ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1216—1218

А. М. Сипягин, В. В. Колчанов, С. В. Пальцун

РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

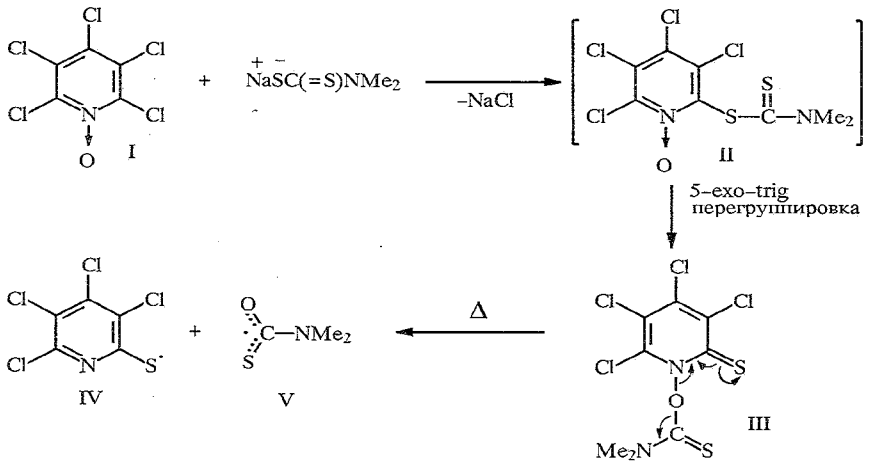
2. НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПЕНТАХЛОРПИРИДИН N-ОКСИДЕ

Изучены термически индуцируемые превращения α-диметилдитиокарбаматного производного 3,4,5,6-тетрахлорпиридин N-оксида в различных условиях.

Ранее нами было обнаружено, что при взаимодействии 2,3,5,6-тетрахлор-4-цианпиридина с N,N-диметилдитиокарбаматом натрия замещается атом хлора в положении 2 пиридинового цикла с последующей термической циклизацией, приводящей к бис-1,3-дитиоло[4,5-*b*:4′,5′-*e*]пиридину [1]. Продолжая исследования по синтезу новых гетероциклических соединений с использованием реакций внутримолекулярного нуклеофильного замещения в ряду перхлорпиридинов, мы изучили возможность аналогичных превращений с использованием пентахлорпиридин N-оксида (I), для которого характерны процессы нуклеофильного замещения по α-положению [2], и получили неожиданные результаты.

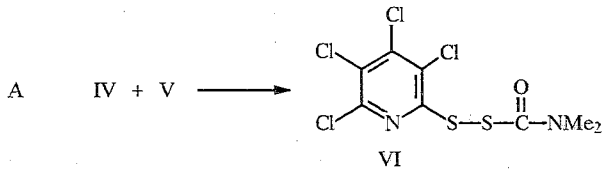
При взаимодействии пентахлорпиридин N-оксида с диметилдитиокарбаматом натрия в ацетоне образуется желтый осадок, который не растворяется в органических растворителях и является, по-видимому, продуктом перегруппировки III.

Представленные структура соединения III и радикальный механизм его последующих превращений находят подтверждение при анализе строения продуктов термических реакций VI, VII, VIII и согласуются с результатами работ Бартона по реакциям радикального разложения O-ацилпроизводных N-гидрокси-2-тиопиридонов [3—5] и данными по термическим перегруппировкам O-тиокарбамоилированных производных гидроксамовых кислот [6, 7]. Пути химических превращений можно представить следующим образом. Нуклеофильное замещение по положению 2 соединения I дитиокарбаматным фрагментом приводит к образованию интермедиата II, который претерпевает 5-*exo*-trig перегруппировку в более термодинамически стабильное производное III.



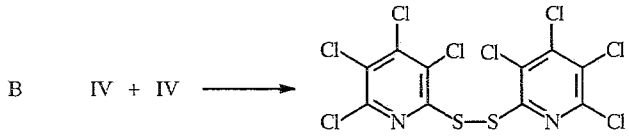
При нагревании соединение III гомолитически распадается на радикалы IV и V, стабилизацией которых и определяются дальнейшие пути химических превращений.

Первый путь (A), который преимущественно реализуется в хлороформе, — это рекомбинация радикалов IV и V, приводящая к продукту термически индуцируемой перегруппировки VI:



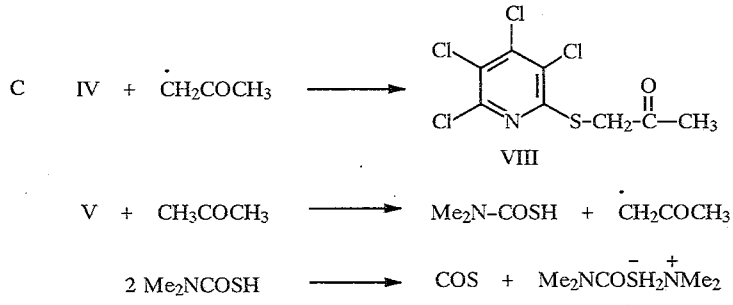
VI

Второй путь (B) — протекающая в среде этилацетата рекомбинация радикалов IV с образованием дисульфида VII:



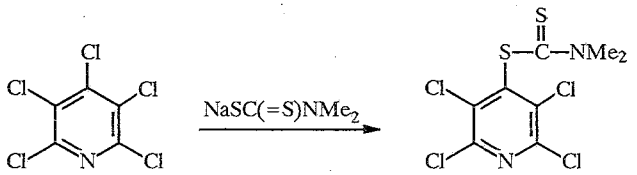
VII

Третий путь (C), приводящий к S-ацетонильному производному VIII, реализуется при проведении реакции в ацетоне и представляет собой рекомбинацию радикалов IV и $CH_3COCH_2^{\bullet}$, причем последний образуется при взаимодействии радикала V с ацетоном. Дальнейшие превращения диметилтиокарбаминовой кислоты были изучены ранее [6—8].



