

УДК 547.794.2:547.652.1

СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАМИДОВ 2-НАФТИЛСЕЛЕНОУКСУСНЫХ КИСЛОТ ИЗ 4-(2-НАФТИЛ)-1,2,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛА

© 2020 г. М. Ихлев^a, М. Л. Петров^{b,*}, Л. М. Певзнер^b, А. И. Поняев^b

^a Университет г. Джиджелъ, 18000 Алжир

^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: mlpetrov@lti-gti.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2020 г.

После доработки 24 июля 2020 г.

Принято к печати 1 августа 2020 г.

4-(2-Нафтил)-1,2,3-селенадиазол под действием гидроксида калия легко разлагается с выделением азота и образованием 2-(2-нафтил)этинселенолята калия. Дальнейшая обработка реакционной смеси избытком вторичных аминов привела к образованию соответствующих диалкиламида 2-нафтилселеноуксусных кислот с выходом 64–92%.

Ключевые слова: нафталин, 1,2,3-селенадиазол, диалкиламида 2-нафтилселеноуксусных кислот, 2-нафтилселеноуксусная кислота

DOI: 10.31857/S0044460X20110220

Для 2-нафталинзамещенных 1,2,3-халькогенадиазолов исследована реакционная способность 4-(2-нафтил)-1,2,3-тиадиазола [1]. Под действием сильных оснований 4-(2-нафтил)-1,2,3-тиадиазол разлагается с выделением азота и образованием 2-нафтилацетиленового тиолята. При использовании избытка вторичных аминов из 2-нафтилацетиленового тиолята образуются соответствующие амиды 2-нафтилтиоуксусной кислоты, а под действием таких протонодоноров, как вода, спирт или кислота 2-нафтилацетиленовый тиолят образует димер ацетиленовых тиолятов – 4-(2-нафтил)-2-[1-(2-нафтил)метилен]-1,3-дитиол [1].

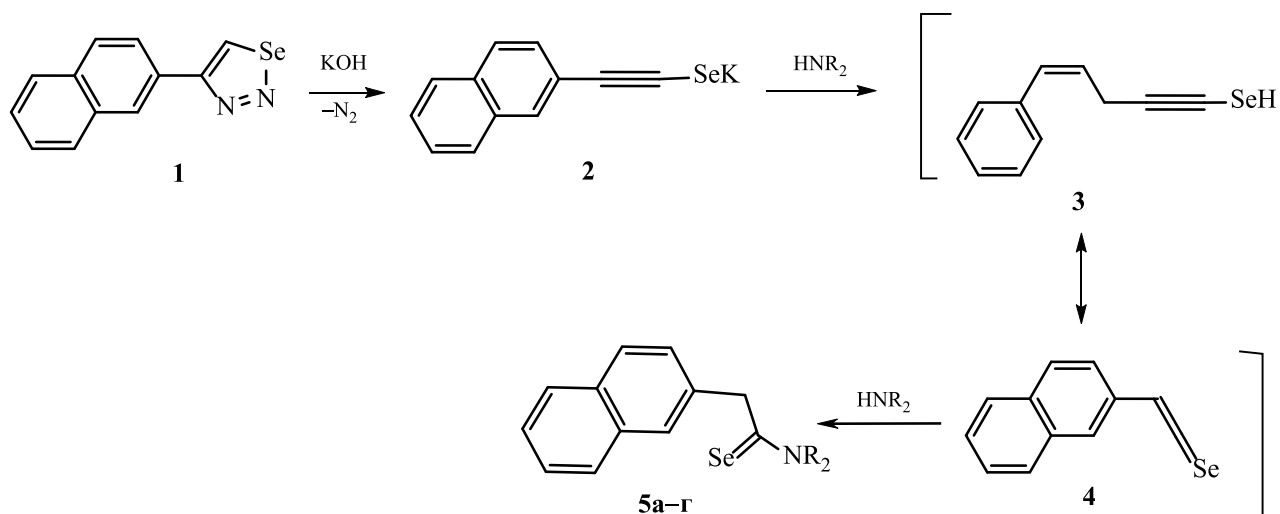
Замена серы в 1,2,3-тиадиазоле на селен приводит к появлению новой биологической активности и изменению физико-химических свойств [2]. Известен термически нестабильный селеновый аналог 4-(2-нафтил)-1,2,3-тиадиазола [3]. При нагревании 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазол разлагается до 2-нафтилацетилена с выделением азота и селена [4]. 4-(2-Нафтил)-1,2,3-селенадиазол под

действием *трет*-бутилата калия в абсолютном ТГФ легко разлагается с выделением азота и образованием 2-(2-нафтил)этинселенолята калия. При дальнейшей обработке реакционной смеси избытком галогеналкила были получены соответствующие алкил-2-(2-нафтил)-1-этинилселениды [5].

В данной работе нами изучено действие сильных оснований в апротонной среде на 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазол **1** в присутствии вторичных алифатических аминов. Исходный 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазол **1** получали из 2-нафтилметилкетона по модифицированной методике [5].

