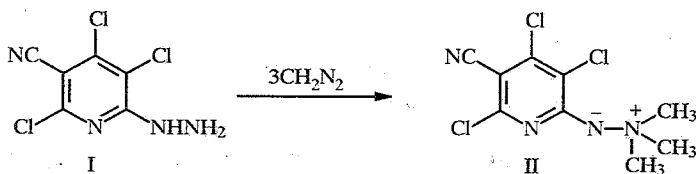


В. Г. Карцев, Э. М. Гизатуллина, З. Г. Алиев,
С. А. Талипов, А. С. Набатов

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БЕТАИНОВОЙ СИСТЕМЫ
ИЗ 2-ГИДРАЗИНО-3,4,6-ТРИХЛОР-5-ЦИАНОПИРИДИНА
И ДИАЗОМЕТАНА

При взаимодействии 2-гидразино-3,4,6-трихлор-5-цианопиридина с диазометаном получена бетаиновая система — 1-триметил-2-(3,4,6-трихлор-5-цианопиридин-2-ил)гидразин-1-ио-2-ид, строение которого установлено рентгеноструктурным анализом. Методом CNDO/3 рассчитана электронная структура бетаина.

Ранее нами был описан синтез 2-гидразино-3,4,6-трихлор-5-цианопиридина (I) [1]. В плане исследования его реакционной способности в настоящей работе изучено взаимодействие гидразина I с диазометаном. Из возможных альтернативных направлений реакции — 1,3-диполярное циклоприсоединение по группе $C \equiv N$, замещение при атоме C-2 и N-алкилирование — реализуется лишь последнее, причем метилируется не группа α -NH гидразинного фрагмента, характеризующаяся наибольшей кислотностью, а терминальная группа NH_2 . При этом образуется триметилированное производное II, имеющее бетаиновую структуру.



В ИК спектрах как исходного гидразина I, так и продукта метилирования II в интервале $1585...1492\text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей $C=N$ и $C=C$ пиридинового кольца, а в области $2224...2212\text{ см}^{-1}$ — интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи $C \equiv N$. Однако если спектр исходного соединения I характеризуется интенсивными полосами поглощения при $3304...3200\text{ см}^{-1}$ и 1636 см^{-1} , принадлежащими соответственно валентным и деформационным колебаниям $N-H$ связей гидразинного фрагмента, то отсутствие аналогичного поглощения в спектре продукта реакции подтверждает процесс перметилирования.

Анализ УФ спектров подтверждает сходство электронной структуры исходного гидразина I и бетаина II, однако в спектре второго соединения наблюдается bathochromный (16 нм) и hyperchromный сдвиг длинноволновой полосы $\pi-\pi^*$ -перехода при 304,5 нм ($\lg \epsilon$ 4,44), а также bathochromное смещение плеча при 330,5 нм ($\lg \epsilon$ 3,87), соответствующее, по-видимому, $n-\pi^*$ -переходу с участием электронов группы $N^+N^-(CH_3)_3$.

В спектре ЯМР ^{13}C бетаина II в ДМСО- D_6 наблюдаются интенсивный сигнал метильных групп при 54,88 м. д., сигнал атома углерода нитрильной группы при 111,77 м. д. и характерные сигналы атомов углерода

