

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

РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

14*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ ТЕТРАХЛОРЦИАНОПИРИДИНОВ И ПЕНТАХЛОРПИРИДИНА С ЭТИЛКСАНТОГЕНАТОМ КАЛИЯ

Изучены реакции изомерных тетрахлорцианопиридинов с этилксантогенатом калия. Найдено, что тетрахлор-2-цианопиридин последовательно превращается в 4-моно-, затем 3,4-бисэтилксантогенатные производные. Последнее в присутствии этилксантогената калия претерпевает внутримолекулярные циклизации с образованием производных 1,3-дитиоло [4,5-с] пиридина. В случае других исходных полихлорпиридинов вместо гетероциклизаций обнаружены процессы замещения атомов хлора этилксантогенатным фрагментом, которые иногда могут сопровождаться потерей молекул COS.

Ранее нами был описан синтез 1,3-дитиоло [4,5-с] пиридинов и бис-1,3-дитиоло [4,5-*b*: 4',5'-*e*] пиридинов исходя из 2- и 4-моно- и -дизамещенных тетрахлорпиридинов и N,N-диалкилдитиокарбаматов щелочных металлов [2] и показано, что положение акцепторного заместителя (более акцепторного, чем атом хлора) в молекуле исходного тетрахлорпиридина определяет место аннелирования 1,3-дитиолового цикла к пиридиновому ядру [3, 4], в то время как состав амидной части дитиокарбамата не оказывает существенного влияния на процесс гетероциклизации и структуру конечного соединения [2].

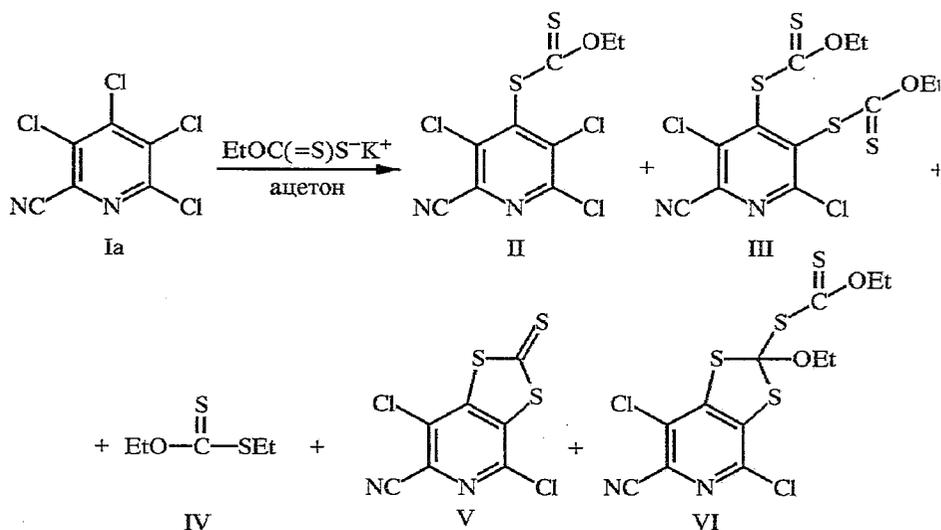
В связи с разработкой методов аннелирования серусодержащих гетероциклов к пиридиновому ядру при помощи внутримолекулярных нуклеофильных реакций представляет интерес расширение круга производных дитиокарбоновых кислот в реакциях с полихлорпиридинами. С этой целью в настоящей работе изучено взаимодействие серии полихлорпиридинов (изомерных тетрахлорцианопиридинов: тетрахлор-2-цианопиридина (Ia), тетрахлор-4-цианопиридина (Iб), тетрахлор-3-цианопиридина (Iв) и пентахлорпиридина (Iг) с этилксантогенатом калия).

Условия проведения процессов были такими же, что и в случае реакций полихлорпиридинов с N,N-диалкилдитиокарбаматами, и подробно описаны [2—4]. При этом в большинстве случаев найденные результаты существенно отличаются от ранее полученных. Так, при взаимодействии тетрахлор-2-цианопиридина (Ia) с этилксантогенатом калия не образуется и следовых количеств 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дитиоло [4,5-с] пиридин-2-она. Вместо этого при смешении эквивалентных количеств этих реагентов в реакционной смеси было зафиксировано образование двух новых соединений II и III, которые выделены методом колоночной хроматографии с выходами 36 и 17% соответственно. Кроме того, было получено примерно 20% не вступившего в реакцию исходного Ia. Хроматографический контроль реакции методом ТСХ свидетельствует, что образование 3,4-дизамещенного производного III начинается сразу же после появления в реакционной смеси 4-монозамещенного соединения II даже в присутствии цианопиридина Ia.

* Сообщение 13 см. [1].

Полученные данные показывают, что первоначальное введение этилксантогенатного фрагмента облегчает замещение атома хлора, связанного с положением 3 пиридинового цикла, на второй серусодержащий заместитель. Однако наиболее интересные результаты получены при исследовании взаимодействия соединения Ia с избытком этилксантогената калия, например полторакратным. Так, через несколько часов после их смешения хроматографический анализ реакционной смеси показывает присутствие помимо соединений II и III трех новых веществ, которые были выделены и охарактеризованы. Оказалось, что наиболее хроматографически подвижный компонент смеси — это желтоватая жидкость с неприятным запахом, которая представляет собой O,S-диэтилдитиокарбонат (IV). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1,33 (3H, т, Me); 1,41 (3H, т, Me); 3,11 (2H, к, $J = 7,4$ Гц, CH_2); 4,64 (2H, к, $J = 7,1$ Гц, CH_2) полностью соответствует представленному ранее [5] спектру ЯМР ^{13}C : 13,4; 13,7 (Me); 30,0 (CH_2S); 69,6 (CH_2O); 207,7 (C=S). Следующий компонент — желтое твердое соединение 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дителиоло[4,5-с]пиридин-2-тион (V), а последний — также твердое вещество, фактически изомер соединения III, 4,7-дихлор-6-циано-2-этоксидитиокарбонил-1,3-дителиоло[4,5-с]пиридин (VI). Весь спектр соединений, полученных в результате взаимодействия полихлорпиридина Ia с избытком этилксантогената калия, представлен на схеме 1.

