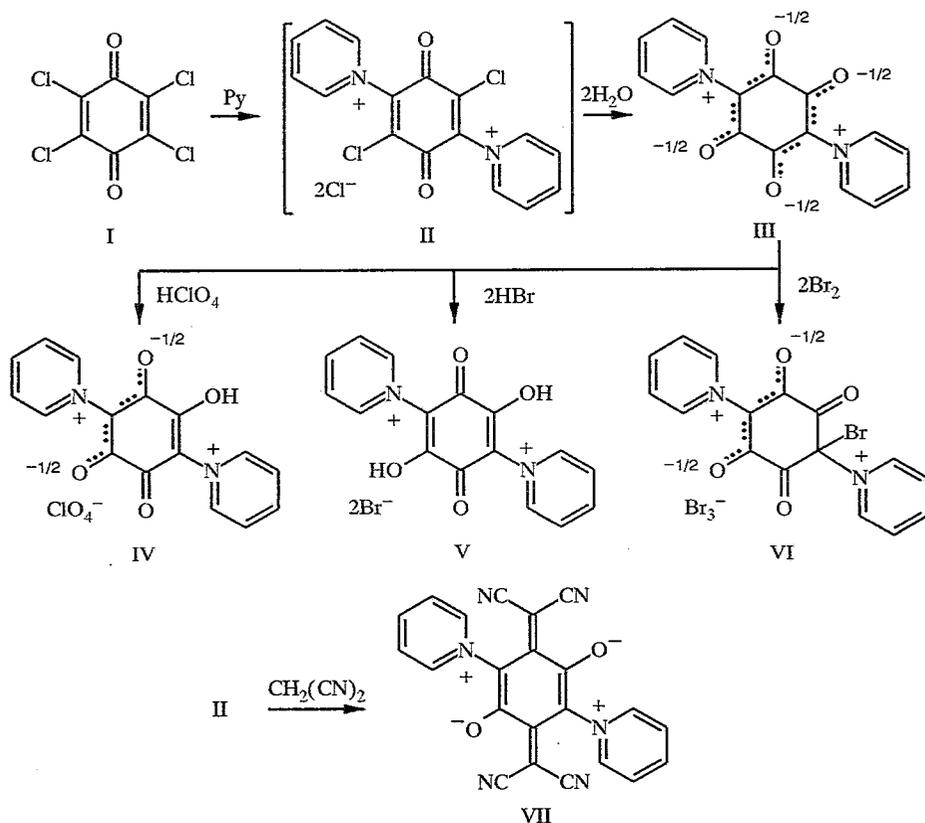


В. А. Янчишин, Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕТАИНОВ ДИПИРИДИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНА И ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА

В реакции хлоранила с избытком пиридина получен малоустойчивый дихлорид 2,5-ди(N-пиридиinio)-3,6-дихлор-1,4-бензохинона, который легко гидролизуется с образованием бисбетаина 2,5-ди(N-пиридиinio)-1,4-бензохинон-3,6-диоксида. При действии кислот получены его моно- и биспротонированные производные — перхлорат и дибромид, а при бромировании — пербромид бетаина 2-бром-2,5-ди(N-пиридиinio)-5-циклогексен-1,3,4-трион-6-оксида. В реакции малоонитрила с дихлоридом 2,5-ди(N-пиридиinio)-3,6-дихлор-1,4-бензохинона *in situ* получен малоустойчивый бисбетаин 2,5-ди(N-пиридиinio)-7,7,8,8-тетрацианохинониметан-3,6-диоксида.

Известно [1, 2] много примеров реакций нуклеофильного замещения атома хлора в молекулах хинонов азотсодержащими нуклеофилами, однако реакции с пиридином изучены мало. В реакции хлоранила с пиридином получены [3] «красный и оранжевый бетаины», структуры которых строго не доказаны. Один из них, по всей вероятности, является бисбетаином 2,5-ди(N-пиридиinio)-1,4-бензохинон-3,6-диоксида (III). Это соединение получено [4] также при окислении смеси гидрохинона и пиридина иодом, однако его химические свойства не были изучены. При действии пиридина на 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон в бутаноле получен бетаин 3-(N-пиридиinio)-1,4-нафтохинон-2-оксида [5], реакции которого изучены более подробно [6—8].



