ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1207—1215

А. М. Сипягин, З. Г. Алиев

РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

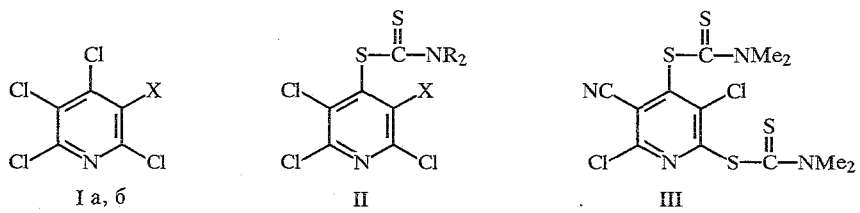
1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ ТЕТРАХЛОРЦИАНПИРИДИНОВ И ПЕНТАХЛОРПИРИДИНА С СОЛЯМИ N,N-ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

Направление реакций изомерных тетрахлор-2-, -3-, -4-цианпиридинов и пентахлорпиридина с N,N-диалкилдитиокарбаматами натрия определяется структурой исходного полихлорпиридина. Происходит либо замещение атомов хлора пиридинового кольца дитиокарбаматным фрагментом, либо протекают последующие внутримолекулярные процессы, приводящие к производным 1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридина или бис-1,3-дитиоло[4,5-*b* : 4′,5′-*e*]пиридина.

Полихлорпиридины являются активными соединениями в реакциях нуклеофильного замещения и широко используются в качестве полупродуктов в синтезе целого ряда препаратов для агрохимии [1], причем наиболее характерно нуклеофильное моно- и дизамещение по положениям 2 и 4 пиридинового цикла [2]. Для реакции полизамещения требуются высокоактивные реагенты [3] либо воздействие высоких температур [4], но вместе с тем она может быть существенно ускорена за счет внутримолекулярных процессов [5].

В настоящей статье сообщаем о новом методе синтеза систем 1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридина и бис-1,3-дитиоло[4,5-*b* : 4′,5′-*e*]пиридина, основанном на внутримолекулярных реакциях N,N-диалкилдитиокарбаматов полихлорпиридинов, причем соединения, содержащие эти системы, обладают высокой биологической активностью [6].

Нами изучено взаимодействие пентахлорпиридина (Iа), а также изомерных тетрахлор-3-, 4- и -2-цианпиридинов (Iб—г) с N,N-диалкилдитиокарбаматами натрия в ацетоне при различных температурных режимах. Показано, что в первом случае протекает региоселективное нуклеофильное монозамещение по положению 4 пиридинового цикла (IIа,в), а для соединения Iв характерно образование двух веществ — продуктов моно- (IIб) и дизамещения (III). Соединения IIа,б,в и III стабильны и не подвергаются дальнейшим превращениям при нагревании (кипячении в различных растворителях).

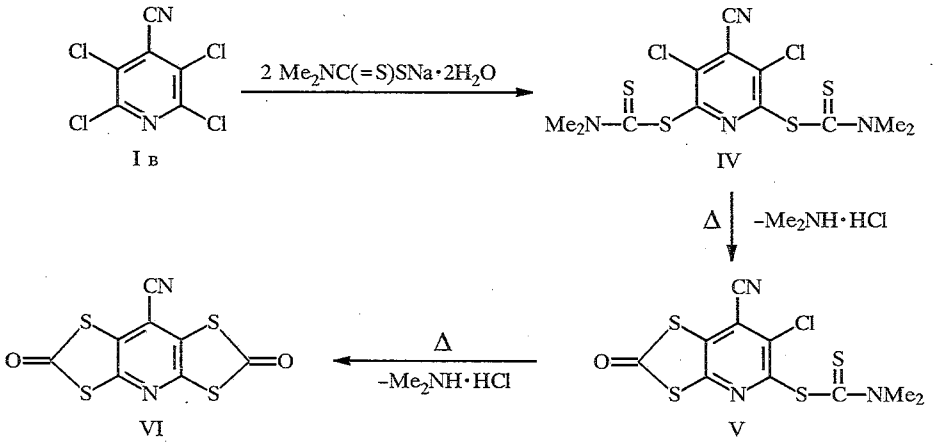


I а, б II III

I, II а X = Cl, R = Me; б X = CN, R = Me; в X = Cl, R = CH_2Ph

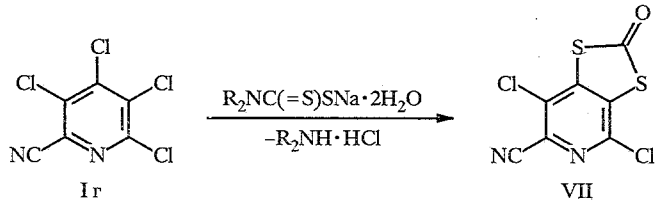
При взаимодействии диметилдитиокарбамата натрия с тетрахлор-4-цианпиридином (Iв) происходит 2,6-дизамещение с образованием производного IV, которое при нагревании последовательно превращается в интермедиат V, а затем в соединение VI. В пользу представленной схемы реакции

свидетельствуют проведенные нами последовательные превращения соединений IV в V, V в VI.



