ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1998. — № 3. — С. 330—341

А. М. Сипягин, В. В. Колчанов, З. Г. Алиев,
Н. К. Караханова, А. Т. Лебедев

РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

15*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ ТЕТРАХЛОРЦИАНОПИРИДИНОВ И ПЕНТАХЛОРПИРИДИНА С ИЗОПРОПИЛТРИТИОКАРБОНАТОМ КАЛИЯ

Исследовано взаимодействие изомерных тетрахлорцианопиридинов и пентахлорпиридина с изопропилтритиокарбонатом калия. Обнаружено, что строение и состав продуктов реакций зависят как от исходных полихлорпиридинов, так и растворителя, в котором проводится процесс. Внутримолекулярные превращения изопропилтритиокарбонатных производных тетрахлор-2-цианопиридина в растворе ацетонитрила приводят к 1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридинам, в других случаях гетероциклизаций не обнаружено. При проведении реакций в этаноле (за исключением тетрахлор-3-цианопиридина) происходит тиоалкилирование пиридинового кольца.

В предыдущих сообщениях мы рассматривали синтез 1,3-дитиоло[4,5-*c*]-пиридинов на основе реакций 2-замещенных тетрахлорпиридинов с N,N-диалкилдитиокарбаматами [2—4] или этилксантогенатами [1] щелочных металлов. В продолжение исследований по разработке методов аннелирования серусодержащих гетероциклов к пиридиновому ядру мы изучили взаимодействие серии полихлорпиридинов: тетрахлор-2-цианопиридина (Iа), тетрахлор-4-цианопиридина (Iб), тетрахлор-3-цианопиридина (Iв) и пентахлорпиридина (Iг) с изопропилтритиокарбонатом калия (II).

Условия проведения реакций и методы их контроля были аналогичны представленным ранее [1]. При взаимодействии цианопиридина Iа с реагентом II в ацетоне было получено только соединение III — продукт дизамещения пиридинового ядра в положениях 3 и 4 двумя изопропилтритиокарбонатными фрагментами (схема 1). Попытки обнаружить в реакционной смеси монозамещенное производное IV не увенчались успехом. Хроматографический контроль реакции методом ТСХ свидетельствует, что дизамещенное производное III образуется сразу же после добавления тритиокарбоната II к избытку исходного Iа (без каких-либо промежуточных продуктов) и является основным компонентом реакционной смеси (вместе с пиридином Iа). Таким образом, введение одного изопропилтритиокарбонатного фрагмента в положении 4 пиридинового цикла существенно ускоряет замещение следующего атома хлора, находящегося в положении 3. В результате первая стадия замещения становится стадией, лимитирующей скорость всего процесса. При последующем нагревании раствора соединения III в ацетоне не было зафиксировано образования каких-либо новых циклических производных последнего.

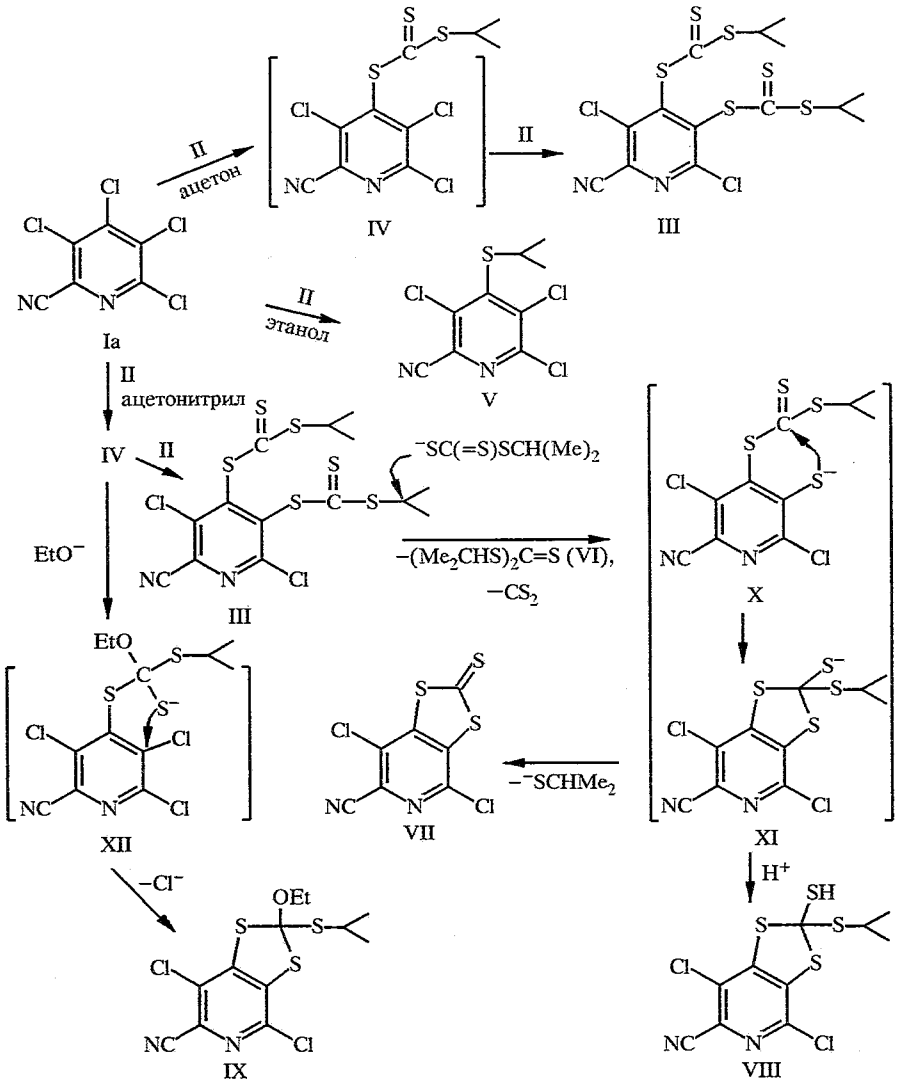
Для определения условий, обеспечивающих протекание гетероциклизаций изопропилтритиокарбонатных производных соединения Iа, было исследовано взаимодействие соединений Iа и II в других растворителях и установлено, что в этаноле образуется единственный продукт реакции — 4-изопропилтиопроизводное V, а в ацетонитриле — смесь четырех соединений, которые были разделены и выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии. Наиболее хроматографически подвижный компонент реакционной смеси — красноватая жидкость с неприятным запахом, представляющая собой S,S-диизопропилтритиокарбонат VI, [спектры ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.) ^{1}H: 1,41 (6H, д. д, Me); 4,05 (1H, м, CH) и

* Сообщение 14 см. [1].