VIII

В противоположность представленным выше превращениям соединения I пентахлорпиридин реагирует с диметилдитиокарбаматом натрия иначе: протекает нуклеофильное замещение атома хлора в положении 4 пиридинового цикла с образованием (2,3,5,6-тетрахлорпиридил-4)-N,N-диметилдитиокарбамата (IX), который не претерпевает последующих превращений (см. сообщ. 1 [1]).



IX

Попытки распространить приведенные выше реакции на другие производные дитиокарбоновых кислот (этилксантогенат и изопропилтритиокарбонат калия) не увенчались успехом. В этих случаях обнаружено преимущественное протекание межмолекулярных процессов, связанных с легкой дезоксигенацией N-оксида и окислением серосодержащих реагентов.

В заключение следует отметить, что описанные реакции могут найти применение в синтезе S-алкилированных производных пентахлорпиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений измерены на приборе Specord M-80 в хлороформе, спектры ЯМР зарегистрированы в растворах $CDCl_3$ на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц (ПМР) и 50 МГц (ЯМР ^{13}C), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектральные измерения проведены на приборе Finnigan-4021 (прямой ввод, энергия ионизации 70 эВ).

(2-Тиооксо-1,2-дигидро-3,4,5,6-тетрахлорпирид-1-ил)-N,N-диметилтиокарбамоат (II, $C_8H_6Cl_4N_2OS_2$). К раствору 2,68 г (0,01 моль) пентахлорпиридин N-оксида в 200 мл ацетона добавляют при перемешивании 2,68 г (0,015 моль) диметилдитиокарбамата натрия дигидрата, перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин, затем осадок отделяют фильтрованием, промывают на фильтре ацетоном, водой, а затем снова ацетоном, сушат в вакууме. Получают 2,82 г соединения II в виде желтых кристаллов. Выход 80%. $T_{разл}$ 130...132 °С. Спектр ПМР: 3,53, 3,56 м. д. (6Н, с, NMe_2). Соединение III в растворе нестабильно и за время записи спектра ^{13}C превращается в соединение VI.

(3,4,5,6-Тетрахлорпиридил-2-тио)-N,N-диметилкарбамотиоат (VI, $C_8H_6Cl_4N_2OS_2$). Кипятят 1,06 г (0,003 ммоль) соединения III и 40 мл хлороформа с обратным холодильником при перемешивании в течение 10...15 мин, затем растворитель удаляют, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь бензол—гексан, 4 : 1). Выход 0,6 г (57%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 101...103 °С. Найдено: M^+ 350. ИК спектр: 1702 $см^{-1}$. Спектр ПМР: 3,15 м. д. (6Н, уш. с, NMe_2). ЯМР ^{13}C: 37,6 (с, NMe_2), 126,7 (с, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$), 142,5 (с, $C_{(4)}$), 147,5 (с, $C_{(6)}$), 154,8 (с, $C_{(2)}$), 162,9 м. д. (с, C=O).

Бис(тетрахлорпиридил-2)дисульфид (II). Кипятят 1,8 г (0,005 моль) соединения III и 20 мл этилацетата с обратным холодильником в течение 5 мин, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, ацетоном, сушат. Получают 1,07 г (60%) соединения VII в виде белых кристаллов. $T_{пл}$ 233 °С (лит. 230...232 ° [2]). Найдено: M^+ 492.

(Тетрахлорпиридил-2-тио)ацетон (VIII). Кипятят 1,06 г (0,003 моль) соединения II в 50 мл ацетона в течение 15 мин, остаток после упаривания растворителя хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь бензол—гексан, 2 : 1). Выход 0,53 г (58%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 95...95,5 °С (гексан, лит. 94...95 ° С[2]). Найдено: M^+ 303. ИК спектр: 1738 $см^{-1}$. Спектр ПМР: 2,34 (3Н, с, Me), 3,90 м. д. (2Н, с, CH_2). ЯМР ^{13}C: 29,5 (с, Me), 41,2 (с, CH_2), 125,2, 126,3 (2с, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$), 142,2 (с, $C_{(4)}$), 146,5 (с, $C_{(6)}$), 155,1 (с, $C_{(2)}$), 201,2 м. д. (с, C=O).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сипягин А. М., Алиев З. Г.* // ХГС. — 1993. — №9. — С.1207.
2. *Iddon B., Suschitzky H., Thompson A. W., Ager E.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. — 1974. — P. 2300.
3. *Barton D. H. R., Motherwell W. B., Crish D.* // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 3901.
4. *Barton D. H. R., Garcia B., Togo H., Zard S. C.* // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 1327.
5. *Barton D. H. R., Crich D., Kretschmar D.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. — 1986. — P. 39.
6. *Hudson R. F., Lawson A. J., Lucken E. A. C.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1971. — P. 807.
7. *Ankers W. B., Brown C., Hudson R. F., Lawson A. J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1972. — P. 935.
8. *Newman M. S., Hetzel F. V.* // J. Org. Chem. — 1969. — Vol. 34. — P. 3604.

Институт химической физики в Черноголовке РАН, Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 02.08.93