I в IV V VI

В отличие от предыдущих случаев соединение Iб под действием гидратов диалкилдитиокарбаматов натрия легко превращается в 4,7-дихлор-6-циано-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин-2-он (VII), причем на выход последнего и условия проведения процесса не оказывает существенного влияния состав аминной части дитиокарбамата.



I г VII

R = Me, Et; NR_2 = морфолино

Строение синтезированных соединений доказано комплексом физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ и спектроскопию ЯМР. Строение молекул IIб и IIв отражают соответственно рис. 1 и 2. Для удобства сопоставления длины связей и валентные углы сведены в одну табл. 1.

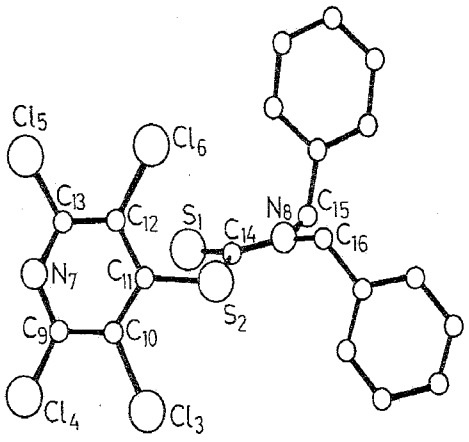


Рис. 1. Строение молекулы (2,3,5,6-тетрахлорпиридил-4)-N,N-дибензилдитиокарбамата (IIв)

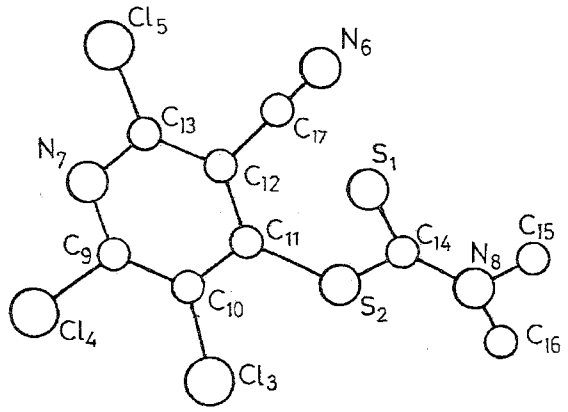
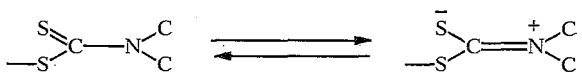


Рис. 2. Строение молекулы (2,3,6-трихлор-5-цианпиридил-4)-N,N-диметилдитиокарбамата (IIб)

Молекулы имеют сходное строение, так как в обоих соединениях нуклеофильное замещение протекает по положению 4 пиридинового кольца. Дитиокарбаматные фрагменты плоские в пределах 0,03 Å и образуют с плоскостями пиридиновых колец углы 77,3 и 85,0° для IIв и IIб соответственно. Длины связей и валентные углы в дитиокарбаматных группах практически одинаковы и хорошо согласуются с аналогичными данными для других структурно исследованных соединений [7]. Промежуточный характер (между одинарной и двойной) связей $S_{(1)}$—$C_{(14)}$ (1,670 и 1,648 Å) и заметно укороченное по сравнению с ординарной связью расстояние $N_{(8)}$—$C_{(14)}$ — 1,321 Å в совокупности с плоским строением фрагмента $S_{(1)}C_{(14)}S_{(2)}N_{(8)}C_{(15)}C_{(16)}$ свидетельствуют о существовании двух резонансных форм:



с преимущественным вкладом второй. Наличие одинаковых (в пределах погрешности определения) геометрических параметров этого фрагмента в разных соединениях позволяет предполагать, что они адекватно отображают его электронное строение. Обращают на себя внимание высокие значения расстояний $C_{(10)}$—$Cl_{(3)}$ и $C_{(12)}$—$Cl_{(6)}$ в соединении IIв — 1,838 и 1,882 Å соответственно. Даже в хлорзамещенных циклогексанах связь $C_{(sp3)}$—Cl не превышает 1,81 Å [8]. Стерическими факторами подобное удлинение связей объяснить не удается, так как при аналогичных внутримолекулярных невалентных контактах в соединении IIб связи $C_{(10)}$—$Cl_{(3)}$ (1,713 Å) и $C_{(12)}$—$C_{(17)}$ (1,443 Å) имеют нормальные значения (табл. 2).