^{13}C: 21,3, 21,5 (Me); 43,3, 43,7 (CH_2); 214,3 (C=S)], затем было получено желтое твердое соединение VII, идентичное ранее описанному нами 4,7-дихлор-6-циан-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин-2-тиону [1].

Помимо этого бициклического соединения реакционная смесь содержала два других замещенных по положению 2 в дитиоловом цикле 1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридина — производные VIII и IX. Вероятные механизмы образования соединений V—IX представлены на схеме 1. Если в этаноле происходит первоначальное замещение положения 4 пиридинового ядра в полихлорпиридине Ia изопропилтритиогруппой с образованием интермедиата IV и последующей потерей последним молекулы CS_2 в результате внутримолекулярного перераспределения связей [1], в ацетоне — дизамещение исходного Ia по положениям 3 и 4 пиридинового ядра двумя изопропилтритиокарбонатными фрагментами без последующих превращений соединения III, то в растворе ацетонитрила происходят дальнейшие гетероциклизации как моно-, так и дизамещенного производных IV и III. Согласно предлагаемому механизму, взаимодействие изопропилтритиокарбонат-аниона с одним из серусодержащих заместителей в положении 3 или 4 пиридинового ядра соединения III первоначально протекает через отрыв изопропильной группы с образованием S,S′-диизопропилтритиокарбоната (VI) и последующей потерей молекулы сероуглерода, в результате чего в реакционной среде появляются интермедиаты X. Внутримолекулярные

Схема 1



реакции последних могут приводить к гетероциклическому тиоляту XI, который превращается либо в тиол VIII (при подкислении), либо в тиокарбонильное производное VII (с отщеплением изопропилтиолят-аниона). Большой неожиданностью было для нас выделение из реакционной смеси (правда, с выходом 5...6%) соединения IX, содержащего в положении 2 1,3-дитиольного цикла этоксигруппу. Анализ исходного изопропилтритиокарбоната калия (II) методом ЯМР ^{1}H показал присутствие небольшого количества (около 5%) этилата калия, который остается при синтезе реагента. Можно предположить, что образование соединения IX из монозамещенного производного IV происходит в результате его взаимодействия с этилат-анионом через интермедиат XII с последующей гетероциклизацией последнего.

Если протоны двух изопропильных групп соединения III проявляются в спектрах ПМР в виде только двух брутто-сигналов (дублета при 1,43 (Me) и мультиплета CH при 4,08 м. д.), то в спектре ЯМР ^{13}C присутствуют пары сигналов атомов углерода обеих изопропилтритиокарбонатных групп в области 21,5; 44,1...44,3 и 213,8...215,3 м. д., относящиеся к метильной, метиновой и тиокарбонильной группам соответственно. Химические сдвиги пиридиновых атомов углерода имеют близкие значения к найденным ранее для аналогичных бисэтилксантогенатных производных [1], поэтому их отнесение не вызывает затруднений. Изопропилтиогруппа, непосредственно связанная с пиридиновым ядром (соединение V), дает в спектрах ЯМР по два сигнала: в ПМР дублет метильных протонов при 1,33 и квартет протонов CH при 3,88 м. д., а в ^{13}C — при 23,3 (Me) и 40,8 м. д. (CH). Локализация S-алкильного заместителя в положении 4 пиридинового ядра определена по существенному сдвигу в слабое поле сигналов атомов $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ исходного Ia, что характерно и для трифторметильного аналога соединения V [5]. С учетом химических сдвигов пиридиновых атомов углерода в тетрахлор-2-цианопиридине (Ia) [6] нами рассчитаны значения эффектов замещения атома хлора на изопропилтиогруппу в соединении V: $C_{(2)}$ +1,3; $C_{(3)}$ +5,5; $C_{(4)}$ +5,4; $C_{(5)}$ +6,4; $C_{(6)}$ +1,1 м. д. Производные 1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридина VIII и IX имеют довольно близкие значения химических сдвигов пиридиновых атомов углерода (последние легко могут быть отнесены с использованием данных работы [1]). В спектрах ЯМР ^{13}C этих соединений присутствуют сигналы четвертичных атомов углерода 1,3-дитиолового цикла при 84,2 (VIII) и 111,6 м. д. (IX), изопропилтиогрупп — в области 23,6...24,3 (Me), 39,3...41,0 м. д. (CH) и этоксигруппы (IX) — при 14,3 (Me), 63,6 м. д. (CH_2). В спектрах ПМР обоих дитиолопиридинов VIII и IX найдены протоны S-изопропильных заместителей, а в последнем случае и этоксигруппы.

Масс-спектральный анализ соединения IX показал, что его молекулярный ион M^+ неустойчив и распадается по ряду направлений. Одним из наиболее устойчивых является ион с m/z 262. Масс-спектрометрия высокого разрешения свидетельствует, что этот фрагмент образуется при отщеплении изопропилтио- и этильного радикалов из M^+ (вычислено 261,88290; найдено 261,88274). Для установления его структуры был получен спектр активации соударением (рис. 1). Его сравнение со спектром активации соударением молекулярного иона 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин-2-она [1] (рис. 2) показывает их полную идентичность, что соответствует идентичной структуре этих ионов. Таким образом, эксперимент подтверждает приписываемую соединению IX структуру.

Окончательно строение молекул соединения IX доказано методом РСА. Общий вид молекулы IX изображен на рис. 3, а длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Пятичленный дитиоловый фрагмент молекулы не плоский, а имеет перегиб по линии S...S в 26,8° в сторону заместителя OEt при атоме $C_{(15)}$. Плоскость группы EtO ортогональна плоскости трех атомов $S_{(3)}$, $C_{(15)}$ и $S_{(4)}$ и биссектрально ориентирована относительно нее — торсионный угол $C_{(16)}O_{(6)}C_{(15)}S_{(4)}$ равен 64,1°. Ориентация группы $SCH(Me)_2$ относительно дитиолового кольца характеризуется следующими торсионными углами: $C_{(18)}S_{(5)}C_{(15)}S_{(4)}$ −86,3°, $C_{(15)}S_{(5)}C_{(18)}C_{(20)}$ 187,7°.

