

УДК 547.914.4

СЕЛЕНДИБРОМИД КАК РЕАГЕНТ СЕЛЕКТИВНОГО АЛЛИЛЬНОГО БРОМИРОВАНИЯ ДИАЦЕТИЛБЕТУЛИНА И ЛУПЕОЛА

© 2022 г. И. В. Бодриков^a, Ю. А. Курский^{a, *}, А. А. Чиянов^{a, b, **}, А. Ю. Субботин^a

^a ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
Россия, 603950 Нижний Новгород, ул. Минина, 24

^b ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
Россия, 603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

*e-mail: orgchim@nntu.ru

**e-mail: trips-25@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Селендибромид в присутствии NaHCO_3 селективно бромует лупеол или диацетилбетулин с образованием аллильного изомера. В отсутствие соды выделяющийся HBr катализирует перегруппировку аллильного изомера в *Z*- и *E*-винильные изомеры.

Ключевые слова: селендибромид, лупеол, диацетилбетулин, электрофильное замещение, бромирование, региоспецифичность

DOI: 10.31857/S0514749222080146, **EDN:** ISAOKS

Ранее сообщалось [1], что в результате реакции *N*-бромсукцинимидом с бетулином и диацетилбетулином образуется смесь изомеров аллильного и винильного замещения водорода, содержащая 46–51% аллильного бромида. Нами впервые установлено, что взаимодействие SeBr_2 с лупеолом (**1a**) и диацетилбетулином (**1b**) в присутствии NaHCO_3 протекает региоспецифично с образованием продуктов аллильного бромирования **2a**, **b** (схема 1).

Обычно галогениды селена [2] и фенилселенгалогениды [3] в реакциях с алкенами проявляют свойства электрофилов аддитивного направления.

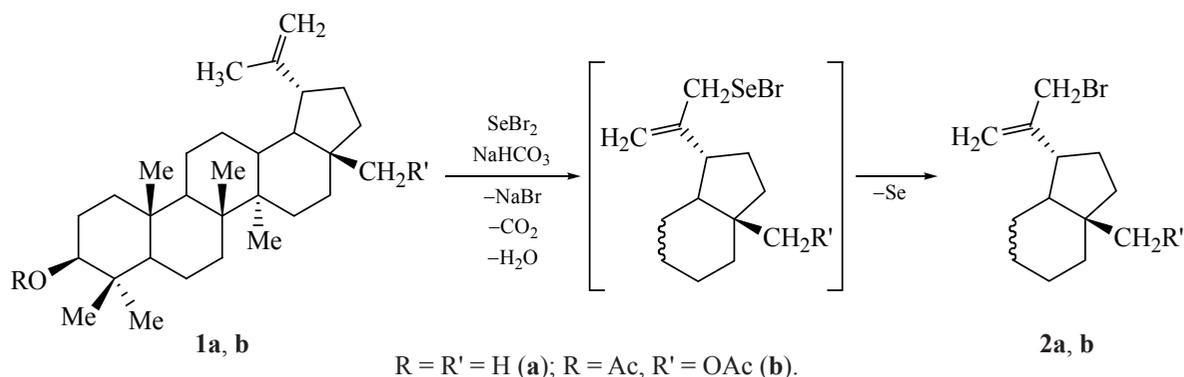
Строение и состав продуктов был установлен методами ЯМР ^1H , ^{13}C и HSQC.

Установлено, что в отсутствие соды аллильные бромиды **2a**, **b** медленно превращаются в смесь соответствующих винильных бромсодержащих *Z*-

и *E*-изомеров. Изомеризация катализируется HBr . Так, в растворе CDCl_3 через 4 дня доля винильных изомеров достигает 93%.

Результаты квантово-химических расчетов, проведенных программным комплексом Gaussian 09 [4], показывают, что на первой стадии образуется продукт замещения водорода бромидом селена в аллильном положении. Затем при участии второй молекулы SeBr_2 (или Se_2Br_2) происходит перегруппировка селенсодержащего продукта в аллильный бромид с выделением селена. Относительно устойчивый продукт замещения водорода хлоридом селена в аллильном положении был обнаружен ранее в реакции SeCl_2 с диацетилбетулином [5]. В реакциях соединений **1a** и **b** с SeBr_2 промежуточные продукты селенбромирования не обнаружены, по-видимому, из-за их низкой стабильности.

Схема 1



Селендибромид. К 0.075 г (0.9 ммоль) тонко измельченного Se прибавляли 0.152 г Br₂ (0.9 ммоль) в 3 мл CDCl₃. Смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре до полного растворения селена.