Структура VII содержит две кристаллографически независимые молекулы. Пиридиновый и 1,3-дитиоловый циклы сочленены по положениям 4 и 5 (рис. 3). Соответствующие длины связей и валентные углы в двух кристаллографически независимых молекулах равны в пределах экспериментальных погрешностей (табл. 3), что свидетельствует о достоверности полученных результатов, несмотря на немалую величину фактора недостоверности.

Бициклы с точностью 0,02 Å плоские. Выходы атомов, связанных с кольцом, из среднеквадратичной плоскости не превышают 0,08 Å. Расстояния между атомами серы и атомами углерода карбонильных групп и

Таблица 1

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в соединениях IIб и IIв

Связь	d, Å (IIв)	d, Å (IIб)	Связь	d, Å (IIв)	d, Å (IIб)
S(1)—C(14)	1,670(5)	1,648(5)	N(8)—C(15)	1,467(7)	1,494(9)
S(2)—C(11)	1,764(5)	1,761(6)	N(8)—C(16)	1,478(6)	1,467(8)
S(2)—C(14)	1,789(6)	1,787(5)	C(9)—C(10)	1,379(8)	1,368(7)
Cl(3)—C(10)	1,838(7)	1,713(6)	C(10)—C(11)	1,372(7)	1,389(7)
Cl(4)—C(9)	1,681(5)	1,708(6)	C(11)—C(12)	1,390(9)	1,409(8)
Cl(5)—C(13)	1,733(5)	1,735(5)	C(12)—C(13)	1,345(7)	1,367(7)
N(7)—C(9)	1,355(7)	1,348(7)	N(6)—C(17)	.	1,134(8)
N(7)—C(13)	1,331(6)	1,315(6)	Cl(6)—C(12)	1,882(6)	
N(8)—C(14)	1,321(7)	1,321(7)			

Угол	ω (IIв)	ω (IIб)	Угол	ω (IIв)	ω (IIб)
C(11)—S(2)—C(14)	100,9(2)	101,7(3)	C(10)—C(11)—C(12)	116,8(5)	117,5(5)
C(9)—N(7)—C(13)	117,3(4)	117,2(5)	C(11)—C(12)—C(13)	119,2(5)	118,6(5)
C(14)—N(8)—C(15)	122,3(5)	118,9(5)	Cl(5)—C(13)—N(7)	113,8(3)	115,6(4)
C(14)—N(8)—C(16)	124,0(4)	124,1(5)	Cl(5)—C(13)—C(12)	121,4(4)	120,1(4)
C(15)—N(8)—C(16)	113,6(4)	116,8(5)	N(7)—C(13)—C(12)	124,6(5)	124,2(5)
Cl(4)—C(9)—N(7)	117,1(4)	114,1(4)	S(1)—C(14)—S(2)	121,1(3)	121,3(3)
Cl(4)—C(9)—C(10)	122,4(4)	122,3(4)	S(1)—C(14)—N(8)	125,3(4)	126,3(4)
N(7)—C(9)—C(10)	120,5(5)	123,5(5)	S(2)—C(14)—N(8)	113,6(4)	112,4(4)
Cl(3)—C(10)—C(9)	116,8(4)	120,0(4)	N(6)—C(17)—C(12)		176,3(7)
Cl(3)—C(10)—C(11)	121,8(4)	121,1(4)	C(11)—C(12)—C(17)		120,4(5)
C(9)—C(10)—C(11)	121,4(5)	118,9(5)	C(13)—C(12)—C(17)		120,9(5)
S(2)—C(11)—C(10)	122,4(4)	121,6(4)	Cl(6)—C(12)—C(11)	122,0(4)	
S(2)—C(11)—C(12)	120,6(4)	120,5(4)	Cl(6)—C(12)—C(13)	188,8(4)	

Таблица 2

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в двух независимых молекулах VII

Связь	d, Å	d, Å	Связь	d, Å	d, Å
Cl(1)—C(9)	1,707(7)	1,710(6)	N(6)—C(12)	1,308(9)	1,311(8)
Cl(2)—C(12)	1,734(7)	1,718(6)	N(7)—C(13)	1,174(9)	1,154(9)
S(3)—C(10)	1,731(6)	1,714(6)	C(8)—C(9)	1,409(9)	1,392(9)
S(3)—C(14)	1,797(7)	1,789(7)	C(8)—C(13)	1,42(1)	1,438(9)
S(4)—C(11)	1,733(6)	1,740(6)	C(9)—C(10)	1,39(1)	1,400(8)
S(4)—C(14)	1,778(7)	1,769(7)	C(10)—C(11)	1,366(8)	1,378(8)
O(5)—C(14)	1,168(9)	1,178(9)	C(11)—C(12)	1,399(8)	1,392(9)
N(6)—C(8)	1,335(9)	1,354(8)			