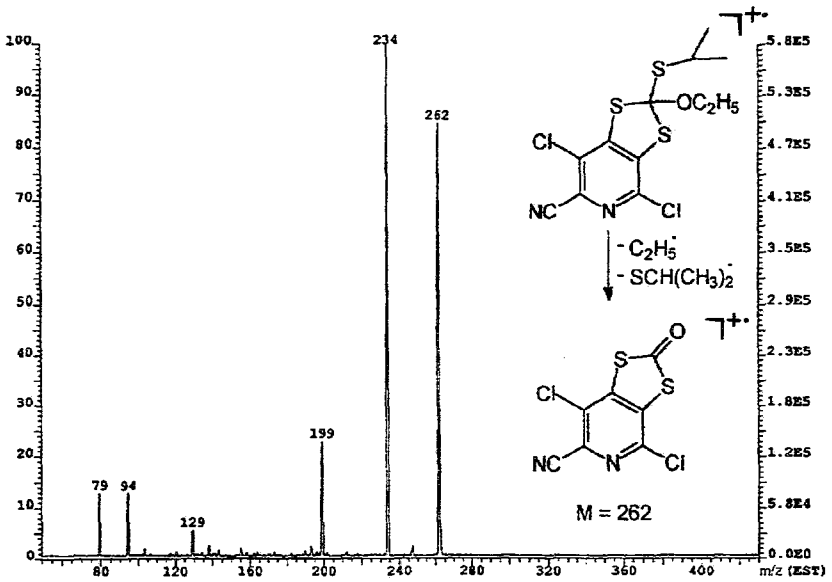


Рис. 1. Спектр активации соударением иона $[M-C_2H_5, -SCH(CH_3)_2]^+$ (m/z 262) соединения IX

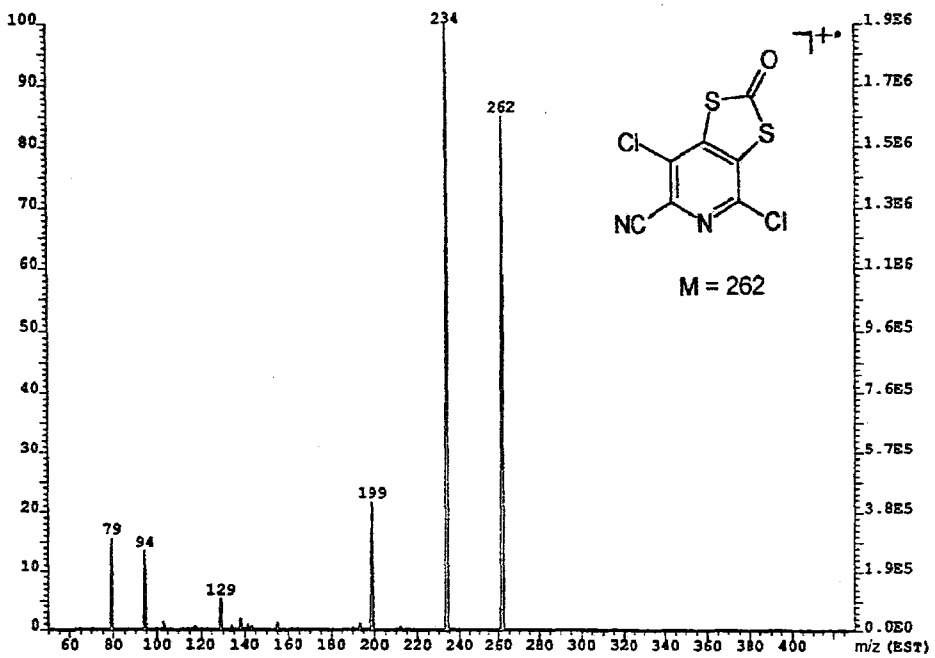


Рис. 2. Спектр активации соударением иона M^+ (m/z 262) 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин-2-она [1]

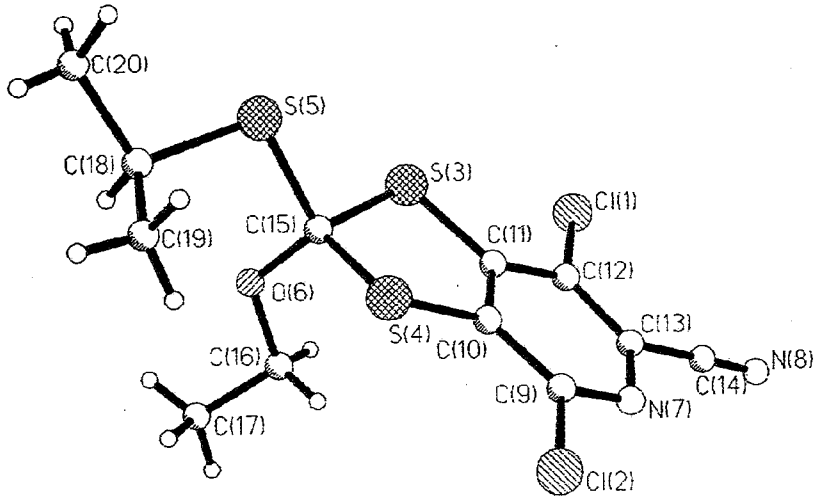
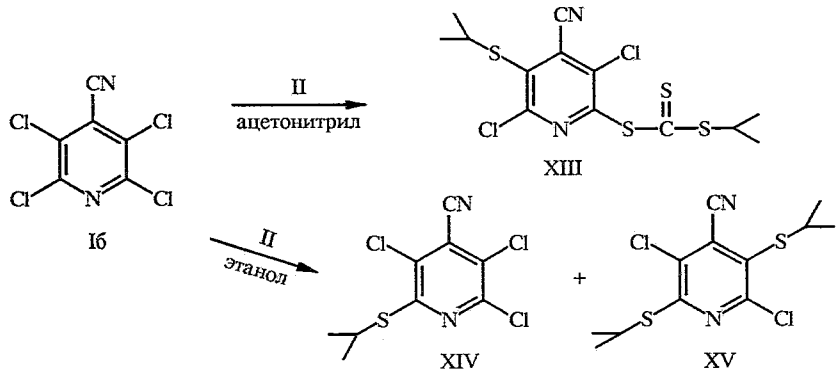


Рис. 3. Строение молекулы 4,7-дихлор-2-изопропилтио-6-циан-2-этокси-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридина (IX)

Как видно на примере взаимодействия соединения Ia и изопропилтритиокарбамата калия (II), реакция в ацетонитриле способствует гетероциклизации, тогда как в этаноле получены S-алкильные производные, что представляет интерес как метод тиоалкилирования полихлорпиридинов. Последующие эксперименты с полихлорпиридинами Iб—г проводили в растворах ацетонитрила, чтобы обеспечить максимальную вероятность протекания циклизаций, либо в этаноле — для отработки метода S-алкилирования. В случае тетрахлор-4-цианопиридина (Iб) в ацетонитриле сначала протекает дизамещение по положениям 2 и 5 пиридинового ядра изопропилтритиокарбаматными фрагментами с последующей потерей последним молекулы сероуглерода с образованием соединения XIII. В этаноле получено два соединения: 2-изопропилтио- и 2,5-бисизопропилтиопроизводные XIV и XV (схема 2), в спектрах ЯМР которых обнаружены, соответственно, одна и две изопропилтиогруппы, непосредственно связанные с пиридиновым ядром. Отнесение сигналов пиридиновых атомов углерода проведено с учетом обнаруженных нами констант дальнего спин-спинового взаимодействия между метиновыми протонами изопропилтиогрупп и контактирующими с ними атомами углерода в протонносвязанных спектрах ЯМР ^{13}C. Это взаимодействие проявляется в виде дублетов с $^{3}J_{C(2)-H} = 1{,}85$ Гц при 158,7 м. д. ($C_{(2)}$) (XIV) и $^{3}J_{C(2)-H} = 3{,}30$ Гц, $^{3}J_{C(5)-H} = 1{,}45$ Гц при 160,5 м. д. ($C_{(2)}$) и 127,2 м. д. ($C_{(5)}$) (XV).