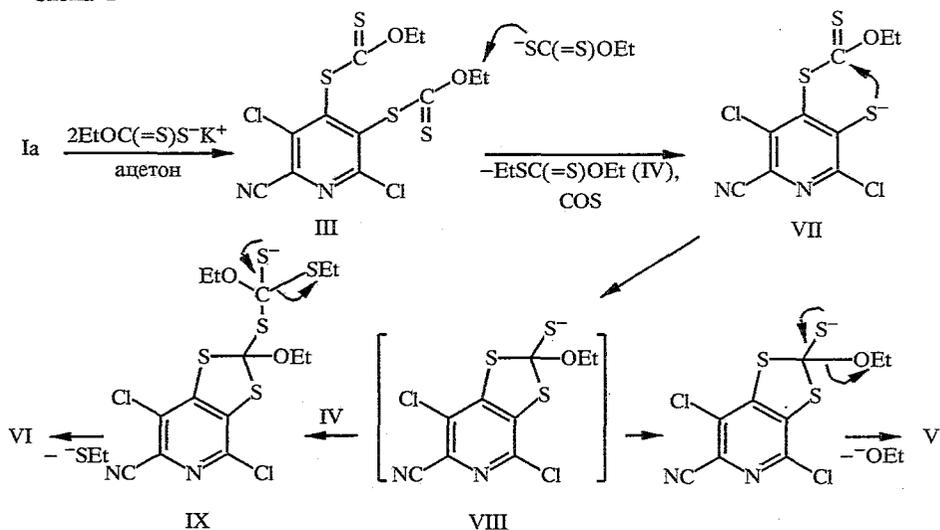
Схема 1



При хроматографическом (ТСХ) изучении превращений этилксантогенатов полихлорпиридинов II и III под действием этилксантогената калия в растворе ацетона показано, что ключевым является соединение III, поскольку только оно непосредственно превращается в производные 1,3-дителиоло[4,5-с]пиридина V и VI, в то время как соединение II претерпевает подобные превращения только через промежуточное образование 3,4-дизамещенного соединения III. Следует также подчеркнуть, что максимальные выходы 1,3-дителиоло[4,5-с]пиридинов V и VI соответственно 54 и 32% отмечены именно при взаимодействии этилксантогената калия с соединением III.

На основе полученных результатов, а также данных по реакционной способности ароматических производных алкилксантогенатов [5] вероятный механизм образования соединений V и VI можно представить следующим образом (схема 2).

Схема 2



Согласно предлагаемому механизму, в результате взаимодействия ксантогенат-аниона с одним из этоксидитиокарбонильных заместителей в положении 3 или 4 пиридинового ядра соединения III, протекающему с отрывом этильной группы и потерей молекулы COS, происходит превращение в производное VII, которое претерпевает последующую внутримолекулярную циклизацию с образованием интермедиата VIII. Последний далее может реагировать с присутствующим в реакционной смеси диэтилдитиокарбонатом IV, давая через производное IX конечное соединение VI (с отрывом этилтиолята [6]), либо превращаться в соответствующий 1,3-дителио[4,5-с]пиридин-2-тион (V) с потерей алколят-аниона.

Строение синтезированных соединений II—VI доказано физико-химическими методами, включая ЯМР ^1H , ^{13}C (таблица) и масс-спектрометрию. Отнесение химических сдвигов ЯМР ^{13}C проведено на основании данных работ [7—9]. Так, S-этилксантогенатный заместитель характеризуется наличием резонансного поглощения этильной группы при 13,4 (Me) и 71,5...71,7 м. д. (CH_2), а также тиокарбонильного атома углерода в области 202,1...204,7 м. д. Введение этого заместителя в положение 4 пиридинового ядра, аналогично N,N-диалкилдитиокарбаматному [3], приводит к значительному сдвигу в слабое поле (более 5 м. д.) сигналов атомов C(3) и C(5) (по сравнению с исходным полихлорпиридином Ia), в то время как положения остальных пиков пиридиновых углеродов меняются в пределах 1 м. д. (таблица). Рассчитанные эффекты замещения атома хлора в полихлорпиридине Ia на этилксантогенатную группу составляют для пиридиновых атомов углерода соединения II: C(2) -0,6; C(3) +5,3; C(4) -0,9; C(5) +5,8; C(6) -0,8 м. д. При их использовании рассчитан спектр ЯМР ^{13}C для соединения III: C(2) 115,2; C(3) 139,3; C(4) 148,4; C(5) 139,0; C(6) 130,1 м. д., причем получено хорошее соответствие этих значений с экспериментальными для атомов C(2)...C(5). Окончательное подтверждение 3,4-расположения этилксантогенатных заместителей в молекуле соединения III найдено при помощи тандемной масс-спектрометрии с активацией соударением. Получены спектры ионов m/z 234, которые являются фрагментами $[\text{M}-(\text{CSOEt})_2]^+$ и $[\text{M}-\text{CS}]^{2+}$ соединений III и V соответственно. Как видно на рис. 1 и 2, спектры этих ионов полностью идентичны, что доказывает идентичность их структур. При этом образование фрагмента с m/z 234 при распаде M^+ соединения III возможно только при орто-расположении серусодержащих заместителей.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения V наблюдается существенный (на 5 м. д.) сдвиг в слабое поле сигналов пиридиновых атомов углерода, соседних с местом локализации 1,3-дитиолтионового цикла, по сравнению с аналогичными сигналами в 1,3-дитиолоновом производном [2]. В более слабом поле проявляется и пик тиокарбонильного атома углерода — при 203,6 м. д. Спектр соединения VI характеризуется сигналами двух различных этоксигрупп, только одна из которых принадлежит этилксантогенатному фрагменту [13,7 (Me) и 70,7 м. д. (CH₂)], дополнительным подтверждением присутствия которого является пик тиокарбонильного атома углерода при 204,6 м. д. В пользу наличия 1,3-дитиолового цикла, аннелированного к пиридиновому ядру, свидетельствуют как пик четвертичного атома углерода при 110,3 м. д., так и сходные значения химических сдвигов пиридиновых атомов углерода V и VI.