Полипиридиинозамещенные бензохиноны [9] и тетрацианохинодиметаны (TCNQ) [10] представляют интерес как очень сильные электроноакцепторы для синтеза комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей (см. [11, 12] и цитированную в них литературу). Предложен [9] специальный метод синтеза тетратрифлата 2,3,5,6-тетра(4-N,N-диметиламинопиридинио)-1,4-бензохинона путем взаимодействия хлоранила с трифлатом 1-триметилсилил-4-(N,N-диметиламино)пиридиния.

Целью настоящей работы является изучение возможностей синтеза 2,5-ди- или 2,3,5,6-тетрапиридиинозамещенных 1,4-бензохинонов и TCNQ в реакциях нуклеофильного замещения хлоранила с пиридином и малондинитрилом.

Реакции хлоранила (I) с пиридином в молярном соотношении 1 : 4 мы проводили в кипящих апротонных растворителях. В бензоле, диоксане и трихлорэтилене наблюдалось осмоление реакционной смеси, лучшие результаты были получены в ацетонитриле или хлороформе. Продуктом реакции является дихлорид 2,5-ди(N-пиридинио)-3,6-дихлор-1,4-бензохинона (II), получаемый в виде красных кристаллов, которые малоустойчивы и очень быстро гидролизуются влагой воздуха. Изолировать это соединение в индивидуальном виде и полностью охарактеризовать нам не удалось. В его ИК спектре обнаружены полосы $C=O$ 1,4-бензохинона при 1697 и 1657 cm^{-1} [13]. В спектре ПМР наблюдались только сигналы протонов пиридиния [14].

При гидролизе дихлорида II образуется бисбетаин 2,5-ди(N-пиридинио)-1,4-бензохинон-3,6-диоксида (III), который плохо растворяется в органических растворителях. В его ИК спектре наблюдается интенсивная полоса при 1558 cm^{-1} , которую можно приписать колебаниям системы $O=C=C=C=O$ [15]. В спектре ПМР наблюдаются только сигналы протонов пиридиниевого кольца. Метилирование бисбетаина III диметилсульфатом приводит к образованию продукта, который легко гидролизуеться влагой воздуха, вследствие чего его не удалось выделить в индивидуальном виде. Бисбетаин III не ацетируется уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты и, в отличие от бензохинонов, не восстанавливается дитионитом натрия. Мы осуществили встречный синтез бисбетаина III в реакции гидрохинона с пербромидом пиридина (см. [16]), однако выход в этой реакции значительно ниже (16 %).

При протонировании бисбетаина III хлорной кислотой в метаноле образуется устойчивый моноперхлорат 3-гидрокси-2,5-ди(N-пиридинио)-1,4-бензохинон-6-оксида (IV). Выделить дипротонированную форму не удалось. Моноперхлорат IV устойчив на воздухе, но при действии воды гидролизуеться с образованием бисбетаина III. В ИК спектре кристаллического моноперхлората IV наблюдается широкая полоса ассоциированной группы OH при 2800 cm^{-1} (в ацетонитриле при 3550 cm^{-1}), а также полоса $C=O$ при 1648 cm^{-1} , пиридиниевого кольца при 1630 cm^{-1} и полоса колебаний фрагмента $O=C=C=C=O$ при 1552 cm^{-1} .