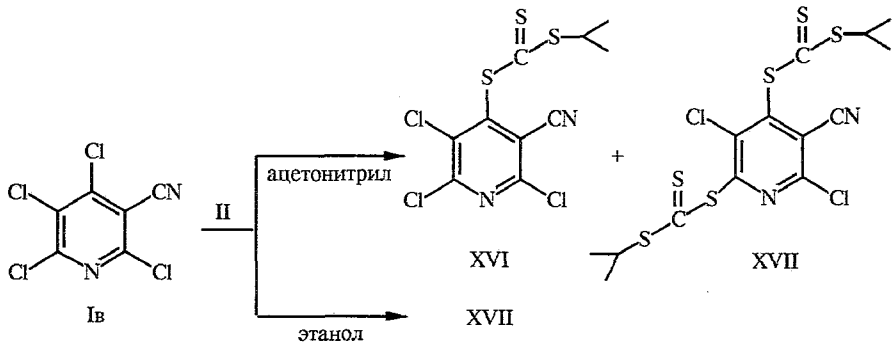
Схема 2



В результате рассчитаны значения эффектов замещения атома хлора в положении 2 на изопропилтиогруппу относительно химических сдвигов атомов углерода исходного соединения Iб: $C_{(2)}$ +11,5; $C_{(3)}$ −2,6; $C_{(4)}$ +0,3; $C_{(5)}$ −9,2; $C_{(6)}$ 0 м. д. При замещении второго атома хлора в положении 5 найдены следующие значения инкрементов: $C_{(2)}$ +1,8; $C_{(3)}$ −0,4; $C_{(4)}$ +3,2; $C_{(5)}$ +4,4; $C_{(6)}$ +7,0 м. д. С учетом приведенных данных удалось отнести сигналы пиридиновых атомов углерода в соединении XIII. В его спектре, хотя и присутствуют сигналы изопропилтио- и изопропилтритиокарбонатных групп, однако найдены существенные различия значений химических сдвигов гетероциклических атомов углерода по сравнению с этилтио- и этилксантогенатным аналогом [1] (особенно это касается сигнала $C_{(5)}$). Существенный сдвиг в слабое поле этого сигнала можно объяснить только присутствием изопропилтиогруппы в положении 5. Отметим, что соединение XIII не претерпевает последующих циклизаций при нагревании, т. е. в этом случае не обнаружено аналогий с N,N-диалкилдитиокарбаматными производными пиридина Iб [2].

При взаимодействии исходного соединеия Iв с реагентом II в ацетонитриле протекает 4-моно- и 4,6-дизамещение пиридинового ядра изопропилтритиокарбонатным заместителем с образованием соединений XVI и XVII, а в этаноле был выделен только продукт дизамещения XVII (схема 3). Как и следовало ожидать, изопропилтритиокарбонаты XVI и XVII не претерпевают последующих циклизаций при нагревании в растворителе.

Схема 3



В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C соединений XVI и XVII присутствуют сигналы одной и двух изопропилтритиокарбонатных групп соответственно (табл. 1), что в последнем случае видно по наличию двух сигналов тиокарбонильных атомов углерода. Отнесение сигналов пиридиновых атомов углерода проведено по аналогии с соответствующими S-этилксантогенатными производными Iв, спектры ЯМР которых описаны в предыдущем сообщении [1]. Эффекты замещения одного атома хлора в положении 4 на изопропилтритиокарбонатную группу в соединении XVI относительно химических сдвигов исходного Iв [4] составляют: $C_{(2)}$ +1,1; $C_{(3)}$ +5,1; $C_{(4)}$ −1,0; $C_{(5)}$ +6,4; $C_{(6)}$ +2,0 м. д. Замещение второго атома в положении 2 приводит к следующим эффектам: $C_{(2)}$ +0,4; $C_{(3)}$ +0,6; $C_{(4)}$ −0,9; $C_{(5)}$ +4,0; $C_{(6)}$ +4,6 м. д. Сравнительный анализ этих инкрементов и данных, полученных ранее [1], подтверждает вывод об аналогичном влиянии S-алкилдитиокарбонатного и алкилтритиокарбонатного заместителей в эквивалентных положениях полихлорпиридинов.

Реакцией пентахлорпиридина Iг с реагентом II в растворе ацетонитрила получен продукт замещения по положению 4 пиридинового кольца изопропилтритиокарбонатным фрагментом — соединение XVIII, а в этаноле — 4-изопропилтиопроизводное тетрахлорпиридина XIX (схема 4). Локализация серусодержащих заместителей в пиридиновом цикле соединений XVIII и XIX установлена по данным спектров ЯМР ^{13}C, в которых наблюдаются три сигнала атомов углерода, характерных для 4-замещенных тетрахлорпиридинов [2—4]. Сигнал тиокарбонильного атома углерода в

Таблица 1

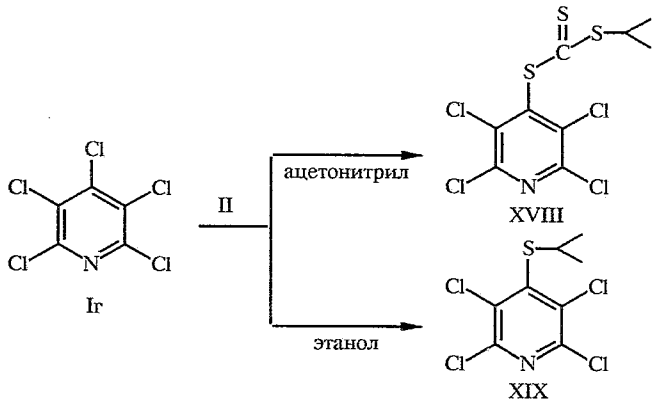
Спектральные характеристики соединений III, V, VIII, IX, XIII—XIX