В отличие от реакций тетрахлор-4-цианопиридина (Iб) с N,N-диметилдитиокарбаматом натрия, приводящих последовательно к аннелированию к пиридиновому ядру сначала одного, а затем и второго 1,3-дитиолового цикла, в аналогичных процессах с этилксантогенатом калия не зафиксированы гетероциклизации. Вместо этого протекают процессы, связанные с потерей одной или двух молекул COS S-этилксантогенатными заместителями. Так, установлено, что соединение Iб при взаимодействии с двухкратным избытком этилксантогената калия в ацетоне при комнатной

Спектральные характеристики соединений II, III, V, VI, X—XV

Соединение	Спектры ЯМР ^{13}C , δ , м. д.						Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д.
	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	остальные атомы C	
II	149,4	140,8	143,1	139,6	130,1	13,4 (Me); 71,6 (CH ₂); 113,1 (CN); 202,1 (C=S)	1,39 (3H, т, Me); 4,66 (2H, к, CH ₂)
III	155,1	139,3	149,7	138,3	133,0	13,4 (Me), 71,5, 71,6 (CH ₂); 113,5 (CN); 203,3; 204,7 (C=S)	1,36 (3H, м, Me); 4,60 (2H, м, CH ₂)
V	151,8	129,3	141,2	139,9	126,0	112,8 (CN); 203,6 (C=S)	
VI	148,8	127,7	140,0	138,0	126,3	13,7, 14,2 (Me); 64,9, 70,7 (CH ₂); 110,3 (четв. ат. C); 113,4 (CN); 204,6 (C=S)	1,31 (3H, т, Me); 1,46 (3H, т, Me); 3,80 (2H, к, CH ₂); 4,72 (2H, к, CH ₂)
X	163,1	128,5	129,5	122,5	153,6	13,4, 13,5 (Me); 25,9, 71,5 (CH ₂); 112,0 (CN); 205,8 (C=S)	1,41 (6H, м, 2Me); 3,22 (2H, к, CH ₂ —S); 4,65 (2H, к, CH ₂ —O)
XI	160,3	128,6	129,2	127,3	153,8	13,6, 14,7 (Me); 25,6, 30,1 (CH ₂); 112,8 (CN)	1,30 (3H, т, Me); 1,40 (3H, т, Me); 3,04 (2H, к, CH ₂); 3,20 (2H, к, CH ₂)
XII	149,7	116,0	146,6	134,5	152,7	13,4 (Me); 71,9 (CH ₂); 112,1 (CN); 201,3 (C=S)	1,38 (3H, т, Me); 4,66 (2H, к, CH ₂)
XIII	150,2	117,1	145,9	138,8	156,5	13,5 (Me); 71,3, 72,0 (CH ₂); 201,9, 204,0 (C=S)	1,40 (3H, м, Me); 4,67 (2H, м, CH ₂)
XIV	150,1	138,0	143,5	138,0	150,1	13,5 (Me); 70,9 (CH ₂); 206,5 (C=S)	1,34 (3H, т, Me); 4,62 (2H, к, CH ₂)
XV	146,0	133,9	148,6	133,9	146,0	14,8 (Me); 29,7 (CH ₂)	1,23 (3H, т, Me); 3,09 (2H, к, CH ₂)

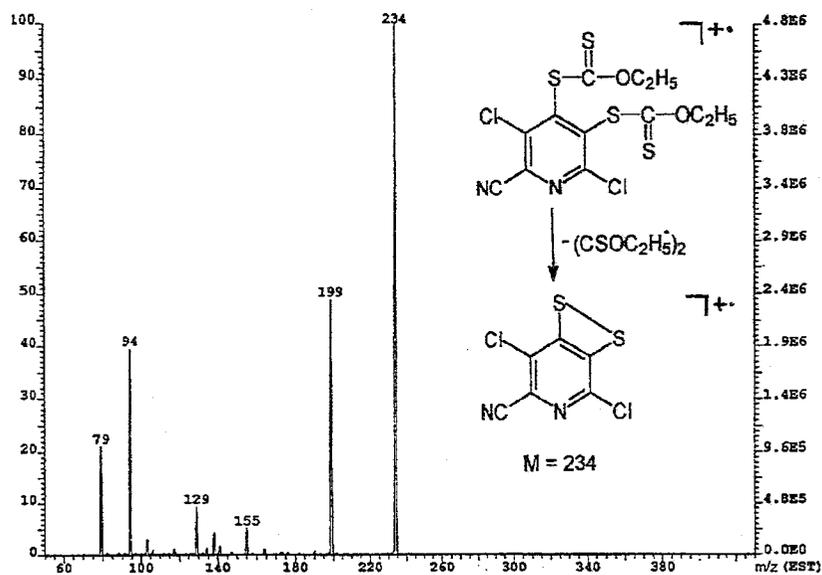


Рис. 1. Спектр активации соударением иона $[M-(CSOC_2H_5)_2]^+$ (m/z 234) соединения III