30-Бромлуп-20(29)-ен-3β-ол (2a). Лупеол (98%, Xi'an Huilin Bio-tech. Co) 0.298 г (0.7 ммоль) растворяли в 3 мл CDCl₃; добавляли 0.118 г (1.4 ммоль) NaHCO₃ и 3 мл раствора SeBr₂ (0.7 ммоль) в CDCl₃. Реакционную смесь перемешивали 3 ч; выпавший осадок селена отфильтровали. Доля аллильного изомера **2a** в продуктах составила 91%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.75, 0.80, 0.82, 0.95, 0.96, 1.03 все с (по 3H, CH₃), 3.18 дд (1H, СНО, ³J 5.0, 11.2 Гц), 3.99 с (2H, CH₂Br, ²J_{AB} 11.0 Гц), 5.03 и 5.10 оба с (2H, C=CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.6, 15.4, 16.0, 16.2, 17.9, 18.3, 21.1, 27.0, 27.4, 28.0, 32.7, 34.3, 35.5, 37.2, 37.7, 38.0, 38.7, 38.9, 39.8, 40.9, 42.8, 43.1, 43.6, 49.8, 50.4, 55.3, 79.0, 113.3, 151.2.

3β,28-Ди-О-ацетил-30-бромлуп-(20)29-ен (2b). Диацетилбетулин 0.474 г (0.9 ммоль) растворяли в 3 мл CDCl₃; добавляли 0.151 г (1.8 ммоль) NaHCO₃ и 3 мл раствора SeBr₂ (0.9 ммоль) в CDCl₃. Реакционную смесь перемешивали 3 ч; осадок отфильтровали. Доля аллильного изомера **2b** в продуктах составила 94%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.807, 0.817, 0.818, 0.96, 1.01 все с (по 3H, CH₃), 2.01 и 2.05 оба с (по 3H, ОС(О)СН₃), 3.82 и 4.23 оба д (2H, CH₂ОAc, ²J 11.1 Гц), 3.95 с (2H, CH₂Br, ²J_{AB} 11.0 Гц), 4.42–4.46 м (1H, СНОAc), 5.00 и 5.11 оба с (2H, C=CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.6, 15.97, 16.08, 16.4, 18.1, 20.8, 21.0, 21.2, 23.6, 26.89, 26.91, 27.9, 29.7, 32.4, 34.1, 34.2, 36.95, 37.3, 37.34, 37.7, 38.3, 40.8,

42.6, 43.1, 46.3, 50.12, 50.16, 55.3, 62.7, 80.8, 113.2, 150.7, 170.9, 171.5.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker Avance-III (ФРГ) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно. В качестве эталона использовали сигнал СНCl₃ (δ_H 7.26 м.д.) и сигнал CDCl₃ (δ_C 77.0 м.д.).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.А. Беликову за помощь при регистрации ЯМР спектров. Анализы проведены в Центре коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00908).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бодриков Иван Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1308-594X>

Курский Юрий Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8665-2258>

Чиянов Анатолий Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2565-0486>

Субботин Андрей Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5560-5635>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бодриков И.В., Курский Ю.А., Чиянов А.А., Субботин А.Ю. *ЖОРХ*. **2018**, *54*, 131–138. [Bodri-

- kov I.V., Kurskii Yu.A., Chiyanov A.A., Subbotin A.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 131–138. doi 10.1134/S107042801801013X
2. Потапов В.А., Куркутов Е.О., Албанов А.И., Амосова С.В. *ЖОрХ.* **2008**, *44*, 1568–1569. [Potapov V.A., Kurkutov E.O., Albanov A.I., Amosova S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1547–1548.] doi 10.1134/S1070428008100266
3. Ortgies S., Breder A. *ACS Catalysis.* **2017**, *7*, 5828–5840. doi 10.1021/acscatal.7b01216
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr.J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision A.1.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
5. Bodrikov I.V., Kurskii Yu.A., Chiyanov A.A., Subbotin A.Yu., Shavirin A.S., Anderson N.V. *J. Sulfur Chem.* **2020**, *41*, 280–292. doi 10.1080/17415993.2020.1714049

Selendibromide as a Reagent for Selective Allyl Bromination of Diacetylbetuline and Lupeol

I. V. Bodrikov^a, Yu. A. Kurskii^{a, *}, A. A. Chiyanov^{a, b, **}, and A. Yu. Subbotin^a

^a Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, ul. Minina, 24, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^b Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, prosp. Gagarina, 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: orgchim@nntu.ru

**e-mail: trips-25@yandex.ru

Received December 20, 2021; revised December 28, 2021; accepted December 30, 2021

In the presence of NaHCO₃, selenium dibromide selectively brominates lupeol or diacetylbetulin to form only the allyl isomer. In the absence of soda, the released HBr catalyzes the rearrangement of the allyl isomer into vinyl isomers.

Keywords: selenium dibromide, lupeol, diacetylbetulin, electrophilic substitution, bromination, regioselectivity