Соединение	Спектры ЯМР ^{13}C, δ, м. д.						Спектры ЯМР ^{1}H, δ, м. д.
	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	$C_{(5)}$	$C_{(6)}$	остальные атомы С	
III	155,3	139,6	151,3	139,8	133,6	21,5, 21,6 (Me); 44,1, 44,3 (CH); 113,3 (CN); 213,8, 215,3 (C=S)	1,43 (6H, д, Me); 4,08 (1H, к, CH)
V	149,8	141,0	149,4	140,2	130,4	23,3 (Me); 40,8 (CH); 114,3 (CN)	1,33 (6H, д, J = 6,7 Гц, Me); 3,88 (1H, к, CH)
VIII	151,0	128,1	140,7	140,3	127,0	24,3 (Me); 41,0 (CH); 84,2 (четв. ат. С); 113,4 (CN)	1,41 (6H, д, J = 6,9 Гц, Me); 3,53 (1H, к, CH)
IX	149,6	127,4	139,9	139,1	126,3	14,3, 23,6 (Me); 39,3 (CH); 63,6 (CH_2); 111,6 (четв. ат. С); 113,5 (CN)	1,25 (3H, т, Me); 1,39 (6H, д, Me); 3,49 (1H, к, CH); 3,71 (2H, к, CH_2)
XIII	155,5	131,3	131,5	136,8	154,5	21,6 (Me); 43,8, 44,3 (CH); 111,8 (CN); 213,8 (C=S)	1,44 (6H, м, Me); 4,11 (1H, к, CH)
XIV	158,7	129,4	125,8	129,4	147,2	22,4 (Me); 36,9 (CH); 111,5 (CN)	1,44 (6H, д, Me); 3,95 (1H, к, Me)
XV	160,5	129,0	120,0	127,2	154,2	22,4, 23,1 (Me); 36,8, 40,9 (CH); 112,8 (CN)	1,34 (6H, д, J = 6,7 Гц, Me); 1,45 (6H, д, J = 6,8 Гц, Me); 3,61 (1H, к, CH); 3,99 (1H, к, CH)
XVI	150,0	116,8	147,1	135,6	153,0	21,6 (Me); 44,6 (CH); 211,7 (C=S)	1,43 (6H, д, Me); 4,12 (H, к, CH)
XVII	150,4	117,4	146,2	139,6	157,6	21,4 (Me); 43,7 (CH); 212,0, 213,3 (C=S)	1,42 (6H, д, Me); 4,10 (1H, к, CH)
XVIII	146,8	135,6	143,4	135,6	146,8	21,7 (Me); 44,0 (CH); 213,2 (C=S)	1,42 (6H, д, J = 6,9 Гц, Me); 4,09 (1H, к, CH)
XIX	146,3	134,7	148,6	134,7	146,3	23,3 (Me); 40,5 (CH)	1,31 (6H, д, J = 6,6 Гц, Me); 3,83 (1H, к, CH)

спектре производного XIX при 213,2 м. д. в присутствии сигналов изопропильной группы подтверждает наличие в молекулах этого соединения изопропилтритиокарбонатного фрагмента. Эффекты замещения атома хлора в положении 4 пиридинового ядра на одну изопропилтритиокарбонатную (в соединении XVIII) или изопропилтиогруппу (в соединении XIX): $C_{(2)}$, $C_{(6)}$ +0,6; $C_{(3)}$, $C_{(5)}$ +5,9; $C_{(4)}$ −0,7 м. д. и $C_{(2)}$, $C_{(6)}$ +0,1; $C_{(3)}$, $C_{(5)}$ +5,0; $C_{(4)}$ +3,9 м. д. соответственно относительно химических сдвигов исходного пентахлорпиридина Iг [6].

Эти значения инкрементов согласуются с данными, полученными для аналогичных производных Iа—в, и, следовательно, могут помочь установить структуру вновь синтезируемых аналогов.

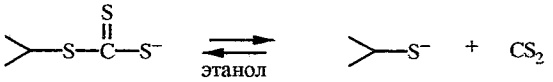
Схема 4



Анализ масс-спектров изопропилтритиокарбонатных производных XIII, XVI—XVIII показывает, что наиболее тяжелым и весьма интенсивным является фрагмент $[M-Cl]^+$. Его образование при наличии лабильных алкилтритиокарбонатных групп можно объяснить аналогичной описанной ранее [1] для родственных этилксантогенатов внутримолекулярной циклизацией, в которой атом серы тиокарбонильной группы атакует *орто*-положение пиридинового цикла с элиминированием атома хлора.

В ходе экспериментов обнаружено, что соединения Iа,б,г (за исключением тетрахлор-3-цианопиридина (Iв), атомы хлора которого в положениях 4 и 6 являются наиболее активными в ряду этих полихлорпиридинов в реакциях нуклеофильного замещения за счет согласованного влияния цианогруппы и пиридинового атома азота на перераспределение электронной плотности в пиридиновом ядре) реагируют с изопропилтритиокарбонатом калия в этаноле с образованием только алкилтиопроизводных. В других растворителях (ацетонитриле, ацетоне) заместителем является изопропилтритиокарбонатный фрагмент. Эксперимент свидетельствует о том, что в растворе этанола могут присутствовать два нуклеофильных агента — изопропилтритиокарбонат- и изопропилтиолят-анионы, причем последний, очевидно, является более сильным нуклеофилом. Образование изопропилтиолят-аниона можно представить как результат диссоциации изопропилтритиокарбонат-аниона в этаноле, причем равновесие этого процесса в значительной степени сдвинуто влево (схема 5). Наиболее реакционноспособный тетрахлор-3-цианопиридин (Iв) реагирует непосредственно с изопропилтритиокарбонатом; при этом введение одного заместителя не затрудняет вхождение второго (как было отмечено выше). Менее активные полихлорпиридины взаимодействуют только с изопропилтиолят-анионом, причем лимитирующей скорость процесса в целом, вероятно, является стадия образования этого аниона.

Схема 5



Таким образом, найден метод тиоалкилирования с использованием солей алкилтритиокарбоновых кислот, который позволяет региоселективно и с высокими выходами вводить, например, изопропилтиогруппы в молекулы полихлорпиридинов. Кроме того, при взаимодействии тетрахлор-2-цианопиридина (Iа) с изопропилтритиокарбонатом калия (II) обнаружено протекание гетероциклизаций, сходных с установленными для этилдитиокарбонатных (этилксантогенатных) производных.

