

А. М. Сипягин

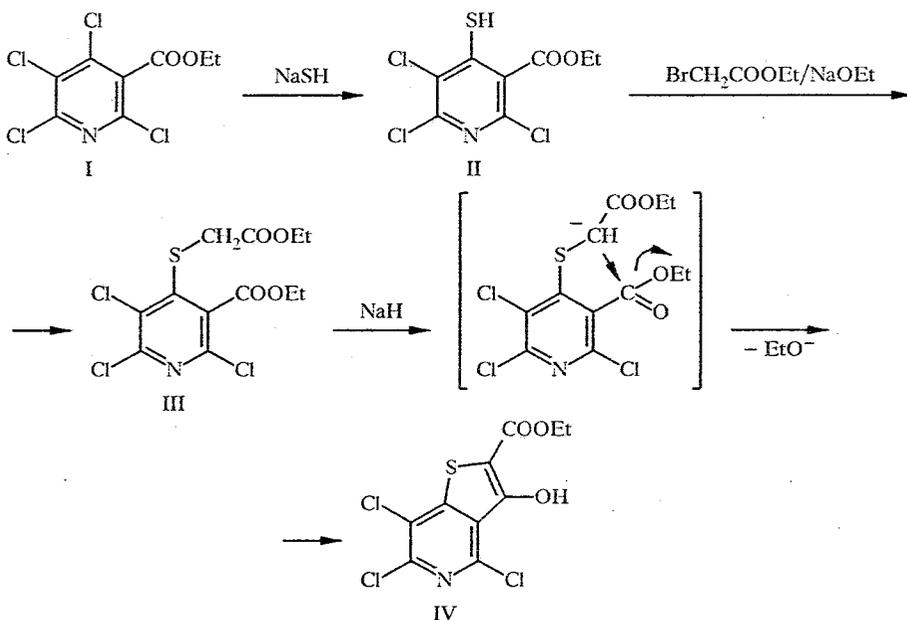
РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

II*. СИНТЕЗ 3-ГИДРОКСИ-4,6,7-ТРИХЛОР-2-ЭТОКСИКАРБОНИЛТИЕНО[3,2-*c*]ПИРИДИНА

Методом внутримолекулярной конденсации заместителей в положениях 3 и 4 пиридинового ядра синтезировано производное тиено[3,2-*c*]пиридина.

Полигаллоидпиридины являются важными интермедиатами в синтезе аннелированных гетероциклов [2]. Ранее нами были изучены внутримолекулярные превращения *N,N*-диметилдитиокарбаматных производных полихлорпиридинов в 1,3-дитиоло [4,5-*c*]пиридины и бис-1,3-дитиоло [4,5-*b*:4',5'-*e*]пиридины [3—5]. В настоящей работе мы представляем синтез производного тиено[3,2-*c*]пиридина путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения при ненасыщенном атоме углерода в боковых заместителях пиридинового ядра. Ранее сходный метод применялся для получения бензо[*b*]тиофенов [6].

При исследовании продуктов реакций производных тетрахлорникотиновой кислоты с серией серосодержащих нуклеофильных агентов мы обнаружили региоселективное замещение положения 4 пиридинового цикла в этиловом эфире тетрахлорникотиновой кислоты (I) тиолят-анионом в присутствии гидросульфида натрия. При этом с выходом более 60% был получен этиловый эфир 4-меркапто-2,5,6-трихлорникотиновой кислоты (II). Дальнейшее алкилирование тиольной группы этилбромацетатом привело к диэфиру III, который в результате последующей внутримолекулярной конденсации под действием гидрида натрия был превращен в замещенный тиено[3,2-*c*]пиридин IV.



* Сообщение 10 см. [1].

В масс-спектре соединения IV обнаруживается достаточно интенсивный молекулярный ион, основным направлением распада которого является отщепление EtO и EtOH , что характерно для этиловых эфиров гетероциклических кислот [7], а также последовательное отщепление двух молекул CO . Наличие синглета в спектре ЯМР в слабом поле при 10,55 м. д., а также сильной полосы поглощения при 3276 см^{-1} в ИК спектре свидетельствует о существовании соединения IV преимущественно в энольной форме [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений измерены на приборе Spexord M-80 в вазелиновом масле, спектры ЯМР зарегистрированы в растворах CDCl_3 на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц (^1H) и 50 МГц (^{13}C), внутренний стандарт ТМС; масс-спектральные измерения проведены на приборе Finnigan-4021 (прямой ввод, энергия ионизации 70 эВ).