При протонировании бисбетаина III в конц. бромистоводородной кислоте получен дибромид 3,6-дигидрокси-2,5-ди(N-пиридинио)-1,4-бензохинона (V). Дибромид V устойчив на воздухе, но при действии воды или спиртов гидролизуеться вновь до бисбетаина III. В ИК спектре кристаллического дибромиды V наблюдается широкая полоса ассоциированной группы OH при 2800 cm^{-1} , полоса $C=O$ бензохинона при 1674 cm^{-1} , пиридиниевого кольца при 1626 cm^{-1} , а полоса колебаний фрагмента $O=C=C=C=O$ отсутствует.

При бромировании бисбетаина III из реакционной смеси выделен пербромид бетаина 2-бром-2,5-ди(N-пиридинио)-5-циклогексен-1,3,4-трион-6-оксида (VI). Это соединение бромует $C-N$ кислоты, например малоновую кислоту при комнатной температуре. В ИК спектре пербромиды VI наблюдаются $C=O$ полосы при 1770, 1756 и 1666 cm^{-1} , полоса при 1628 cm^{-1} ($C=C$ и скелетные колебания пиридиниевого кольца), а также полоса колебаний фрагмента $O=C=C=C=O$ при 1562 cm^{-1} .

В работе [10] была предпринята попытка синтезировать полиониевые производные TCNQ, однако авторам не удалось получить индивидуальные соединения.

В реакции малонодинитрила с дихлоридом II *in situ* был получен бисбетаин 2,5-ди(N-пиридилио)-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан-3,6-диоксида (VII). Это соединение плохо растворяется в органических растворителях, разлагается при растворении в минеральных кислотах, а также в ДМФА и ДМСО, и выделить его в индивидуальном виде с удовлетворительным элементным анализом нам не удалось. Метилирование бисбетаина VII диметилсульфатом приводит к образованию неустойчивого продукта, который на воздухе быстро разлагается. В ИК спектре бисбетаина VII наблюдается полоса C=C при 1614 см^{-1} , C≡N при 2196 см^{-1} и C—N пиридилиевого кольца при 3062 , 3082 и 3126 см^{-1} . В УФ спектре, снятом в растворе ацетонитрила, наблюдаются интенсивные максимумы при 457 и 487 нм , характерные для производных TCNQ [17]. В спектре ПМР имеются только сигналы протонов пиридиния.

Во время выполнения настоящего исследования появилась работа [18], в которой описаны реакции хлоранила с 4-*трет*-бутилпиридином и получен соответствующий аналог бисбетаина III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Spесord M-80 для суспензий в нуйоле (область $1900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, призма NaCl) и гексахлорбутадиене (область $3800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, призма LiF) (микрослой). Электронные спектры сняты на приборе Spесord M-40 для растворов в воде и ацетонитриле ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Спектры ПМР получены на приборе Bruker H-90 в растворе ДМСО- D_6 , химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ТМС.

Бисбетаин 2,5-ди(N-пиридилио)-1,4-бензохинон-3,6-диоксида (III). А. К кипящему раствору $6,1\text{ г}$ (25 ммоль) хлоранила в 100 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют $8,1\text{ г}$ (100 ммоль) пиридина. Реакционную смесь кипятят 2 ч , после чего разбавляют 100 мл воды. Выдерживают 24 ч при 5°C , отделяют осадок, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выход $6,7\text{ г}$ (91%) ярко-желтых кристаллов III с $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$. ИК спектр (микрослой): 3117 , 3073 , 3045 , 1658 , 1632 , 1618 , 1610 , 1558 см^{-1} . УФ спектр (вода), λ_{max} ($\lg \epsilon$): 252 ($4,00$), 316 нм ($4,41$). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): $8,10$ ($3,5\text{-H}_2$); $8,43$ (4-H) и $8,75\text{ м.д.}$ ($2,6\text{-H}_2$). Найдено, %: C $65,29$; H $3,65$; N $9,60$. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C $65,30$; H $3,43$; N $9,52$.