Таблица 2

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град.) в молекуле соединения IX

Связь	d	Связь	d
$Cl_{(1)}$—$C_{(12)}$	1,723(4)	$Cl_{(2)}$—$C_{(9)}$	1,742(4)
$S_{(3)}$—$C_{(11)}$	1,730(4)	$S_{(3)}$—$C_{(15)}$	1,862(4)
$S_{(4)}$—$C_{(10)}$	1,739(4)	$S_{(4)}$—$C_{(15)}$	1,869(4)
$S_{(5)}$—$C_{(15)}$	1,812(4)	$S_{(5)}$—$C_{(18)}$	1,827(4)
$O_{(6)}$—$C_{(15)}$	1,372(4)	$O_{(6)}$—$C_{(16)}$	1,442(5)
$N_{(7)}$—$C_{(9)}$	1,306(5)	$N_{(7)}$—$C_{(13)}$	1,341(5)
$N_{(8)}$—$C_{(14)}$	1,125(6)	$C_{(9)}$—$C_{(10)}$	1,394(5)
$C_{(10)}$—$C_{(11)}$	1,394(5)	$C_{(11)}$—$C_{(12)}$	1,395(5)
$C_{(12)}$—$C_{(13)}$	1,381(6)	$C_{(13)}$—$C_{(14)}$	1,459(7)
$C_{(16)}$—$C_{(17)}$	1,457(7)	$C_{(18)}$—$C_{(19)}$	1,495(7)
$C_{(18)}$—$C_{(20)}$	1,520(7)		
Угол	ω	**Угол**	ω
$C_{(11)}$—$S_{(3)}$—$C_{(15)}$	96,4(2)	$C_{(10)}$—$S_{(4)}$—$C_{(15)}$	95,9(2)
$C_{(15)}$—$S_{(5)}$—$C_{(18)}$	102,8(2)	$C_{(15)}$—$O_{(6)}$—$C_{(16)}$	118,4(3)
$C_{(9)}$—$N_{(7)}$—$C_{(13)}$	116,6(3)	$N_{(7)}$—$C_{(9)}$—$C_{(10)}$	125,3(4)
$N_{(7)}$—$C_{(9)}$—$Cl_{(2)}$	116,5(3)	$C_{(10)}$—$C_{(9)}$—$Cl_{(2)}$	118,2(3)
$C_{(11)}$—$C_{(10)}$—$C_{(9)}$	117,6(4)	$C_{(11)}$—$C_{(10)}$—$S_{(4)}$	117,1(3)
$C_{(9)}$—$C_{(10)}$—$S_{(4)}$	125,3(3)	$C_{(10)}$—$C_{(11)}$—$C_{(12)}$	117,9(3)
$C_{(10)}$—$C_{(11)}$—$S_{(3)}$	117,6(3)	$C_{(12)}$—$C_{(11)}$—$S_{(3)}$	124,5(3)
$C_{(13)}$—$C_{(12)}$—$C_{(11)}$	118,9(4)	$C_{(13)}$—$C_{(12)}$—$Cl_{(1)}$	122,1(4)
$C_{(11)}$—$C_{(12)}$—$Cl_{(1)}$	119,0(3)	$N_{(7)}$—$C_{(13)}$—$C_{(12)}$	123,6(4)
$N_{(7)}$—$C_{(13)}$—$C_{(14)}$	115,1(4)	$C_{(12)}$—$C_{(13)}$—$C_{(14)}$	121,2(4)
$N_{(8)}$—$C_{(14)}$—$C_{(13)}$	178,7(6)	$O_{(6)}$—$C_{(15)}$—$S_{(5)}$	107,6(2)
$O_{(6)}$—$C_{(15)}$—$S_{(3)}$	113,9(3)	$S_{(5)}$—$C_{(15)}$—$S_{(3)}$	103,9(2)
$O_{(6)}$—$C_{(15)}$—$S_{(4)}$	112,9(3)	$S_{(5)}$—$C_{(15)}$—$S_{(4)}$	111,7(2)
$S_{(3)}$—$C_{(15)}$—$S_{(4)}$	106,4(2)	$O_{(6)}$—$C_{(16)}$—$C_{(17)}$	108,1(5)
$C_{(19)}$—$C_{(18)}$—$C_{(20)}$	112,6(6)	$C_{(19)}$—$C_{(18)}$—$S_{(5)}$	112,4(4)
$C_{(20)}$—$C_{(18)}$—$S_{(5)}$	104,9(4)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы в растворах $CDCl_3$ на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 50 МГц (^{13}C), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры электронного удара получены на приборе Varian MAT-44S (температура источника 170 °С), масс-спектры активации соударением — на приборе VG 70-250 SEQ (температура источника 250 °С). Использовалась система прямого ввода образца в ионный источник. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температуру образцов поддерживали на минимальном уровне для предотвращения термолиза. В камере соударений использовался аргон, давление которого подбирали таким образом, чтобы уменьшить сигнал изучаемого иона на 20%. Энергия столкновений 100 эВ. Хроматографический контроль за ходом реакций осуществляли на пластинках TCX Silufol UV-254 с использованием в качестве элюента различных смесей гексан—бензол.

Таблица 3

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($Å^2 \times 10^3$) в молекуле соединения IX

Атом	*x*	*y*	*z*	*U(eq)*
Cl(1)	3639(1)	1756(1)	8797(2)	65(1)
Cl(2)	6488(1)	-880(1)	6062(1)	65(1)
S(3)	2293(1)	304(1)	9889(1)	47(1)
S(4)	3736(1)	-977(1)	8673(1)	48(1)
S(5)	1384(1)	-959(1)	11473(1)	49(1)
O(6)	1066(2)	-743(1)	8616(3)	44(1)
N(7)	6204(3)	438(2)	6293(4)	49(1)
N(8)	6736(5)	2127(3)	5782(7)	102(2)
C(9)	5649(4)	-140(2)	6824(5)	41(1)
C(10)	4448(4)	-208(2)	7927(4)	36(1)
C(11)	3792(4)	388(2)	8534(4)	39(1)
C(12)	4388(4)	1010(2)	8010(5)	43(1)
C(13)	5571(4)	1008(2)	6893(5)	47(1)
C(14)	6220(5)	1644(3)	6278(6)	65(1)
C(15)	2026(4)	-619(2)	9529(4)	39(1)
C(16)	1328(5)	-507(3)	7009(5)	53(1)
C(17)	322(8)	-817(5)	6201(8)	83(2)
C(18)	548(5)	-1748(2)	11049(5)	52(1)
C(19)	1531(7)	-2256(3)	10192(9)	82(2)
C(20)	-168(9)	-2007(4)	12646(8)	85(2)
H(16A)	2195(46)	-623(22)	6556(47)	53(13)
H(16B)	1227(48)	-43(26)	7032(57)	72(17)
H(17A)	456(49)	-681(26)	5200(68)	82(17)
H(17B)	-518(70)	-837(31)	6791(77)	114(25)
H(17C)	535(68)	-1285(35)	6157(74)	116(28)
H(18)	-94(37)	-1665(17)	10425(41)	36(10)
H(19A)	1826(61)	-2090(31)	9063(76)	125(24)
H(19B)	1093(53)	-2630(30)	10053(61)	91(19)
H(19C)	2245(47)	-2369(23)	10812(56)	73(16)
H(20A)	-899(44)	-1705(22)	13197(50)	48(14)
H(20B)	525(63)	-2058(31)	13483(80)	135(24)
H(20C)	-524(51)	-2333(27)	12426(55)	66(17)