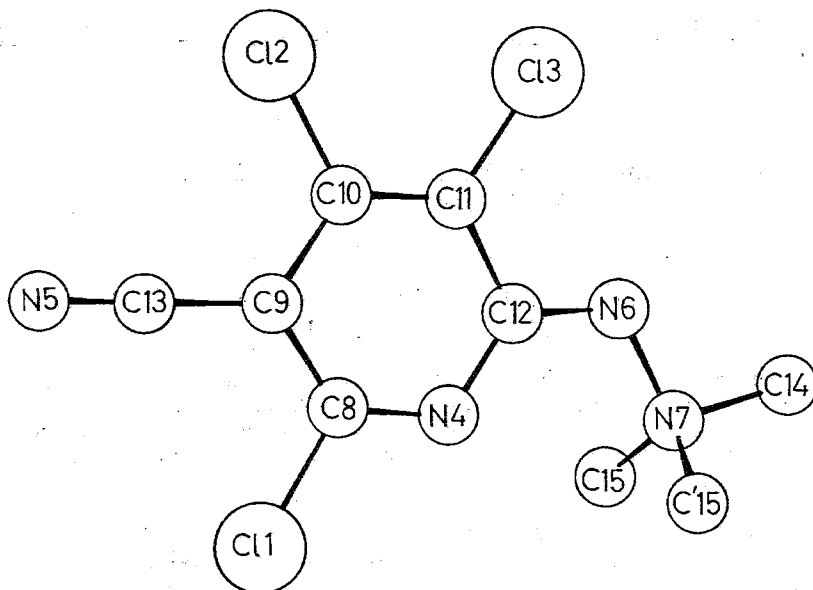


Рис. 1. Строение молекулы
1-триметил-2-(3,4,6-трихлор-5-цианопиридин-2-ил)гидразин-1-ил-2-ида

пиридинового кольца при 99,02 (C₍₅₎), 115,51 (C₍₃₎), 137,55 (C₍₄₎), 148,63 (C₍₆₎) и 156,80 м. д. (C₍₂₎). Отнесение сигналов проведено в соответствии с данными работы [2].

Кристаллическая структура бетаиновой системы II была исследована методом РСА. Плоские молекулы в кристалле расположены в частных позициях на плоскостях симметрии *m*. На рис. 1 показано строение молекулы*.

Длины связей и валентные углы (табл. 1, 2) в пиридиновом кольце заметно отличаются от соответствующих значений в других цианпиридинах и, в частности, в 2-гидразино-3,4,6-трихлор-5-цианопиридине [1]. Так, длины связей C₍₁₀₎—C₍₁₁₎ и N₍₄₎—C₍₈₎, составляющие 1,324 и 1,305 Å соответственно, существенно короче аналогичных связей в ароматических пиридиновых кольцах и имеют значительную долю двосвязанности. Кроме того, экзоциклическая связь N₍₆₎—C₍₁₂₎ (1,318 Å) также укорочена и носит двосвязанный характер. Остальные связи в цикле несколько удлинены по сравнению со стандартными значениями для полуторных связей.

Таблица 1

Длины связей в молекуле бетаина II

| Связь | <i>d</i> , Å | Связь | <i>d</i> , Å |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| Cl ₍₁₎ —C ₍₈₎ | 1,741(6) | N ₍₇₎ —C ₍₁₄₎ | 1,494(9) |
| Cl ₍₂₎ —C ₍₁₀₎ | 1,725(4) | N ₍₇₎ —C ₍₁₅₎ | 1,526(6) |
| Cl ₍₃₎ —C ₍₁₁₎ | 1,729(5) | C ₍₈₎ —C ₍₉₎ | 1,403(5) |
| N ₍₄₎ —C ₍₈₎ | 1,305(6) | C ₍₉₎ —C ₍₁₃₎ | 1,424(5) |
| N ₍₄₎ —C ₍₁₂₎ | 1,373(6) | C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎ | 1,438(6) |
| N ₍₅₎ —C ₍₁₃₎ | 1,138(5) | C ₍₁₀₎ —C ₍₁₁₎ | 1,324(5) |
| N ₍₆₎ —C ₍₁₂₎ | 1,318(5) | C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎ | 1,468(5) |
| N ₍₆₎ —N ₍₇₎ | 1,476(5) | | |

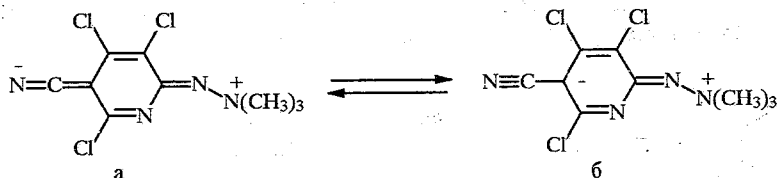
* Нумерация атомов в кристаллической структуре (рис. 1 и табл. 1, 2, 4) дана независимо.