Угол	ω	ω	Угол	ω	ω
C(10)—S(3)—C(14)	95,0(3)	94,3(3)	C(9)—C(10)—C(11)	118,9(6)	116,9(5)
C(11)—S(4)—C(14)	95,7(3)	95,4(3)	S(4)—C(11)—C(10)	117,5(4)	116,2(4)
C(8)—N(6)—C(12)	116,4(6)	117,5(6)	S(4)—C(11)—C(12)	123,9(5)	123,0(5)
N(6)—C(8)—C(9)	124,2(6)	123,3(6)	C(10)—C(11)—C(12)	118,5(5)	120,8(5)
N(6)—C(8)—C(13)	117,5(6)	117,0(6)	Cl(2)—C(12)—N(6)	117,5(5)	118,0(5)
C(9)—C(8)—C(13)	118,3(6)1	119,7(6)	Cl(2)—C(12)—C(11)	117,8(5)	119,2(5)
Cl(1)—C(9)—C(8)	121,7(5)	121,1(5)	N(6)—C(12)—C(11)	124,7(6)	122,8(6)
Cl(1)—C(9)—C(10)	121,2(5)	120,3(5)	N(7)—C(13)—C(8)	178,5)7)	178,7(7)
C(8)—C(9)—C(10)	117,1(6)	118,6(5)	S(3)—C(14)—S(4)	113,5(4)	114,5(4)
S(3)—C(10)—C(9)	122,8(5)	123,5(4)	S(3)—C(14)—O(5)	122,1(6)	121,7(6)
S(3)—C(10)—C(11)	118,3(5)	119,5(4)	S(4)—C(14)—O(5)	124,4(6)	123,8(6)

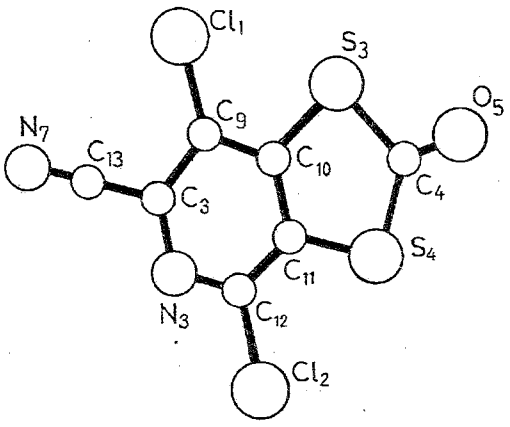
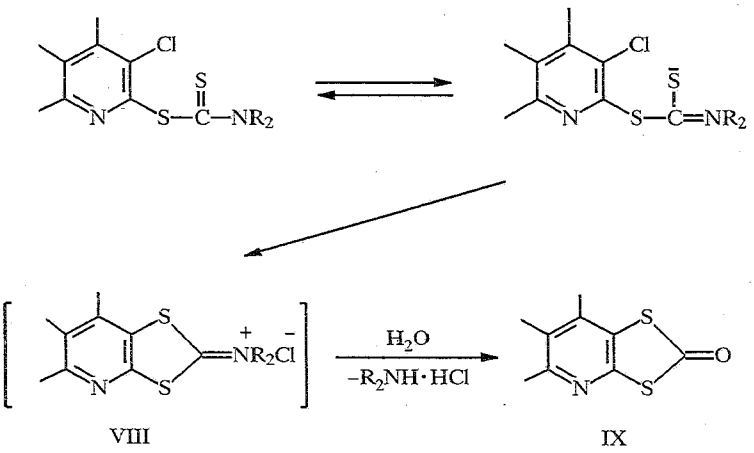


Рис. 3. Строение молекулы 4,7-дихлор-6-циан-1,3-дитиоло[4,5-c]пиридин-2-она (VII)

пиридиновых колец заметно различаются. Так, среднее расстояние S—C (пиридин) равно 1,73 Å, в то время как S—C(C=O) — 1,78 Å и приближается к значениям, характерным для аналогичных связей с атомом углерода в sp^3-гибридном состоянии [9]. Разница в длинах связей 0,05 Å почти на порядок превышает погрешности определения и, что существенно, имеет место в обеих кристаллографически независимых молекулах. Удовлетворительного объяснения этого факта мы не имеем. Остальные связи в молекулах имеют стандартные значения. Укороченные межмолекулярные контакты в кристалле отсутствуют.