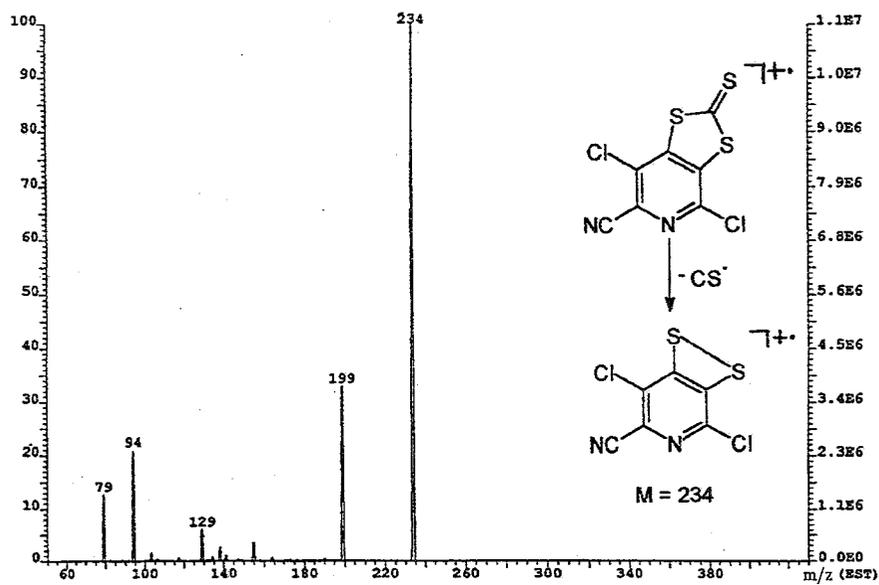
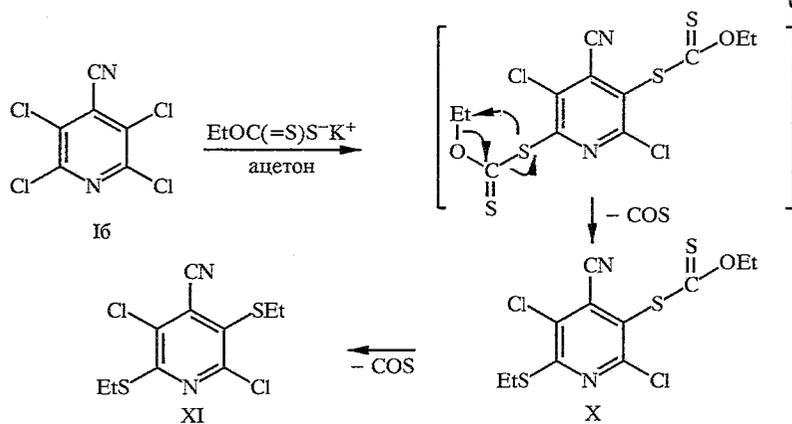


Рис. 2. Спектр активации соударением иона $[M-CS]^+$ (m/z 234) соединения V

температуре превращается в дизамещенное производное X с экструзией одной молекулы COS из положения 2 пиридинового ядра, а при более высокой температуре (кипячение в ацетоне) выделяются сразу две молекулы COS с образованием соединения XI (механизм представлен на схеме 3 по аналогии с данными работы [4]).

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединения X присутствуют сигналы двух различных этильных групп, причем одна, согласно величинам химического сдвига, относится к этилксантогенатному (с учетом синглета тиокарбонильного атома углерода при 205,8 м. д.), а другая — с пиками при 1,41 и 3,22 м. д. (^1H), 13,5 и 25,9 м. д. (^{13}C) — к тиоэтильному заместителю. Отнесение сигналов пиридиновых атомов углерода проведено с учетом химических сдвигов в 2-изопропилтио-3,5,6-трихлор-4-цианопиридине (в протонносвязанном спектре последнего найдена константа дальнего спин-спинового взаимодействия метинового протона изопропильной группы