Валентные углы в молекуле бетаина II

| Угол | ω | Угол | ω |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(8)—N(4)—C(12) | 119,1(1) | C(14)—N(7)—C(15) | 108,3(3) |
| N(7)—N(6)—C(12) | 116,1(3) | C(15)—N(7)—C(15) | 112,8(5) |
| N(6)—N(7)—C(14) | 103,0(3) | N(6)—N(7)—C(15) | 111,9(3) |
| Cl(1)—C(8)—N(4) | 115,5(1) | Cl(1)—C(8)—C(9) | 117,3(1) |
| N(4)—C(8)—C(9) | 127,2(3) | C(10)—C(9)—C(13) | 122,9(1) |
| C(8)—C(9)—C(10) | 113,9(4) | C(8)—C(9)—C(13) | 123,2(4) |
| Cl(2)—C(10)—C(9) | 117,3(2) | Cl(2)—C(10)—C(11) | 121,6(2) |
| C(9)—C(10)—C(11) | 121,1(1) | C(10)—C(11)—C(12) | 120,9(3) |
| Cl(3)—C(11)—C(10) | 121,7(1) | Cl(3)—C(11)—C(12) | 117,4(1) |
| N(4)—C(12)—N(6) | 125,6(1) | N(4)—C(12)—C(11) | 117,7(3) |
| N(5)—C(13)—C(9) | 178,9(2) | N(6)—C(12)—C(11) | 116,7(2) |

Экзоциклическую связь C(9)—C(13) (1,424 Å) также следует считать укороченной. Длины аналогичных связей в цианпиридинах обычно находятся в пределах 1,44...1,48 Å [3—6].

Таким образом, из распределения длин связей можно заключить, что в структуру молекулы определенным вклад вносит мезомерная биполярная хиноидная форма (а). Реальное электронное строение, по-видимому, соответствует суперпозиции двух структур:



Методом CNDO/3 была рассчитана электронная структура бетаиновой системы II. В табл. 3 представлены величины зарядов на атомах и заселенность π -орбиталей, а на рис. 2 — диаграмма распределения электронной плотности в молекуле II.

Таблица 3

Заселенность π -орбиталей и заряды на атомах молекулы бетаина II

| Атом | C(2) | C(3) | C(4) | C(5) | C(6) |
|------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Заселенность π -орбитали | 0,7870 | 1,2034 | 0,8948 | 1,2913 | 0,8073 |
| Заряды на атомах | 0,3538 | -0,0257 | 0,3037 | -0,2729 | 0,4278 |
| Атом | C(9) | N(1) | N(7) | N(8) | N(10) |
| Заселенность π -орбитали | 0,8821 | 1,4343 | 1,6258 | 1,0551 | 1,1563 |
| Заряды на атомах | 0,1647 | -0,3549 | -0,3345 | 0,3088 | -0,1737 |