Б. В 10 мл метанола растворяют 6 г (25 ммоль) пербромаида пиридина и 2 мл (25 ммоль) пиридина, добавляют раствор $0,55\text{ г}$ (5 ммоль) гидрохинона в 10 мл метанола и реакционную смесь нагревают с обратным холодильником 3 ч . Кипящий раствор разбавляют 25 мл горячей воды и охлаждают. Через 24 ч отделяют осадок, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают $0,23\text{ г}$ (16%) ярко-желтых кристаллов III. ИК спектр, снятый в районе фингерпринта, идентичен спектру соединения III, полученного методом А.

Моноперхлорат 3-гидрокси-2,5-ди(N-пиридилио)-1,4-бензохинон-6-оксида (IV). К суспензии $0,3\text{ г}$ (1 ммоль) бисбетаина III в 10 мл метанола добавляют $0,45\text{ мл}$ (5 ммоль) хлорной кислоты. Смесь нагревают до кипения, через час охлаждают, отделяют осадок и промывают небольшим количеством метанола. Выход $0,43\text{ г}$ (80%) оранжевых кристаллов с $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр (микрослой): 3120 , 2800 (широкая полоса), 3068 , 1680 , 1648 , 1630 , 1552 см^{-1} ; (ацетонитрил) 3550 см^{-1} (ОН). Найдено, %: C $48,31$; H $2,65$; Cl $8,78$; N $7,48$. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HClO}_4$. Вычислено, %: C $48,68$; H $2,81$; Cl $8,98$; N $7,10$.

Дибромид 3,6-дигидрокси-2,5-ди(N-пиридилио)-1,4-бензохинона (V). При нагревании растворяют $0,3\text{ г}$ (1 ммоль) бисбетаина III в 10 мл конц. бромистоводородной кислоты. Раствор нагревают до кипения и оставляют кристаллизоваться. Отделяют осадок. Выход $0,36\text{ г}$ (80%) оранжевых игольчатых кристаллов с $T_{\text{разл}} > 250^\circ\text{C}$ (без плавления). ИК спектр (микрослой): 3118 , 3074 , 2800 , 1674 , 1640 , 1626 , 1506 см^{-1} . УФ спектр (конц. бромистоводородная кислота), λ_{max} ($\lg \epsilon$): 268 нм ($3,19$). Найдено, %: C $41,71$; H $2,68$; Br $35,93$; N $6,07$. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HBr}$. Вычислено, %: C $42,13$; H $2,65$; Br $35,04$; N $6,14$.

Пербромид бетаина 2-бром-2,5-ди(Н-пиридинио)-5-циклогексен-1,3,4-трион-6-оксида (VI). К суспензии 0,3 г (1 ммоль) бисбетаина III в 5 мл четыреххлористого углерода при перемешивании по каплям добавляют раствор 0,25 мл (5 ммоль) брома в 5 мл четыреххлористого углерода. Реакционную смесь кипятят 1 ч, охлаждают, отделяют осадок, промывают 20 мл горячего четыреххлористого углерода. Выход 0,6 г (98%) светло-коричневых кристаллов с $T_{\text{разл}} > 150^\circ\text{C}$ (без плавления). ИК спектр (микрослой): 3118, 3066, 1770, 1756, 1666, 1618, 1576, 1562 cm^{-1} . Найдено, %: С 31,01; Н 1,57; Вг 52,33; N 4,14. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 31,30; Н 1,64; Вг 52,07; N 4,56.

Реакция пербромидов VI с малоновой кислотой. К суспензии 0,45 г (0,7 ммоль) пербромидов VI в 5 мл диэтилового эфира при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0,1 г (1 ммоль) малоновой кислоты в 5 мл эфира. Смесь выдерживают 2 ч при комнатной температуре и перемешивании, фильтруют, фильтрат упаривают и остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 0,14 г (80%) бесцветных игольчатых кристаллов броммалоновой кислоты с $T_{\text{пл}} 105\text{--}106^\circ\text{C}$ (разл.). В лит. [19] $T_{\text{пл}} 113^\circ\text{C}$ (разл.). Идентичность с броммалоновой кислотой доказана плавлением смешанной пробы.