Следует отметить, что во всех случаях, сопровождающихся образованием производных 1,3-дитиолопиридинов из реакционных смесей, были выделены хлоргидраты диалкиламинов, первоначально входивших в состав тиоамидных фрагментов, что позволяет представить образование соединений IX через иминиевый интермедиат VIII в результате гидролиза последнего в присутствии молекул воды, содержащейся в исходном дитиокарбамате, по схеме:



VIII IX

На основании проведенных исследований показано, что образование циклических производных VI и VII при взаимодействии ряда полихлорпиридинов с гидратами диалкилдитиокарбаматов натрия контро-

Таблица 3

Координаты атомов ($\times 10^4$) соединения IIв

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
$S_{(1)}$	8646(1)	2011(1)	1803(1)	$C_{(15)}$	7125(4)	3295(5)	640(7)
$S_{(2)}$	9665(1)	3936(1)	1159(1)	$C_{(16)}$	8024(4)	4850(4)	266(5)
$Cl_{(3)}$	11274(1)	2373(2)	149(1)	$C_{(17)}$	6490(4)	3734(4)	1502(4)
$Cl_{(4)}$	12471(1)	1252(1)	2028(1)	$C_{(18)}$	5808(3)	4422(5)	1181(9)
$Cl_{(5)}$	10660(1)	2696(1)	5526(1)	$C_{(19)}$	5220(4)	4847(6)	2005(7)
$Cl_{(6)}$	9308(2)	4062(2)	3991(1)	$C_{(20)}$	5320(6)	4590(7)	3142(8)
$N_{(7)}$	11456(2)	2054(3)	3652(4)	$C_{(21)}$	5985(5)	3905(7)	3491(8)
$N_{(8)}$	7994(2)	3751(3)	729(4)	$C_{(22)}$	6589(5)	3500(6)	2710(6)
$C_{(9)}$	11595(3)	1995(4)	2483(5)	$C_{(23)}$	7991(3)	4900(4)	-1041(4)
$C_{(10)}$	11039(3)	2536(5)	1717(6)	$C_{(24)}$	7370(3)	5546(5)	-1589(6)
$C_{(11)}$	10338(8)	3156(3)	2110(5)	$C_{(25)}$	7338(4)	5644(5)	-2787(6)
$C_{(12)}$	10224(4)	3223(4)	3314(6)	$C_{(26)}$	7934(5)	5111(6)	-3449(7)
$C_{(13)}$	10765(3)	2644(3)	4018(4)	$C_{(27)}$	8570(4)	4437(5)	-2936(6)
$C_{(14)}$	8668(4)	3232(4)	1222(4)	$C_{(28)}$	8601(3)	4335(4)	-1726(5)

лируется наличием электроноакцепторного заместителя (более акцепторного, чем атомы хлора, например, цианогруппы) и его локализацией в положениях 2 или 4 пиридинового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений измерены на приборе Specord M-80 в хлороформе, спектры ЯМР зарегистрированы в растворах $CDCl_3$, ДМСО-D_6 — 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).

Параметры элементарных ячеек определены фотометодом и уточнены в дифрактометре ДРОН-1,5. Экспериментальный материал получен в автоматическом дифрактометре ДАР-УМ на монохроматизированном CuKα-излучении. Структуры определены прямым статистическим методом с последующими расчетами серий электронной плотности. Уточнение МНК проведено в анизотропном полноматричном приближении. Низкое качество получаемых кристаллов не позволило добиться более низких значений R-факторов, а также локализовать атомы H в соединениях IIб и IIв. Координаты атомов приведены в табл. 3—5.

(2,3,5,6-Тетрахлорпиридил-4)-N,N-диметилдитиокарбамат (IIа, $C_8H_6Cl_4N_2S_2$). К раствору 0,01 моль соединения Ia в 50...70 мл ацетона добавляют при перемешивании при комнатной температуре 0,013...0,015 моль дигидрата диметилдитиокарбамата натрия. Реакционную массу перемешивают в течение 3...5 ч. Удаляют фильтрованием осадок NaCl. Растворитель упаривают, остаток промывают водой, экстрагируют хлороформом, экстракт сушат, удаляют растворитель, продукт перекристаллизовывают из метанола или бензола. Выход 89%, желтые кристаллы, $T_{пл}$ 166...168 °C (метанол). Найдено: $[M\text{-}Cl]^+$ 299. ИК спектр: 1510, 1525 $см^{-1}$ (C=S). Спектр ПМР: 3,44 и 3,51 м. д. (3H, с, NMe_2). ЯМР ^{13}C: 42,4 и 45,4 (2с, NMe_2), 136,4 (с, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$), 144,8 (с, $C_{(4)}$), 146,3 (с, $C_{(2)}$, $C_{(6)}$), 187,7 м. д. (с, C=S).