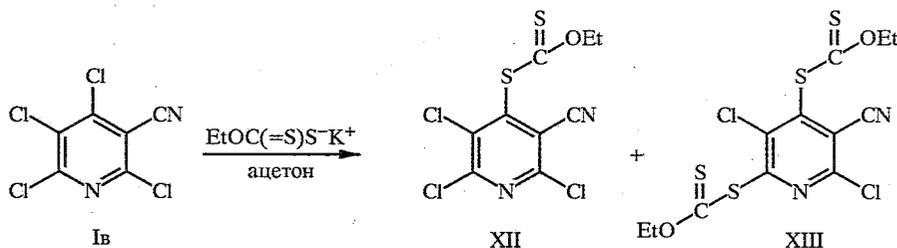
Схема 3



и $\text{C}(2)$ (1,85 Гц), что позволило расположить резонансы пиридинового ядра следующим образом: $\text{C}(2)$ 158,7; $\text{C}(3)$ 122,8; $\text{C}(4)$ 125,8; $\text{C}(5)$ 129,4; $\text{C}(6)$ 147,2), а также найденных ранее значений эффектов замещения для соединения II. Рассчитанные химические сдвиги пиридиновых атомов углерода в соединении X: $\text{C}(2)$ 160,0; $\text{C}(3)$ 122,2; $\text{C}(4)$ 131,1; $\text{C}(5)$ 128,5; $\text{C}(6)$ 153,0 — неплохо согласуются с экспериментально найденными (см. таблицу). В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединения XI присутствуют по две пары сигналов несимметричных этилтиогрупп, локализованных, очевидно, в положениях 2 и 5 пиридинового ядра, отнесение резонансных сигналов атомов углерода которого проведено по аналогии с 2,5-диизопропилтио-3,6-дихлор-4-цианопиридином, синтезированным в отдельном эксперименте. В протонносвязанных спектрах ЯМР ^{13}C последнего были установлены следующие значения химических сдвигов: для $\text{C}(2)$ 160,5; $\text{C}(3)$ и $\text{C}(4)$ 129,0; $\text{C}(5)$ 127,2 и для $\text{C}(6)$ 154,2 м. д. с учетом дальних КССВ между протонами групп СН изопропильных заместителей и пиридиновыми атомами углерода.

Далее обнаружено, что этиленксантогенат калия взаимодействует с тетрахлор-3-цианопиридином (Iв) аналогично N,N-диалкилдитиокарбаматам — с образованием продуктов 4-моно- (соединение XII) и 4,6-дизамещения (XIII) (см. схему 4), причем выходы конечных соединений определяются соотношением исходных реагентов.

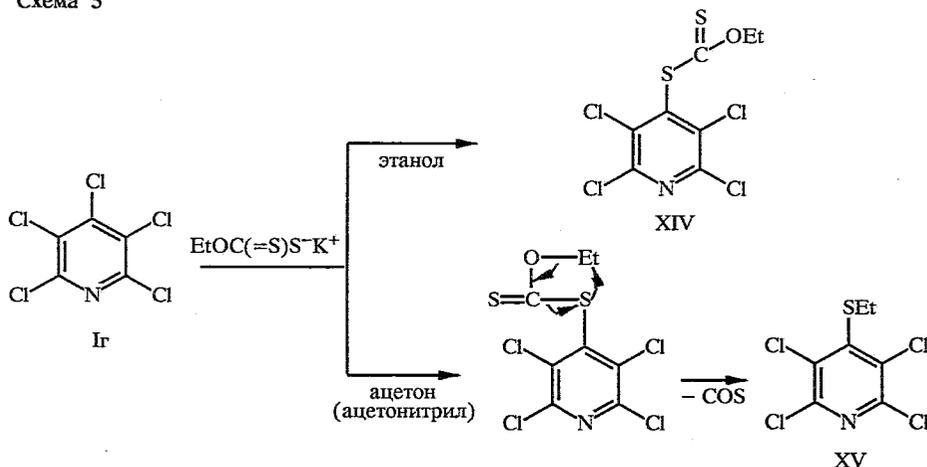
Схема 4



Строение соединений XII и XIII доказано при помощи спектров ЯМР ^{13}C . Для соединения XII обнаружены сигналы этилксантогенатного заместителя при 13,4 и 71,9 м. д. (EtO) и 201,3 (C=S), для пиков атомов углерода пиридинового кольца наблюдается характерный для 4-замещения сдвиг сигналов атомов углерода C(3) и C(5) в слабое поле при не столь существенном изменении положения остальных. Рассчитанные инкременты замещения атома хлора на этилксантогенатную группу в соединении XII составляют: C(2) +0,8; C(3) +4,3; C(4) -1,5; C(5) +5,3 и C(6) +1,7 м. д., т. е. сохраняется тенденция, характерная для аналогичных производных изомерных цианопиридинов. В спектре соединения XIII наблюдаются сигналы двух этилксантогенатных групп, имеющих различные значения химических сдвигов метиленовых и тиокарбонильных групп, которые можно отнести к заместителям, находящимся в положениях 4 и 6 пиридинового ядра. В последнем случае максимальные изменения претерпевают химические сдвиги атомов C(5) и C(6). Эффекты замещения второго атома хлора на этилксантогенатную группу в соединении XIII: C(2) +0,5; C(3) +1,1; C(4) -0,7; C(5) +4,3; C(6) +3,6 м. д. Следует отметить, что соединения XII и XIII не гетероциклизуются при нагревании в растворителе.

При взаимодействии пентахлорпиридина Iг с этилксантогенатом калия обнаружено, что состав продуктов реакций зависит от растворителя, в котором проводится процесс. Если в ацетоне и ацетонитриле происходит потеря молекулы COS этилксантогенатным заместителем соединения XIV с образованием преимущественно 4-этилтиотетрахлорпиридина (XV), то в этаноле этилксантогенатное производное XIV является основным компонентом реакционной смеси (схема 5).