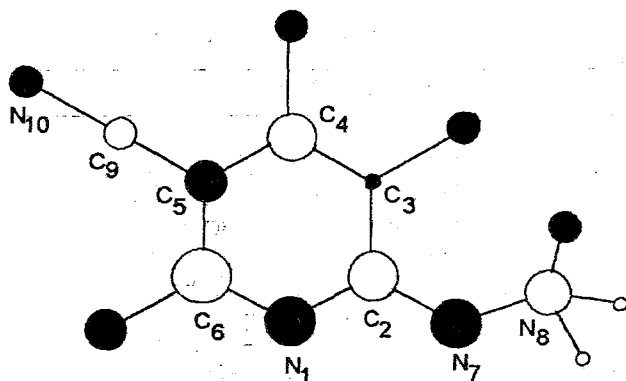
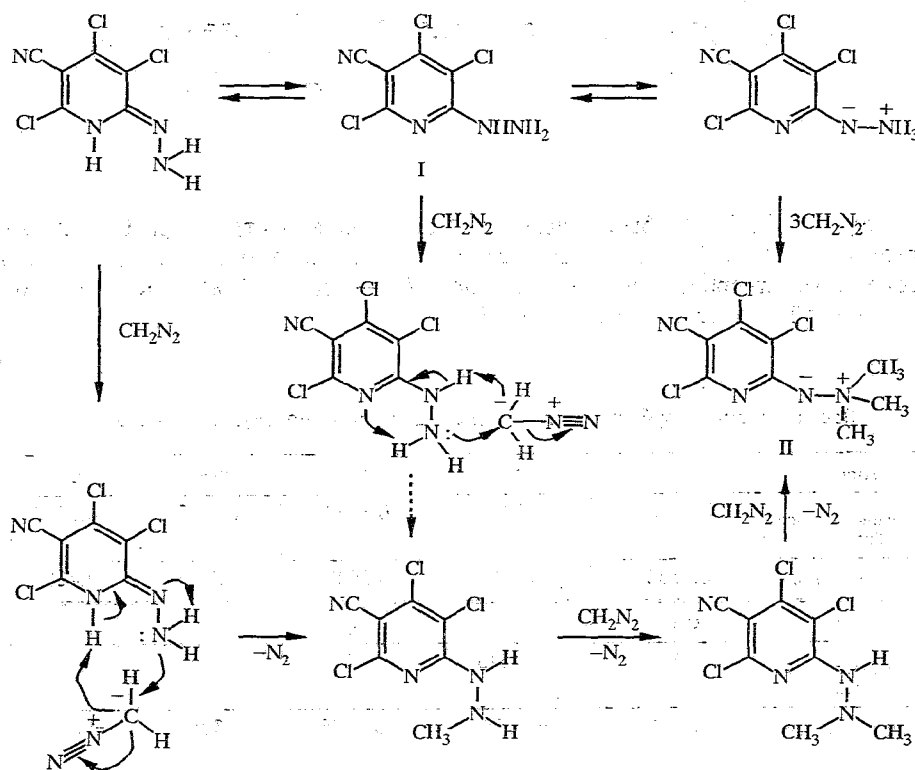
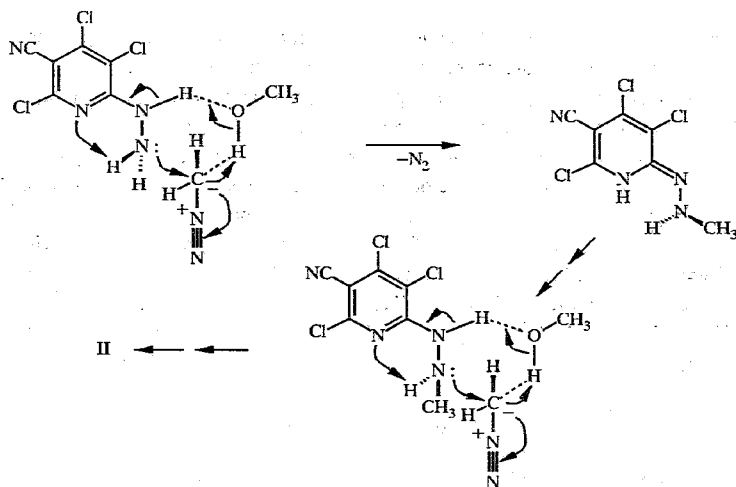


Рис. 2. Диаграмма распределения электронной плотности в молекуле бетаина II

Как видно из табл. 3 и рис. 2, отрицательный заряд в молекуле бетаина II рассредоточен на атомах N(1), N(7), N(10), а также C(5). Такая делокализация отрицательного заряда, по-видимому, обуславливает стабильность бетаина II, образование которого можно представить согласно приведенным ниже альтернативным схемам.

Было замечено, что добавление CH_3OH в реакционную смесь диазометана с 2-гидразино-3,4,6-трихлор-5-цианопиридином (I) значительно ускоряет процесс перметилирования, что, вероятно, может быть объяснено протеканием реакции через энергетически более выгодное шестичленное переходное состояние, включающее молекулу метанола, с образованием тримолекулярного комплекса.





ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord M-80, УФ спектры — на приборе Векман DU-7. Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker AC-200 (50,32 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектральные измерения проведены на приборе Kratos MS-25 (прямой ввод, энергия ионизации 70 эВ). Контроль за ходом реакции и чистотой вещества осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол—этилацетат, 1 : 6.

Данные элементного анализа на С, Н, N соответствуют вычисленным.