4-(2-Нафтил)-1,2,3-селенадиазол **1** под действием гидроксида калия в абсолютном диоксане в присутствии избытка вторичного алифатического амина легко разлагается с выделением азота и образованием 2-(2-нафтил)этинселенолята калия **2**. Данное предполагаемое промежуточное соединение **2** при протонировании аминами образует таутомерную смесь: 2-(2-нафтил)этинселенол **3** и

Схема 1.



2-(2-нафтил)селенокетен **4** (схема 1). Под действием вторичных аминов на 2-(2-нафтил)селенокетен **4** образуются соответствующие диалкиламиды 2-нафтилселенукусных кислот **5а–г**.

СПо данным ТСХ реакционных смесей, процесс образования диалкилселеноамидов **5а–г** сопровождается образованием побочного продукта реакции протонирования 2-(2-нафтил)этинселенат калия **2** – 2-(2-нафтил)метилен-4-(2-нафтил)-2*H*-1,3-диселенола **6** [5] (схема 2).

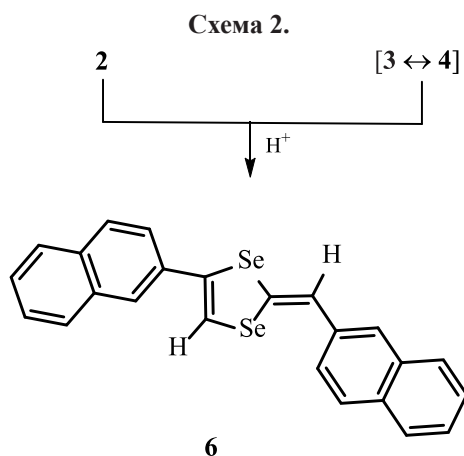
При использовании первичных алифатических (бутиламина, бензиламина) или ароматических аминов (анилина) в этой реакции амиды 2-нафтилселенукусных кислот **5** не образуются. Вместо этого после раскрытия селенадиазольного кольца 2-(2-нафтил)этинселенат калия **2** только при обработке реакционной смеси водой превращается

в димер – 2-(2-нафтил)метилен-4-(2-нафтил)-2*H*-1,3-диселенол **6**.

Таким образом, установлено, что в присутствии безводного гидроксида калия и аминов 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазол разлагается до соответствующего селенолята, а дальнейшее протекание реакции с образованием либо амидов 2-нафтилселенукусных кислот либо соответствующего димера определяется природой амина.

Строение диалкиламидов 2-нафтилселенукусных кислот **5а–г** доказано при помощи спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии.

Морфолиламид 2-нафтилселенукусной кислоты (5а). К суспензии 0.29 г (5.2 ммоль) мелкозернистого гидроксида калия в 5 мл диоксана добавляли раствор 0.44 г (1.7 ммоль) 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазола **1** в 5 мл диоксана и 5 мл (48.5 ммоль) морфолина. Реакционную смесь перемешивали 5 мин до прекращения выделения газа, затем кипятили при перемешивании в течение 2 ч. После удаления диоксана остаток суспензировали в воде, нейтрализовали разбавленной соляной кислотой и экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили хлористым кальцием, затем отгоняли хлороформ. Остаток кристаллизовали из этанола. Выход 0.48 г (89%), белый порошок, т. пл. 122–124°C, R_f 0.36 (этилацетат–гексан, 3:5). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.48 м (4H, CSeNCH_2), 3.68 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.91 с (2H, CH_2CSe), 7.39–7.42 м (1H, Ar), 7.46–7.51 м (2H, Ar), 7.70 с (1H, Ar), 7.79–7.82 м (1H, Ar), 7.84 д (2H, Ar, $J = 8.0$ Гц). Спектр



ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 41.05 и 42.20 (NCH_2), 46.56 (CH_2CSe), 66.49 и 66.82 (CH_2O), 125.83 (C^6), 126.28 (C^7), 126.74 (C^8), 127.04 (C^5), 127.57 (C^1), 127.69 (C^4), 128.55 (C^3), 132.32 (C^{10}), 132.38 (C^9), 133.56 (C^2), 169.60 ($\text{C}=\text{Se}$). Масс-спектр, m/z : 320.0554 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SeON}$: 320.0549).

Пиперидиламид 2-нафтилселеноуксусной кислоты (5б) получали аналогично из 0.29 г (5.2 ммоль) гидроксида калия, 0.5 г (1.9 ммоль) 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазола **1** и 4.0 мл (48.5 ммоль) пиперидина. Выход 0.56 г (92%), коричневатый порошок, т. пл. 118–120°C, R_f 0.3 (этилацетат–гексан, 1:4). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.61 м и 1.77 м [6H , $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$], 3.61 т и 4.45 т (4H, NCH_2 , $J = 5.2$ Гц), 4.70 с (2H, CH_2CSe), 7.51 м (2H, Ar), 7.58 д. д (1H, Ar, $J = 3.2$ Гц), 7.84 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 25.35 и 26.06 (NCH_2CH_2), 29.70 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 52.49, 54.85 и 56.54 (CSeNCH_2), 126.12 (C^6), 126.26 (C^7), 126.29 ($\text{C}^{8,5'}$), 127.70 ($\text{C}^{1,4'}$), 128.57 (C^3), 132.45 (C^{10}), 132.92 (C^9), 133.57 (C^2), 201.55 ($\text{C}=\text{Se}$). Масс-спектр, m/z : 318.0765 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{SeN}$: 318.0761).