Схема 5



Строение молекул соединений XIV и XV доказано при помощи спектров ЯМР ^{13}C . Так, в первом случае по сигналам при 13,5; 70,9 (EtO) и 206,5 м. д. (C=S) обнаружено присутствие этилксантогенатной, а во втором — этилтиогруппы — по резонансам при 14,8; 29,7 м. д. В обоих случаях наличие всего трех сигналов пиридиновых атомов подтверждает присутствие серусодержащего заместителя в положении 4 [7—9]. Если этилксантогенатный заместитель в пиридиновом кольце обеспечивает существенный сдвиг в слабое поле сигналов C(3), C(5) и несколько более слабый — C(2), C(6) (эффекты замещения: C(2), C(6) +3,9; C(4) -1,2; C(3), C(5) +8,3 м. д.), то введение этилтиогруппы приводит к примерно равнозначному сдвигу в слабое поле резонансных сигналов C(3), C(4) и C(5) относительно таковых в полихлорпиридине Iг (инкременты химических сдвигов: C(2), C(6) -0,2; C(3), C(5) +4,2; C(4) +3,9 м. д.). Как и в предыдущем случае, не отмечено отсутствие термической гетероциклизации соединения XIV, однако анализ

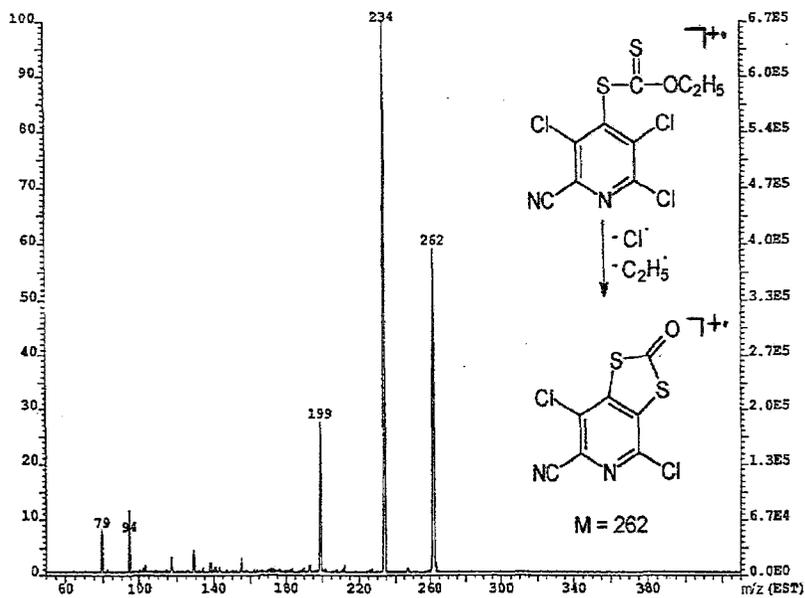


Рис. 3. Спектр активации соударением иона $[\text{M}-\text{Cl}, -\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (m/z 262) соединения II

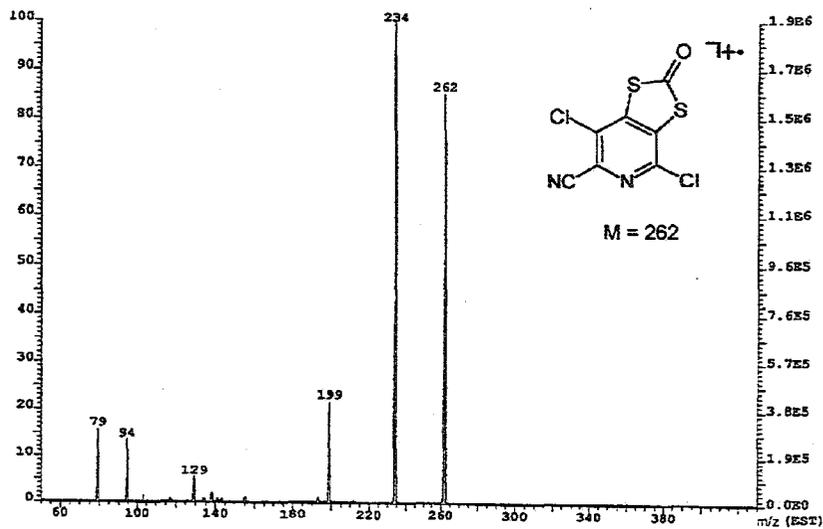


Рис. 4. Спектр активации соударением иона M^+ (m/z 262) 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дителио[4,5-с]пиридин-2-она [3]

масс-спектров S-этилксантогенатных производных II, X, XII—XIV указывает на возможность циклизации под действием электронного удара. В результате атаки атома серы тиокарбонильной группы в *орто*-положение пиридинового ядра ионы M^+ легко теряют атомы хлора, вследствие чего молекулярные ионы не всегда удается зафиксировать в масс-спектрах. В качестве наиболее убедительного доказательства можно привести спектр активации соударением иона $[M-Cl, -Et]^+$ (m/z 262), образующегося при распаде M^+ соединения II (рис. 3). Как видно, спектр полностью идентичен спектру иона M^+ 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дитиоло[4,5-с]пиридин-2-она [3] (рис. 4), что свидетельствует об идентичной структуре этих ионов. Аналогичные процессы внутримолекулярной циклизации под действием электронного удара отмечены и для соединений X, XII—XIV.