(2,3,5,6-Тетрахлорпиридил-4)-N,N-дибензилдитиокарбамат (IIв, $C_{20}H_{14}N_2Cl_4S_2$). Получен аналогично соединению IIа с использованием дибензилдитиокарбамата натрия. Выход 80%, желтые кристаллы, $T_{пл}$ 149...150 °C (гексан). Найдено: $[M\text{-}Cl]^+$ 451. ИК спектр: 1510, 1525 $см^{-1}$ (C=S). ЯМР ^{13}C: 55,6, 56,2 (2с, $2CH_2$), 121,1...129,3 м, 133,7 с, 134,7 с ($2C_6H_5$), 136,3 (с, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$), 144,8 (с, $C_{(4)}$), 146,3 (с, $C_{(2)}$, $C_{(6)}$), 189,9 м. д. (с, C=S).

Взаимодействие соединения Iб с дигидратом диметилдитиокарбамата натрия. К раствору 1,21 г (0,005 моль) соединения Iб в 50 мл ацетона добавляют при перемешивании при комнатной температуре 0,0075 моль реагента. Реакционную смесь перемешивают 2...3 ч. Выпадает желтый осадок, который отфильтровывают, промывают на фильтре водой, затем ацетоном, сушат. Получают 0,7 г соединения III. Фильтрат упаривают, промывают водой, сушат. Хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент бензол). Получают 0,81 г соединения IIб и дополнительно 0,16 г соединения III.

Таблица 4

Координаты атомов ($\times 10^4$) соединения IIб

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
$S_{(1)}$	−879(1)	−1511(1)	10238(3)	$C_{(10)}$	578(2)	−1571(5)	7165(9)
$S_{(2)}$	−877(1)	−3388(1)	6837(3)	$C_{(11)}$	−26(2)	−2633(5)	8141(9)
$Cl_{(3)}$	505(1)	−801(2)	4827(3)	$C_{(12)}$	80(2)	−3192(5)	10086(9)
$Cl_{(4)}$	2019(1)	79(1)	6912(3)	$C_{(13)}$	766(2)	−2680(4)	10889(9)
$Cl_{(5)}$	922(1)	−3354(1)	13247(2)	$C_{(14)}$	−1271(2)	−2527(4)	8114(9)
$N_{(6)}$	−973(3)	−5164(5)	1214(1)	$C_{(15)}$	−2300(3)	−2216(6)	811(1)
$N_{(7)}$	1342(2)	−1694(4)	9937(7)	$C_{(16)}$	−2200(3)	−3683(6)	522(1)
$N_{(8)}$	−1895(2)	−2835(4)	7200(8)	$C_{(17)}$	−524(3)	−4295(5)	11191(9)
$C_{(9)}$	1241(2)	−1154(5)	808(1)				

Таблица 5

Координаты атомов ($\times 10^4$) соединения VII

Атом	x	y	z
$Cl_{(1)}$	0,5626(2)	0,2492(2)	1,2667(1)
$Cl_{(2)}$	0,2737(1)	0,4655(2)	1,0057(1)
$S_{(3)}$	0,6134(2)	0,1642(2)	1,0923(1)
$S_{(4)}$	0,4669(2)	0,2629(2)	0,9669(1)
$O_{(5)}$	0,6345(6)	0,1021(7)	0,9472(3)
$N_{(6)}$	0,3286(5)	0,4375(6)	1,1495(3)
$N_{(7)}$	0,3412(6)	0,4483(7)	1,3456(3)
$C_{(8)}$	0,3906(5)	0,3863(7)	1,2053(4)
$C_{(9)}$	0,4831(5)	0,3048(7)	1,1927(4)
$C_{(10)}$	0,5049(5)	0,2672(6)	1,1171(4)
$C_{(11)}$	0,4396(5)	0,3157(6)	1,0598(3)
$C_{(12)}$	0,3537(5)	0,4021(7)	1,0794(4)
$C_{(13)}$	0,3641(6)	0,4220(7)	1,2820(4)
$C_{(14)}$	0,5831(6)	0,1642(8)	0,9913(4)
$Cl_{(1')}$	−0,0432(2)	0,2886(2)	1,0246(1)
$Cl_{(2')}$	0,2068(2)	−0,0002(2)	0,7664(1)
$S_{(3')}$	−0,1174(2)	0,3301(2)	0,8496(1)
$S_{(4')}$	0,0103(2)	0,1960(2)	0,7248(1)
$O_{(5')}$	−0,1572(6)	0,3550(7)	0,7034(3)
$N_{(6')}$	0,1688(5)	0,0620(6)	0,9091(3)
$N_{(7')}$	0,1787(5)	0,0930(7)	1,1054(3)
$C_{(8')}$	0,1136(6)	0,1274(7)	0,9652(3)
$C_{(9')}$	0,0245(5)	0,2109(7)	0,9511(3)
$C_{(10')}$	−0,0090(5)	0,2305(6)	0,8751(3)
$C_{(11')}$	0,0498(5)	0,1649(7)	0,8190(3)
$C_{(12')}$	0,1376(7)	0,0824(7)	0,8381(3)
$C_{(13')}$	0,1506(6)	0,1074(7)	1,0427(4)
$C_{(14')}$	−0,0991(6)	0,3044(8)	0,7489(4)