Рентгеноструктурный анализ соединения II. Кристаллы II принадлежат моноклинной сингонии со следующими кристаллографическими параметрами: $a = 8,643(1)$, $b = 7,326(1)$, $c = 9,844(1)$ Å, $\beta = 107,32(1)^\circ$, $V = 595,1$ Å³, $M = 279,5$, $d_{\text{выч}} = 1,56$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P2_1/m$. Интенсивности 831 независимых отражений измерены на автоматическом дифрактометре Sipeх-P21 методом $\theta-2\theta$ - сканирования; $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор. В расчетах использовано 801 отражение с $I > 2\sigma(I)$. Структура определена и уточнена в полномат-

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов ($\times 10^4$) и коэффициенты изотропных тепловых колебаний молекулы бетайна II

| Атом | x | y | z | В _{изо} |
|-------|----------|---------|----------|------------------|
| Cl(1) | 5182(1) | 2500 | 3979(3) | 3,99 |
| Cl(2) | -0653(1) | 2500 | 4922(1) | 3,62 |
| Cl(3) | 1151(1) | 2500 | 8197(3) | 4,24 |
| N(4) | 4813(3) | 2500 | 6492(3) | 2,90 |
| N(5) | 0902(3) | 2500 | 1851(3) | 4,16 |
| N(6) | 4629(3) | 2500 | 8871(3) | 3,13 |
| N(7) | 6417(5) | 2500 | 9388(5) | 3,06 |
| C(8) | 4007(5) | 2500 | 5141(6) | 3,15 |
| C(9) | 2318(5) | 2500 | 4537(3) | 3,32 |
| C(10) | 1434(5) | 2500 | 5565(3) | 2,93 |
| C(11) | 2197(5) | 2500 | 6948(3) | 3,25 |
| C(12) | 3975(5) | 2500 | 7478(3) | 2,93 |
| C(13) | 1544(5) | 2500 | 3042(5) | 3,30 |
| C(14) | 6767(6) | 2500 | 10969(7) | 3,85 |
| C(15) | 7132(7) | 4235(5) | 8962(8) | 4,17 |

ричном анизотропном приближении до $R = 0,049$ с использованием комплекса программ XTLSM [7].

Координаты атомов с коэффициентами изотропных тепловых колебаний приведены в табл. 4.
2-Гидразино-3,4,6-трихлор-5-цианопиридин (I) получен по методике [1].

1-Триметил-2-(3,4,6-трихлор-5-цианопиридин-2-ил)гидразин-1-ио-2-ид (II, $C_9H_9Cl_3N_4$). К раствору 1,19 г (5 ммоль) соединения I в 130 мл метанола добавляют при перемешивании 200 мл эфирного раствора диазометана (5-кратный избыток), реакционную смесь выдерживают 48 ч при 20 °С. Раствор упаривают в вакууме до 1/2 объема, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным метанолом (2×30 мл), получают 0,43 г (31 %) соединения II (желтые ромбические кристаллы, R_f 0,43 (бензол—этилацетат, 1 : 6), $T_{пл}$ 249...251 °С (разл.)). ИК спектр (KBr): 2962 (CH_3); 2212 ($C \equiv N$); 1580, 1570...1559, 1492 ($C=N$, $C=C$); 1456, 1436, 1404 cm^{-1} (CH_3). УФ спектр (CH_3CN), λ_{max} ($lg \epsilon$): 304,5 (4,44); 330,5 нм (3,87, пл). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- D_6): 54,88 (с, $(CH_3)_3$); 99,02 (с, $C(5)$); 111,77 (с, CN); 115,51 (с, $C(3)$); 137,55 (с, $C(4)$); 148,63 (с, $C(6)$); 156,80 м. д. (с, $C(2)$). Масс-спектр, m/z : M^+ 278 (100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карцев В. Г., Гизатуллина Э. М., Алиев З. Г. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 369.
2. Iddon B., Mack A. G., Suschitzky H., Taylor J. A., Wakefield B. J. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1980. — N 7. — P. 1370.
3. Laing M., Sparrow N., Sommerville P. // Acta Cryst. Sect. B. — 1971. — Vol. 27. — P. 1986.
4. Aasen A., Iversen E. G., Klewe B. // Acta Chem. Scand. Ser. A. — 1975. — Vol. 29. — P. 381.
5. Alcock N. W., Samuel C. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun — 1982. — N 11. — P. 603.
6. Daran J. C., Jennin G., Martin L. M. // Acta Cryst. Sect. B. — 1979. — Vol. 35. — P. 3030.
7. Аксельруд Л. Г., Гринь Ю. Н., Завалий П. Ю., Печарский В. К., Гладышевский Е. И. Пакет программ для структурного анализа. — Львов: ЛГУ, 1990.

Институт химической физики
в Черноголовке РАН,
Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 22.02.94