Таким образом, в ходе исследований найден еще один подход к аннелированию к пиридиновому ядру 1,3-дитиолового фрагмента с образованием системы 1,3-дитиоло[4,5-с]пиридина за счет внутримолекулярных реакций двух соседних этилксантогенатных заместителей. Существенные различия в реакционной способности N,N-диалкилдитиокарбаматных и S-этилксантогенатных замещенных полихлорпиридинов могут быть обусловлены также легким протеканием в первом случае внутримолекулярной гетероциклизации с промежуточным образованием стабильных иминиевых производных 1,3-дитиоловых циклов [3, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы в растворах $CDCl_3$ на приборе Bruker AC-200, с рабочей частотой 200 (1H) и 50 МГц (^{13}C), внутренний стандарт TMC. Масс-спектры электронного удара и активации соударением были получены на приборе VG 70-250 SEQ с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник. Температура источника 250 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 7 кВ. Температуру образцов поддерживали на минимальном уровне для предотвращения термоллиза. Аргон использовали в камере соударений, его давление подбирали таким образом, чтобы уменьшить сигнал изучаемого иона на 20%. Энергия столкновений 100 эВ. Хроматографический контроль за ходом реакций осуществляли на пластинках ТСХ Silufol UV-254 с использованием в качестве элюента различных смесей гексан—бензол.

Взаимодействие тетрахлор-2-цианопиридина (Ia) с этилксантогенатом калия. Смесь 1,21 г (5 ммоль) тетрахлор-2-цианопиридина Ia и 1 г (5,1 ммоль) этилксантогената калия в 20 мл ацетона перемешивают 1,5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривают, остаток промывают водой, экстрагируют хлороформом. Органический слой сушат Na_2SO_4 . Растворитель удаляют, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан—бензол, 2 : 1). Выделяют 0,23 г исходного соединения Ia, 0,48 г (36%) производного II и 0,28 г (17%) соединения III.

Взаимодействие соединения III с этилксантогенатом калия. К раствору 0,37 г (0,9 ммоль) соединения III в 30 мл ацетона добавляют при перемешивании при комнатной температуре 0,18 г (9,2 ммоль) этилксантогената калия в 40 мл ацетона. Смесь перемешивают 1 ч, обрабатывают аналогично предыдущему эксперименту. Хроматографически выделяют 0,2 г (54%) и 0,08 г (32%) соединений VI и V соответственно.

S-(2,3,5-Трихлор-6-цианопирид-4-ил)этилксантогенат (II, $C_9H_5Cl_3N_2OS_2$). Белые кристаллы, $T_{пл}$ 89,5...91 °С (из гексана). Найдено, %: C 33,2; H 1,6; N 6,7. Вычислено, %: C 33,1; H 1,6; N 6,8. Масс-спектры, m/z (I , %): 291 ($[M-Cl]^+$, 12); 263 ($[M-ClC_2H_4]^+$, 66); 238 ($[M-CSOC_2H_4]^+$, 24); 202 ($[238-HCl]^+$, 21).

S,S'-(2,5-Дихлор-6-цианопиридин)-3,4-бис[этилксантогенат] (III, $C_{12}H_{10}Cl_2N_2O_2S_4$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 59,5...61 °С (из гексана). Найдено, %: C 35,3; H 2,0; N 6,6. Вычислено, %: C 35,0; H 2,5; N 6,8. Масс-спектры, m/z (I , %): 291 ($[M-CS_2OC_2H_5]^+$, 62); 263 ($[291-C_2H_4]^+$, 64); 234 ($[291-COC_2H_5]^+$, 33); 199 ($[234-Cl]^+$, 33).

4,7-Дихлор-6-циано-1,3-дитиоло[4,5-с]пиридин-2-тион (V, $C_7Cl_2N_2S_3$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 158...160 °C (из гексана). Найдено, %: C 30,3; N 9,9. Вычислено, %: C 30,2; N 10,1. Масс-спектры, m/z (I , %): 278 (M^+ , 100); 234 ($[M-CS]^+$, 91); 202 ($[M-CS_2]^+$, 12).

4,7-Дихлор-6-циано-2-этокси-2-S-этоксидитиокарбонил-1,3-дитиоло[4,5-с]пиридин (VI, $C_{12}H_{10}Cl_2N_2O_2S_4$). Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 80...82,5 °C (из гексана). Найдено, %: C 35,2; H 2,4; N 6,5. Вычислено, %: C 35,0; H 2,5; N 6,8. Масс-спектры, m/z (I , %): 291 (M^+-CS_2OEt , 38); 263 ($[291-C_2H_4]^+$, 100); 262 ($[291-C_2H_5]^+$, 37); 234 ($[262-CO]^+$, 12).

Взаимодействие тетрахлор-4-цианопиридина (Iб) с этилксантогенатом калия. А. Смесь 2,28 г (9,4 ммоль) соединения Iб и 4,3 г (2,2 ммоль) этилксантогената калия в 200 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре 24 ч. Обработку реакционной смеси проводят аналогично предыдущим экспериментам. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан—бензол, 3 : 2). Получают 0,8 г (24%) соединения X.

Б. Смесь 1,6 г (6,6 ммоль) соединения Iб и 2,6 г (13,2 ммоль) этилксантогената калия в 150 мл ацетона кипятят 4 ч. Обработку проводят аналогично методу А. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан—бензол, 1 : 1). Получают 0,6 г (31%) соединения XI.

S-(2,5-Дихлор-4-циано-6-этилтиопиридин-3-ил)этилксантогенат (X, $C_{11}H_{10}Cl_2N_2OS_3$). Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 82...83,5 °C (из гексана). Найдено, %: C 35,8; H 2,8; N 8,3. Вычислено, %: C 35,5; H 2,9; N 8,0. Масс-спектры, m/z (I , %): 264 ($[M-CSOC_2H_4]^+$, 3); 231 ($[M-CS_2OC_2H_5]^+$, 39).