N,N-Диэтиламид 2-нафтилселеноуксусной кислоты (5в) получали аналогично из 0.1 г (1.8 ммоль) гидроксида калия, 0.3 г (1.2 ммоль) 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазола **1** и 4 мл (32.4 ммоль) диэтиламина. Выход 0.26 г (75%), красные кристаллы, т. пл. 142–145°C (изопропанол), R_f 0.3 (этилацетат–гексан, 4:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.14 т и 1.39 т (6H, NCH_2CH_3 , $J = 7.2$ Гц), 3.56 к и 4.17 к (4H, NCH_2 , $J = 7.2$ Гц), 4.64 с (CH_2CSe), 7.46–7.55 м (2H, Ar), 7.56–7.57 м (1H, Ar), 7.79–7.84 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.03 и 12.13 ($2\text{CH}_3\text{CH}_2$), 47.17 и 51.70 (NCH_2CH_3), 54.49 (CH_2CSe), 125.61 (C^6), 125.84 (C^7), 126.19 (C^8), 126.27 (C^5), 127.04 (C^1), 127.71 (C^4), 128.54 (C^3), 132.47 (C^{10}), 133.04 (C^9), 133.58 (C^2), 202.21 ($\text{C}=\text{Se}$). Масс-спектр, m/z : 306.0756 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{SeN}$: 306.0781).

Пиролидиламид 2-нафтилселеноуксусной кислоты (5г) получали аналогично из 0.116 г (2.07 ммоль) гидроксида калия, 0.2 г (0.77 ммоль) 4-(2-нафтил)-1,2,3-селенадиазола **1** и 1.0 мл (12.0 ммоль) пиролидина. Выход 0.17 г (64%), коричневатый порошок, т. пл. 96–97°C (изопропанол), R_f 0.6 (этилацетат–гексан, 3:5). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.00 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$], 3.41 м и 4.01 м (NCH_2), 4.52 с (CH_2CSe), 7.47–7.52 м

(5H, Ar), 7.59–7.62 м (2H, Ar), 7.81–7.89 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 48.99 и 51.98 (CH_2CH_2), 55.21, 58.26 (NCH_2), 64.42 (CH_2CSe), 125.87 (C^6), 126.24 (C^7), 126.76 (C^8), 127.03 (C^5), 127.71 (C^1), 127.78 (C^4), 128.49 (C^3), 132.14 (C^{10}), 132.51 (C^9), 133.51 (C^2), 199.27 ($\text{C}=\text{Se}$). Масс-спектр, m/z : 304.0599 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SeN}$: 304.0604)

Температуры плавления измерены на приборе Voetius. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance III HD (400.13 и 100.16 МГц соответственно). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS-ESI) зарегистрированы на приборе Micromass 70-VSE с электроспрей-ионизацией электронов. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (этилацетат–гексан), проявление УФ светом и парами иода. Все растворители, использованные в работе, очищены и абсолютированы по стандартным методикам.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках задания (проект № 785.00X6019) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ихлев М., Петров М.Л., Певзнер Л.М.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 1580; *Yekhhlef M., Petrov M.L., Pevzner L.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 9. P. 1863. doi 10.1134/S1070363214090382
2. *Bakulev V.A., Dehaen W.* The Chemistry of 1,2,3-Thiadiazoles. New York: J. Wiley & Sons, 2004. p. 225.
3. *Caplin A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1974. P. 30. doi 10.1039/P19740000030
4. *Golgolab H., Lalezari I.* // J. Heterocycl. Chem. 1975. Vol. 12. N 4. P. 801. doi 10.1002/jhet.5570120442
5. *Ихлев М., Петров М.Л., Певзнер Л.М., Поняев А.И.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 150; *Yekhhlef M., Petrov M.L., Pevzner L.M., Ponyaev A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 159. doi 10.1134/S1070363218010279

Synthesis of 2-Naphthylselenoacetic Acid Dialkylamides from 4-(2-Naphthyl)-1,2,3-selenadiazole

M. Yekhlef^a, M. L. Petrov^{b,*}, L. M. Pevzner^b, and A. I. Ponyaev^b

^a University of Jijel, 18000 Algeria

^b St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: mlpetrov@lti-gti.ru

Received July 4, 2020; revised July 24, 2020; accepted August 1, 2020

Under the action of potassium hydroxide, 4-(2-naphthyl)-1,2,3-selenadiazole readily decomposes with the evolution of nitrogen and the formation of potassium 2-(2-naphthyl)ethynylselenolate. Further treatment of the reaction mixture with an excess of secondary amines led to the formation of the corresponding dialkylamides of 2-naphthylselenoacetic acids in 64–92% yield.

Keywords: naphthalene, 1,2,3-selenadiazole, 2-naphthylselenoacetic acid dialkylamides, 2-naphthylselenoacetic acid