Бисбетаин 2,5-ди(Н-пиридинио)-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан-3,6-диоксида (VII). В 50 мл ацетонитрила при нагревании растворяют 1,2 г (5 ммоль) хлоранила, добавляют при интенсивном перемешивании 1,6 мл (20 ммоль) пиридина. Смесь нагревают с обратным холодильником 1 ч и к горячей реакционной смеси при перемешивании добавляют раствор 0,8 г (12 ммоль) малондинитрила и 0,8 мл (10 ммоль) пиридина в 5 мл ацетонитрила. Перемешивают при 40...50 $^\circ\text{C}$ 1 ч. Охлаждают и выдерживают 24 ч при 5 $^\circ\text{C}$. Отделяют осадок, промывают горячим бензолом, затем хлороформом. Получают 1,25 г (64%) серо-зеленых мелких кристаллов VII с $T_{\text{разл}} > 250^\circ\text{C}$ (без плавления). ИК спектр (микрослой): 3126, 3082, 3062, 2196, 1702, 1684, 1614 cm^{-1} . УФ спектр (ацетонитрил), λ_{max} (lg ϵ): 261 (4,31), 457 (4,42), 487 нм (4,46). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 8,27 (3,5-Н₂); 8,69 (4-Н) и 8,93 м. д. (2,6-Н₂).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finley K. Th.* // The Chemistry of the Quinonoid Compounds / Ed. S. Patai. — L.: John Wiley & Sons, 1974. — Vol. 1. — Pt. 2. — P. 877.
2. *Finley K. Th.* // The Chemistry of the Quinonoid Compounds / Ed. S. Patai, Z. Rappoport. — Chichester: John Wiley & Sons, 1988. — Vol. 2. — Pt. 1. — P. 719.
3. *Schönberg A., Ismail A. F. A.* // J. Chem. Soc. — 1940. — P. 1374.
4. *Baernstein H. D.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1945. — Vol. 67. — P. 1437.
5. *Van Allan J. A., Reynolds G. A.* // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28. — P. 1019.
6. *Van Allan J. A., Reynolds G. A.* // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28. — P. 1022.
7. *Reynolds G. A., Adel R. E., Van Allan J. A.* // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28. — P. 2683.
8. *Van Allan J. A., Reynolds G. A., Adel R. E.* // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28. — P. 3502.
9. *Weiss R., Salomon N. J., Miess G. E., Roth R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1986. — Vol. 25. — P. 917.
10. *Iwatsuki S., Kubo M., Iwase H.* // Chem. Lett. — 1993. — P. 517.
11. *Heйланд О. Я.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. — 1981. — №6. — С. 63.
12. *Vazquez C., Calabrese J. C., Dixon D. A., Miller J. S.* // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 65.
13. *Berger S., Rieker A.* // The Chemistry of the Quinonoid Compounds/ Ed. S. Patai. — L.: John Wiley & Sons, 1974. — Vol. 1. — Pt. 1. — P. 163.
14. *Pretsch E., Clerc Th., Seibl J., Simon W.* // Tables of Spectral Data for Structure Determinations of Organic Compounds, 2nd ed. — Berlin: Springer Verlag, 1989.
15. *Валтере С. П.* // Структура и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений. — Рига: Зинатне, 1977. — С. 142.
16. *Jain M. L., Soni R. P., Saxena J. P.* // Indian J. Chem. — 1980. — Vol. 19B. — P. 718.
17. *Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Mahler W., Benson R. E., Mochel W. E.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 3374.
18. *Koch A. S., Harbison W. G., Hubbard J. M., Kort M. de, Roe B. A.* // J. Org. Chem. — 1996. — Vol. 61. — P. 5959.
19. Словарь органических соединений/ Под ред. И. Хейльброна и Г. М. Бенбери. — М.: ИЛ, 1949. — Т. 1. — С. 309.