2,5-Дихлор-3,6-бисэтилтио-4-цианопиридин (XI, $C_{10}H_{10}Cl_2N_2S_2$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 90,5...91,5 °C (из гексана). Найдено, %: C 41,4; H 3,6; N 9,4. Вычислено, %: C 41,1; H 3,5; N 7,8. Масс-спектры, m/z (I , %): 292 (M^+ , 56); 259 ($[M-SH]^+$, 100); 257 ($[M-Cl]^+$, 13); 231 ($[M-SC_2H_5]^+$, 42).

Взаимодействие тетрахлор-3-цианопиридина (Iв) с этилксантогенатом калия. Смесь 1,21 г (5 ммоль) соединения Iв в 80 мл ацетона и 1,6 г (8,2 ммоль) этилксантогената калия в 20 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, маточный раствор упаривают в вакууме. Оставшееся масло хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан—бензол, 2 : 1). Выделяют 0,4 г (24%) и 0,9 г (44%) соединений XII и XIII соответственно.

S-(2,3,6-Трихлор-5-цианопиридин-4-ил)этилксантогенат (XII, $C_9H_5Cl_3N_2SO_2$). Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 56,5...58,5 °C (из гексана). Найдено, %: C 33,2; H 1,4; N 8,7. Вычислено, %: C 33,1; H 1,6; N 8,6. Масс-спектры, m/z (I , %): 326 (M^+ , 1,4); 291 ($[M-Cl]^+$, 12); 263 ($[M-ClC_2H_4]^+$, 75); 238 ($[M-CSOC_2H_4]^+$, 54); 202 ($[238-HCl]^+$, 58).

S,S'-(2,5-Дихлор-5-цианопиридин)-4,6-бис[этилксантогенат] (XIII, $C_{12}H_{10}Cl_2N_2O_2S_4$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 30...31,5 °C (из гексана). Найдено, %: C 35,2; H 2,4; N 7,0. Вычислено, %: C 35,0; H 2,5; N 6,8. Масс-спектры, m/z (I , %): 412 (M^+ , 2); 377 ($[M-Cl]^+$, 24); 289 ($[M-ClCSOC_2H_4]^+$, 100); 261 ($[289-C_2H_4]^+$, 87).

Взаимодействие пентахлорпиридина (Iг) с этилксантогенатом калия. А. Реакционную смесь 2,5 г (9,9 ммоль) соединения Iг и 2,5 г (12,8 ммоль) этилксантогената калия в 80 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч. Отфильтровывают осадок неорганических солей. Фильтрат упаривают в вакууме. Остаток промывают водой, экстрагируют хлороформом, органический слой сушат над Na_2SO_4 . Удаляют растворитель, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан—бензол, 3 : 1). Получают 0,9 г (33%) соединения XV.

Б. Реакционную смесь 1,25 г (5 ммоль) соединения Iг и 1,2 г (6,1 ммоль) этилксантогената калия в 50 мл ацетонитрила перемешивают при комнатной температуре 4 ч. Обработку проводят аналогично А. Получают 0,76 г (55%) соединения XV.

В. Реакционную смесь 2,5 г (10 ммоль) соединения Iг и 2,42 г (12,3 ммоль) этилксантогената калия в 70 мл этанола перемешивают при комнатной температуре 4 ч. Обработка аналогична А (элюент для хроматографирования гексан—бензол, 1 : 1). Получают 1,58 г (47%) соединения XIV.

4-Этилтио-2,3,5,6-тетрахлорпиридин (XV, $C_7H_5Cl_4NS$). Белые кристаллы, $T_{пл}$ 47,5...48,5 °C. Найдено, %: C 30,7; H 1,7; N 4,9. Вычислено, %: C 30,4; H 1,8; N 5,1. Масс-спектры, m/z (I , %): 275 (M^+ , 73); 247 ($[M-C_2H_4]^+$, 80); 240 ($[M-Cl]^+$, 34); 211 ($[M-C_2H_4NCl]^+$, 47).

S-(2,3,5,6-Тетрахлорпиридин-4-ил)этилксантогенат (XIV, $C_8H_5Cl_4NOS_2$). Белые кристаллы, $T_{пл}$ 91,5...93 °C (из гексана) (по данным [7], 95 °C). Масс-спектры, m/z (I , %): 300 ($[M-Cl]^+$, 54); 272 ($[M-ClC_2H_4]^+$, 99); 247 ($[M-CSOC_2H_4]^+$, 32); 211 ($[247-HCl]^+$, 61).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сипягин А. М., Ефремов И. В. // ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1088.
2. Сипягин А. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1207.
3. Сипягин А. М., Пальцун С. В., Пшюк А. В., Свеишников 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. D'Amico J. J., Tung C. S., Dahl W. E., Dahm D. J. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 41. — P. 3564.
6. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1983. — Т. 5. — С. 642.
7. Iddon B., Mack A. G., Suschitzky H., Taylor J. A., Wakefield B. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1980. — N 7. — P. 1370.
8. Свеишников Н. Н., Сипягин А. М., Доброхотова О. В. // Изв. АН . Сер. хим. — 1995. — № 10. — С. 1973.
9. Sveshnikov N. N., Sipyagin A. M., Dobrokhotova O. V. // Magn. Res. Chem. — 1995. — Vol. 33. — P. 979.
10. Copeland C., Stick R. // Austral. J. Chem. — 1984. — Vol. 37. — P. 1483.
11. Pat. 3764608 US / Dunbar J. E., Zemba J. W. // С. А. — 1974. — Vol. 80. — 14852.

Институт химической физики
в Черноголовке РАН, Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 22.05.97

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899