4-Меркапто-2,5,6-трихлор-3-этоксикарбонилпиридин (II, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$). К раствору 2 г (0,00692 моль) соединения I в 30 мл этанола при перемешивании при комнатной температуре добавляют 0,8 г (0,0143 моль) гидросульфида натрия, растворенного в этаноле, перемешивают 0,5 ч, затем растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 50 мл воды, нерастворившийся материал экстрагируют хлороформом. Водный слой подкисляют соляной кислотой, выпавший осадок отделяют фильтрованием, сушат, перекристаллизовывают из гексана. Получают 1,27 г (64%) соединения II — светло-бежевые кристаллы, $T_{\text{пл}} 71\text{--}72^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 285 (31) M^+ , 239 (98) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$, 211 (6) $[\text{M}-\text{EtOH}-\text{CO}]^+$, 177 (6). ИК спектр: 1740 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 164,1 ($\text{C}=\text{O}$), 148,6 ($\text{C}_{(6)}$), 148,1 ($\text{C}_{(4)}$), 144,4 ($\text{C}_{(2)}$), 126,9 ($\text{C}_{(5)}$), 126,7 ($\text{C}_{(3)}$), 13,9 (Me), 61,1 (CH_2); спектр ЯМР: 1,44 (3H, т, Me), 4,49 (2H, кв, CH_2), 4,88 м. д. (1H, с, SH).

Этил (2,5,6-трихлор-3-этоксикарбонилпиридин-4-ил)тиоацетат (III, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{S}$). Смесь 1,85 г (0,0065 моль) II, 1,2 г (0,0072 моль) этилбромоацетата и этанольного раствора этоксида натрия, приготовленного из 0,165 г натрия в 20 мл абсолютного этанола, кипятят с обратным холодильником 3 ч. Затем растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают водой и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат над Na_2SO_4 . После удаления эфира получают красное масло, которое используют без предварительной очистки и анализа.

3-Гидрокси-4,6,7-трихлор-2-этоксикарбонилтиено[3,2-с]пиридин (IV, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$). К раствору 1,2 г соединения III в 10 мл ТГФ добавляют при перемешивании 0,12 г 80% дисперсии NaN в минеральном масле. После завершения выделения газообразного водорода нагревают реакционную смесь 5 мин, охлаждают и выливают в воду, подкисляют и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над Na_2SO_4 , удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из гептана. Получают 0,8 г (77% в расчете на соединение II) — розовые игольчатые кристаллы, $T_{\text{пл}} 187\text{--}188^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 (11) M^+ , 280 (70) $[\text{M}-\text{EtO}]^+$, 279 (71) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$, 251 (3) $[\text{M}-\text{EtOH}-\text{CO}]^+$, 223 (17) $[\text{M}-\text{EtOH}-2\text{CO}]^+$. ИК спектр, см^{-1} : 3276 (OH), 1682 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР: 1,45 (3H, т, $J=7,5$ Гц, Me), 4,50 (2H, кв, $J=7,5$ Гц, CH_2), 10,55 м. д. (1H, с, OH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Енишов В. С., Капитанов С. А., Ефремов И. В., Помяткин И. А., Сипягин А. М., Алейников Н. И. // ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1703.
2. Чаруйин В. Н., Поинзовский М. Г., Чупахин О. Н. // ХГС. — 1985. — № 8. — С. 1011.
3. Сипягин А. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1207.
4. Сипягин А. М., Падьун С. В., Лшук А. В., Свешников Н. Н., Козловский В. И., Алиев З. Г. // ЖОРХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1872.
5. Сипягин А. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1278.
6. Brooke G. M., Abul Quazem Md. // J. Chem. Soc. (C). — 1967. — N 2. — P. 865.
7. Вульфсон Н. С., Закин В. Г., Мукая А. И. // Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — С. 249.