Кристаллы соединения IX принадлежат к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: $a = 9{,}989(2)$, $b = 19{,}598(4)$, $c = 8648(2)$ Å, $\beta = 79{,}34(3)°$, $V = 1663{,}6(6)$ Å^3, $M = 367{,}32$, $d = 1{,}447$ г/см^3, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки и экспериментальный набор отражений получены в автоматическом 4-кружном дифрактометре фирмы KUMA Diffraction на монохроматизированном CuKα-излучении. Измерено 2312 независимых отражений. Поправки на поглощение не вводились. Структура определена прямым статистическим методом. Атомы водорода определены геометрически. Уточнение методом наименьших квадратов проведено в полноматричном анизотропном (для атомов водорода изотропном) приближении до $R = 0{,}0326$ по 1180 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Все расчеты проведены по программам SHELX 86 [7] и SHELXL 93 [8]. Координаты атомов приведены в табл. 3.

Взаимодействие тетрахлор-2-цианопиридина (Ia) с изопропилтритиокарбонатом калия (II). А. Смесь 1,21 г (5 ммоль) тетрахлор-2-цианопиридина (Ia) и 1,056 г (6 ммоль) изопропилтритиокарбоната калия II в 100 мл этанола перемешивают 5...6 ч при комнатной температуре. Осадок отделяют фильтрованием, растворитель упаривают в вакууме, остаток промывают водой и экстрагируют хлороформом. Органический слой осушают над Na_2SO_4. Растворитель удаляют,

остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан—бензол, 2 : 1). Выделяют 1,2 г соединения V.

Б. Смесь 1,21 г (5 ммоль) соединения Ia и 1,056 г (6 ммоль) реагента II в 100 мл ацетона перемешивают 5...6 ч при комнатной температуре. Далее обработка реакционной смеси проводится аналогично опыту А. Выделяют 0,3 г исходного Ia и 0,35 г соединения III аналогично предыдущему эксперименту.

В. Смесь 1,21 г (5 ммоль) Ia и 1,9 г (10 ммоль) реагента II в 120 мл ацетонитрила перемешивают 5 ч при комнатной температуре. Упаривают растворитель, промывают остаток разбавленным раствором соляной кислоты. Далее обработку реакционной смеси проводят аналогично опыту А. Выделяют 0,2 г соединения III; 0,4 г соединения VIII; 0,12 г — VII и 0,1 г соединения IX.

4-Изопропилтио-2,3,5-трихлор-6-цианопиридин (V, $C_9H_7Cl_3N_2S$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 119,5...121 °С (из гексана), выход 85%. Найдено, %: С 38,6; Н 2,7; N 9,7. Вычислено, %: С 38,4; Н 2,5; N 10,0. Масс-спектр, m/z (I, %): 280 (M^+, 2); 265 ($[M-CH_3]^+$, 0,3); 238 ($[M-C_3H_6]^+$, 6); 202 ($[M-C_3H_6—HCl]^+$, 2).

(2,5-Дихлор-6-цианопиридин)-3,4-бис[изопропилтритиокарбонат] (III, $C_{14}H_{14}Cl_2N_2S_6$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 52...54 °С, выход 25%. Найдено, %: С 35,7; Н 2,9; N 5,7. Вычислено, %: 35,5; Н 3,0; N 5,9. Масс-спектр, m/z (I, %): 353 ($[M-CS_2C_3H_7]^+$, 0,3); 278 ($[353-C_3H_7]^+$, 4); 234 ($[278—CS]^+$, 4); 199 ($[234-Cl]^+$, 0,3).

4,7-Дихлор-6-циано-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин-2-тион (VII, $C_7Cl_2N_2S_3$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 158...160 °С (по данным [1], 158...160 °С). Найдено, %: С 30,3; N 9,9. Вычислено, %: С 30,2; N 10,1. Масс-спектр, m/z (I, %): 278 (M^+, 100); 234 ($[M-CS]^+$, 91); 202 ($[M-CS_2]^+$, 2).

4,7-Дихлор-2-изопропилтио-2-меркапто-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин (VIII, $C_{10}H_8Cl_2N_2S_4$). Белые кристаллы, $T_{пл}$ 53...54 °С, выход 22%. Найдено, %: С 34,0; Н 2,4; N 7,7. Вычислено, %: С 33,8; Н 2,3; N 7,9. Масс-спектр, m/z (I, %): 321 ($[M-SH]^+$, 3); 279 ($[M-SH-C_3H_7]^+$, 18); 234 ($[279-HCS]^+$, 2), 199 ($[234-Cl]^+$, 2).

4,7-Дихлор-2-изопропилтио-6-циано-2-этокси-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин (IX, $C_{12}H_{12}Cl_2N_2OS_3$). Белые кристаллы, $T_{пл}$ 93...95 °С (из ацетонитрила), выход 5%. Найдено, %: С 39,3; Н 3,3; N 7,5. Вычислено, %: С 39,2; Н 3,3; N 7,6. Масс-спектр, m/z (I, %): 291 ($[M-C_3H_7]^+$, 28); 263 ($[291-C_2H_4]^+$, 78); 234 ($[291-CO-C_2H_5]^+$, 3); 199 ($[234-Cl]^+$.

Взаимодействие тетрахлор-4-цианопиридина (Iб) с изопропилтритиокарбонатом калия (II). А. Смесь 0,95 г (3,93 ммоль) соединения Iб и 1,49 г (7,85 ммоль) реагента II в 100 мл этанола перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Обработку реакционной смеси проводят аналогично предыдущим экспериментам. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан—бензол, 3 : 1). Получают 0,165 г соединения XIV и 0,505 г соединения XV.

Б. Смесь 0,95 г (3,93 ммоль) соединения Iб и 1,49 г (7,85 ммоль) реагента II в 200 мл ацетонитрила перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Обработку проводят аналогично предыдущим опытам. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан—бензол, 3 : 1). Получают 0,7 г исходного пиридина Iб и 0,33 г соединения XIII.

