение атома селена к терминальному атому углерода винильной группы и образование продуктов присоединения по правилу Марковникова.

Бис(2-бензилсульфанил-2-хлорэтил)селенид (3), маслообразное вещество темного цвета. Спектр ЯМР ¹H (400,13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 3,18–340 м (8H, CH₂, SeCH₂), 4,16 м (2H, CHCl), 7,24–7,48 м (10H, Ph). ЯМР ¹³C (100,61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 32,79 (SeCH₂, ¹J_{C-Se} = 68 Гц), 35,72 (CH₂), 67,17 (CHCl), 127,24 (Ph), 128,54 (Ph), 129,48 (Ph), 136,68 (Ph). Найдено (%): C, 47,78; H, 4,29; Cl, 16,02, C₁₈H₂₀Cl₂S₂Se. Вычислено (%): C, 48,01; H, 4,48; Cl, 15,74.

Бис(2-бензилсульфанил-2-бромэтил)селенид (4), маслообразное вещество темного цвета. Спектр ЯМР ¹H (400,13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 3,20–335 м (8H, CH₂, SeCH₂), 4,50 м (2H, CHBr), 7,30–7,50 м (10H, Ph). ЯМР ¹³C (100,61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 33,83 (SeCH₂, ¹J_{C-Se} = 68 Гц), 44,31 (CH₂), 55,55 (CHBr), 127,37 (Ph), 128,83 (Ph), 129,69 (Ph), 137,93 (Ph). Найдено (%): C, 39,84; H, 3,61; Br, 29,89, C₁₈H₂₀Br₂S₂Se. Вычислено (%): C, 40,09; H, 3,74; Br, 29,64.

Бис(2-бензилсульфанил-2-хлорэтил)селенид (5), маслообразное вещество темного цвета. Спектр ЯМР ¹H (400,13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 3,20–3,43 м (4H, SeCH₂), 4,28 м (2H, CHCl), 7,14–7,42 м (10H, Ph). ЯМР ¹³C (100,61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 33,56 (SeCH₂, ¹J_{C-Se} = 68 Гц), 69,27 (CHCl), 127,84 (Ph), 128,14 (Ph), 131,08 (Ph), 136,79 (Ph). Найдено (%): C, 45,78; H, 4,01; Cl, 17,03, C₁₆H₁₆Cl₂S₂Se. Вычислено (%): C, 45,51; H, 3,82; Cl, 16,79.

Бис(2-бензилсульфанил-2-бромэтил)селенид (6), маслообразное вещество темного цвета. Спектр ЯМР ¹H (400,13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 3,20–335 м (4H, CH₂, SeCH₂), 4,50 м (2H, CHBr), 7,30–7,50 м (10H, Ph). ЯМР ¹³C (100,61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 34,03 (SeCH₂, ¹J_{C-Se} = 68 Гц), 57,18 (CHBr), 127,67 (Ph), 128,34 (Ph), 130,29 (Ph), 138,45 (Ph). Найдено (%): C, 37,35; H, 3,02; Br, 31,53, C₁₆H₁₆Br₂S₂Se. Вычислено (%): C, 37,59; H, 3,15; Br, 31,26.

Выводы

На основе реакций дихлорида и дибромида селена к бензилвинилсульфиду и фенилвинилсульфиду разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-бензилсульфанил-2-галогенэтил)селенидов и бис(2-фенилсульфанил-2-галогенэтил)селенидов.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (№ 13-14-01085).

Список литературы

1. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И. и др. Реакция дибромида селена с дивинилсульфидом // ЖОХ. – 2009. – Т. 79, № 1. – С. 164.

2. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И. и др. Синтез 2,6-дихлор-1,4-тиаселенана из дивинилсульфида и дихлорида селена // *ЖОрХ*. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 1278–1279.
3. Мусалов М.В., Потопов В.А., Амосова С.В. Реакция дихлорида селена с аллилфениловым эфиром // *ЖОрХ*. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 930–931.
4. Потопов В.А., Мусалов М.В., Абрамова Е.В. и др. Эффективный метод синтеза 3,5-бис(галогенметил)-1,4-оксаселенанов и их производных // *Химия гетероцикл. соед.* – 2013. – № 12. – С. 1965–1971.
5. Accurso A.A., Cho S.-H., Amin A., et al. Thia-, Aza-, and Seleno[3.3.1]Bicyclononane Dichlorides: Rates vs. Internal Nucleophile in Anchimeric Assistance // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76, No. 11. – P. 4392–4395.
6. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., et al. Addition of selenium dibromide to divinyl sulfide: spontaneous rearrangement of 2,6-dibromo-1,4-thiaselenane to 5-bromo-2-bromomethyl-1,3-thiaselenolane // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – Vol. 50, No. 3. – P. 306–308.
7. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., et al. The reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide // *J. Organometal. Chem.* – 2009. – Vol. 694, № 20. – P. 3369–3372.
8. Lamoureux M., Milne J. Selenium chloride and bromide equilibria in aprotic solvents; a ⁷⁷Se NMR study // *Polyhedron*. – 1990. – Vol. 9, № 4. – P. 589–595.
9. Musalov M.V., Potapov V.A., Musalova M.V., et al. Stereoselective synthesis of (E,E)-bis(2-halovinyl) selenides and its derivatives based on selenium halides and acetylene // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68, № 51. – P. 10567–10572.
10. Potapov V.A., Amosova S.V., Volkova K.A., et al. Reactions of selenium dichloride and dibromide with divinyl selenide: synthesis of novel selenium heterocycles and rearrangement of 2,6-dihalo-1,4-diselenanes // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 89–92.
11. Potapov V.A., Kurkutov E.O., Musalov M.V., et al. Reactions of selenium dichloride and dibromide with divinyl sulfone: synthesis of novel four- and five-membered selenium heterocycles // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, № 40. – P. 5258–5261.
12. Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. Reactions of selenium dichloride and dibromide with unsaturated ethers. Annulation of 2,3-dihydro-1,4-oxaselenine to the benzene ring // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52, № 31. – P. 4606–4610.
13. Potapov V.A., Shagun V.A., Penzik M.V., et al. Quantum chemical studies of the reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide and comparison with experimental results // *J. Organometal. Chem.* – 2010 - Vol. 695, № 10–11. - P. 1603–1608.

References

1. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., et al., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, Vol. 79, no. 1, pp. 164.
2. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., et al., *Russ. J. Org. Chem.*, 2009, Vol. 45, no. 8, pp. 1271–1272.
3. Musalov M.V., Potapov V.A., Amosova S.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, Vol. 47, no. 6, pp. 948–949.
4. Potapov V.A., Musalov M.V., Abramova E.V. et al., *Chem. Heterocycl. Comp.* 2013, Vol. 49, no. 12, pp. 1821–1827.
5. Accurso A.A., Cho S.-H., Amin A., et al., *J. Org. Chem.*, 2011, Vol. 76, no. 11, pp. 4392–4395.
6. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., et al., *Tetrahedron Lett.*, 2009, Vol. 50, no. 3, pp. 306–308.
7. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., et al., *J. Organometal. Chem.*, 2009, Vol. 694, no. 20, pp. 3369–3372.
8. Lamoureux M., Milne J. *Polyhedron*, 1990, Vol. 9, no. 4, pp. 589–595.
9. Musalov M.V., Potapov V.A., Musalova M.V., et al., *Tetrahedron*, 2012, Vol. 68, no. 51, pp. 10567–10572.
10. Potapov V.A., Amosova S.V., Volkova K.A., et al., *Tetrahedron Lett.*, 2010, Vol. 51, no. 1, pp. 89–92.
11. Potapov V.A., Kurkutov E.O., Musalov M.V., et al., *Tetrahedron Lett.*, 2010, Vol. 51, no. 40, pp. 5258–5261.
12. Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. *Tetrahedron Lett.*, 2011, Vol. 52, no. 31, pp. 4606–4610.
13. Potapov V.A., Shagun V.A., Penzik M.V., et al., *J. Organometal. Chem.*, 2010, Vol. 695, no. 10–11, pp. 1603–1608.

Рецензенты:

Мартынов А.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИрИХ СО РАН, г. Иркутск;
Артемьев А.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИрИХ СО РАН, г. Иркутск.
Работа поступила в редакцию 12.11.2014