(2,5,6-Трихлор-3-цианпирид-4-ил)-N,N-диметилдитиокарбамат (IIб, $C_9H_4N_3Cl_3S_2$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 150...151 °С (метанол). Найдено: $[M-Cl]^+$ 290. ИК спектр: 1510, 1520 $см^{-1}$ (C=S). Спектр ПМР: 3,40 (3Н, с), 3,52 м. д. (3Н, с, NMe_2). ЯМР ^{13}C: 42,9 и 45,4 (2с, NMe), 112,7 (с, CN), 118,0 (с, $C_{(3)}$), 136,5 (с, $C_{(5)}$), 148,6 (с, $C_{(4)}$), 149,6 (с, $C_{(2)}$), 152,7 (с, $C_{(6)}$), 188,9 м. д. (с, C=S).

(3,6-Дихлор-5-цианпиридин)-2,4-бис-[N,N-диметилдитиокарбамат] (III, $C_{12}H_6Cl_2N_4S_4$). Желтые кристаллы, $T_{разл}$ 200 °С (бензол). ИК спектр: 1510, 1525 $см^{-1}$ (C=S). Спектр ПМР: 3,49, 3,55 м. д. (6Н, с, NMe_2). ЯМР ^{13}C: 42,9, 43,8, 44,8, 45,4 (4с, $2NMe_2$), 113,1 (с, CN), 117,5 (с, $C_{(5)}$), 139,5 (с, $C_{(3)}$), 147,0 (с, $C_{(4)}$), 150,2 (с, $C_{(6)}$), 158,2 (с, $C_{(2)}$), 186,8, 187,5 м. д. (с, C=S).

Взаимодействие соединения Iв с дигидратом диметилдитиокарбамата натрия . А. К перемешиваемому при комнатной температуре раствору 0,484 г (0,002 моль) соединения Iв в 40 мл ацетона добавляют 0,72 г (0,004 моль) реагента, растворенного в 50 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают 3 ч, фильтруют, упаривают, промывают водой, экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат, упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент бензол—этилацетат, 15 : 1). Получают 0,7 г соединения IV. Выход 85%.

Б.Реакционную смесь, полученную аналогично примеру А, кипятят в течение 12 ч, далее обрабатывают аналогично А. Реакционную смесь хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент бензол—гексан, 2 : 1). Получают 0,18 г (10%) соединения V и 0,69 г (44%) соединения VI.

В. Кипятят 0,2 г (0,00049 моль) соединения IV в 20 мл ацетона в течение 10 ч. Обработка аналогично примеру А, элюент бензол. Получают 0,07 г (50%) соединения VI и 0,017 г (10%) соединения V.

Г. Кипятят 0,1 г (0,00029 моль) соединения V в 10 мл ацетона в течение 8 ч. Обработка аналогично примеру В. Получают 0,048 г (70%) соединения VI.

(3,5-Дихлор-4-цианпиридин)-2,6-бис-[N,N-диметилдитиокарбамат] (IV, $C_{12}H_6Cl_2N_4S_4$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 179 °С. ИК спектр: 1505, 1520 $см^{-1}$ (C=S). Спектр ПМР: 3,67, 3,68, 3,70, 3,73 м. д. (12Н, 4с, $2NMe_2$). ЯМР ^{13}C: 42,6, 43,2, 44,9, 45,6 (4с, $2NMe_2$), 113,0 (с, CN), 132,0 и 132,8 (2с, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$), 137,7 (с, $C_{(4)}$), 154,0, 154,8 (2с, $C_{(2)}$, $C_{(6)}$), 187,4, 188,1 м. д. (2с, C=S).