(3-Изопропилтио-2,5-дихлор-4-цианопирид-6-ил)изопропилтритиокарбонат (XIII, $C_{13}H_{14}Cl_2N_2S_4$). Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 103,5...105 °С, выход 80%. Найдено, %: С 39,5; Н 3,4; N 6,9. Вычислено, %: С 39,3; Н 3,6; N 7,1. Масс-спектр, m/z (I, %): 361 ($[M-Cl]^+$, 0,4), 319 ($[M-Cl-C_3H_6]^+$, 0,2); 277 ($[M-CS_2C_3H_7]^+$, 1); 240 (4), 238 (7), 236 ($[M-CS_2C_3H_6-C_3H_6]^+$, 5).

2-Изопропилтио-3,5,6-трихлор-4-цианопиридин (XIV, $C_9H_7Cl_3N_2S$). Белые кристаллы, $T_{пл}$ 72...73 °С (метанол), выход 15%. Найдено, %: С 38,7; Н 2,7; N 9,7. Вычислено, %: С 38,4; Н 2,5; N 10,0. Масс-спектр, m/z (I, %): 280 (M^+, 21); 247 ($[M-SH]^+$, 22); 238 ($[M-C_3H_6]^+$, 98); 203 ($[M-C_3H_6-Cl]^+$, 42).

2,5-Бисизопропилтио-3,6-дихлор-4-цианопиридин (XV, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2S_2$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 63...65 °С (из метанола), выход 40%. Найдено, %: С 44,8; Н 4,6; N 9,0. Вычислено, %: С 44,9; Н 4,4; N 8,8. Масс-спектр, m/z (I, %): 320 (M^+, 2); 278 ($[M-C_3H_6]^+$, 3); 245 ($[M-SC_3H_7]^+$, 5); 236 ($[M-2C_3H_6]^+$, 17); 200 ($[236-HCl]^+$, 3).

Взаимодействие тетрахлор-3-цианопиридина (Iв) с изопропилтритиокарбонатом калия (II). А. Смесь 0,95 г (3,93 ммоль) соединения Iв и 1,49 г (7,85 ммоль) реагента II в 150 мл этанола перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Обработку проводят аналогично предыдущим опытам. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан—бензол, 3 : 1). Выделяют 1,12 г соединения XVII.

Б. Смесь 0,95 г (3,93 ммоль) пиридина Iв и 1,49 г (7,85 ммоль) реагента II в 100 мл ацетонитрила перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Обработку реакционной смеси проводят аналогично предыдущим опытам. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан—бензол 4 : 1). Получают 0,6 г соединения XVI и 0,55 г соединения XVII.

(2,3,6-Трихлор-5-цианопирид-4-ил)изопропилтритиокарбонат (XVI, $C_{10}H_7Cl_3N_2S_3$). Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 75...76,5 °С (из гексана). Выход 43%. Найдено, %: С 33,8; Н 1,9; N 7,7. Вычислено, %: С 33,6; Н 2,0; N 7,8. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 321 ($[M-Cl]^+$, 2); 279 ($[M-Cl-C_3H_6]^+$, 1,3); 238 ($[M-CS_2C_3H_6]^+$, 2); 202 ($[238-HCl]^+$, 2).

(2,5-Дихлор-3-цианопиридин)-4,6-бис[изопропилтритиокарбонат] (XVII, $C_{14}H_{14}Cl_2N_2S_6$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 60,5...62 °С (из гексана), выход 60% (А), 30% (Б). Найдено, %: С 35,7; Н 2,9; N 5,6. Вычислено, %: С 35,5; Н 3,0; N 5,9. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 437 ($[M-Cl]^+$, 0,2); 319 ($[M-Cl-CS_2C_3H_6]^+$, 0,1); 276 ($[319-C_3H_7]^+$, 0,6); 236 ($[M-CS_2C_3H_6]^+$, 3).

Взаимодействие пентахлорпиридина (Iг) с изопропилтритиокарбонатом калия (II). А. Смесь 0,83 г (3,3 ммоль) соединения Iг и 1 г (5,3 ммоль) реагента II в 50 мл этанола перемешивают 6 ч при комнатной температуре. Обработку реакционной смеси проводят по аналогии с предыдущими опытами. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь гексан—бензол, 10 : 1). Получают 0,8 г соединения XIX.

Б. Смесь 0,83 г (3,3 ммоль) соединения Iг и 1 г (5,3 ммоль) реагента II в 80 мл ацетонитрила перемешивают при комнатной температуре 6 ч. Обработку проводят аналогично методу А. Получают 0,53 г соединения XVIII, а также выделяют 0,43 г исходного пиридина Iг.

4-Изопропилтио-2,3,5,6-тетрахлорпиридин (XVIII, $C_8H_7Cl_4NS$). Желтоватые кристаллы, $T_{пл}$ 34...35 °С (из гексана), выход 83%. Найдено, %: С 30,3; Н 2,5; N 4,9. Вычислено, %: С 33,0; Н 2,4; N 4,8. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 289 (M^+, 1); 247 ($[M-C_3H_6]^+$, 4); 211 ($[247-HCl]^+$, 2).

(2,3,5,6-Тетрахлорпирид-4-ил)изопропилтритиокарбонат (XIX, $C_9H_7Cl_4NS_3$). Желтоватые кристаллы, $T_{пл}$ 59,5...61 °С (из гексана), выход 87%. Найдено, %: С 29,7; Н 2,0; N 3,6. Вычислено, %: С 29,4; Н 1,9; N 3,8. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 330 ($[M-Cl]^+$, 1); 288 ($[M-Cl-C_3H_6]^+$, 3); 247 ($[M-CS_2C_3H_6]^+$, 1,4); 211 ($247-HCl]^+$, 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сипягин А. М., Колчанов В. В., Лебедев А. Т., Караханова Н. К.* // ХГС. — 1997. —№ 11. — С. 1510.
2. *Сипягин А. М., Алиев З. Г.* // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1207.
3. *Сипягин А. М., Пальцун С. В., Пиюк А. В., Свешников Н. Н., Козловский В. И., Алиев З. Г.* // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1872.
4. *Сипягин А. М., Алиев З. Г* // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1278.
5. *Свешников Н. Н., Сипягин А. М., Доброхотова О. В.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 10. — С. 1973.
6. *Iddon B., Mack A. G., Suschitzky H., Taylor J. A., Wakefield B. J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1980. — N 11. — P. 1370.
7. *Sheldrick G. M.* // SHELX 86. Programm for crystal structure determination. — University of Cambridge, UK, 1986.
8. *Sheldrick G. M.* // J. Appl. Cryst. — 1993. — Vol. 26. — P. 593.

Институт химической физики
в Черноголовке РАН, Черноголовка 142432,
Россия
e-mail: sip@icp.ae.ru
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 04.06.97