(2-Оксо-6-хлор-7-циан-1,3-дитиоло[4,5-*b*]пирид-5-ил)-N,N-диметилдитиокарбамат (V, $C_{12}H_6ClN_3OS_4$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 128...129 °С. Найдено: $[M-Cl]^+$ 312. ИК спектр: 1505, 1520 $см^{-1}$ (C=S), 1700, 1720 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР: 3,67, 3,68 м. д. (6Н, 2с, NMe_2). ЯМР ^{13}C: 42,4, 45,2 (2с, NMe_2), 113,3 (с, CN), 124,0 (с, $C_{(4)}$), 129,1 (с, $C_{(7)}$), 133,1 (с, $C_{(6)}$), 154,5 (с, $C_{(8)}$), 156,4 (с, $C_{(5)}$), 183,3 (с, $C_{(2)}$), 188,4 м. д. (с, C—S).

8-Циано-бис-1,3-дитиоло[4,5-*b* : 4',5'-*e*]пиридин-2,6-дион (VI, $C_8N_2O_2S_4$). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 204...205 °С. Найдено: M^+ 284. ИК спектр: 1700, 1710 $см^{-1}$ (C=O). ЯМР ^{13}C: 108,4 (с, $C_{(3')}$, $C_{(4')}$), 113,9 (с, CN), 131,3 (с, $C_{(8)}$), 152,4 (с, $C_{(7')}$, $C_{(8')}$), 183,1 м. д. (с, $C_{(2)}$, $C_{(6)}$).

4,7-Дихлор-6-циан-1,3-дитиоло[4,5-*c*]пиридин-2-он (VII, $C_7Cl_2N_2OS_2$). К перемешиваемому при комнатной температуре раствору 2,42 г (0,01 моль) соединения IIг в 70 мл ацетона добавляют раствор в ацетоне 0,02 моля дигидрата диметилдитиокарбамата натрия (N,N-диэтилдитиокарбамата натрия или N-морфолинокарбодитиоата натрия). Реакционную смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре, фильтруют, упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент бензол—гексан, 1 : 2). Получают 2,18 г (83%) соединения VII. Белые кристаллы, $T_{пл}$ 121...122 °С (гексан). Найдено: M^+ 262. ИК спектр: 1690, 1760 $см^{-1}$. ЯМР ^{13}C: 113,0 (с, CN), 128,1 (с, $C_{(2)}$), 128,7 (с, $C_{(5)}$), 134,6 (с, $C_{(3)}$), 142,0 (с, $C_{(4)}$), 145,4 (с, $C_{(6)}$), 182,0 м. д. (с, C=O).

Кристаллы соединений IIб,в и VII принадлежат к моноклинной сингонии со следующими кристаллографическими параметрами:

Параметр	IIв $C_{20}H_{14}N_2Cl_4S_2$	IIб $C_9H_4N_3Cl_3S_2$	VII $C_7Cl_2N_2OS_2$
a, Å	15,249 (6)	21,573 (7)	11,706 (5)
b	12,532 (5)	11,699 (5)	9,177 (5)
c	11,435 (5)	5,979 (3)	17,443 (6)
γ	87,8(1)	120,7 (2)	97,25 (5)
V, Å	2183,6	1297,5	1858,9
M	417,4	324,6	263,1
Z	4	4	8
$d_{выч}$,г/$см^3$	1,277	1,671	1,891
Пр. группа	P $2_1/n$	P $2_1/a$	P $2_1/a$
Число отражений	1878	1449	2055
R-фактор	0,082	0,064	0,072

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Промоненков В. К., Кобраков К. И., Швейхгеймер М. Г.-А., Руденко В. А., Шиманская М. В., Лейтис Л. Я.* // Итоги науки и техники (органическая химия)/ Науч. ред. Кабачник М. И. — М.: ВИНИТИ, 1990. — Т. 16. — С. 314.
2. *Mertel H. E.* Pyridine and its derivatives/ Ed. Klingsberg E. — N.Y.: Intersci. Publ., 1961. — Pt 2. — P. 299.
3. Pat. 3825548 US /*Kurihara N. D., Bublitz D. E.* // C. A. — 1974. — Vol. 81. — 120647k.
4. *Смит Д. М.* Общая органическая химия / Под ред. Кочеткова Н. К. — М.: Химия, 1985. — Т. 8. — С. 46.
5. *Сипягин А. М., Пальцун С. В., Карцев В. Г.* // ДАН. — 1990. — Т. 312. — С. 900.
6. *Мельников Н. Н.* Пестициды. Химия, технология и применение. — М.: Химия, 1987. — С. 596.
7. *Джафаров Н. Х., Гусейнова М. К., Мустафаев Н. П., Гусейнзаде С. М.* // Кристаллография. — 1982. — Т. 27. — С. 255.
8. *Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.* Строение органического вещества. — М.: Наука, 1982. — С. 419.
9. *Barnes J. C., Paton J. D., Nichols B. H.* // Acta Cryst. Sect. B. — 1982. — Vol. 38. — P. 1525.

Институт химической физики в Черноголовке РАН, Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 02.08.93