

И. С. Поддубный, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин

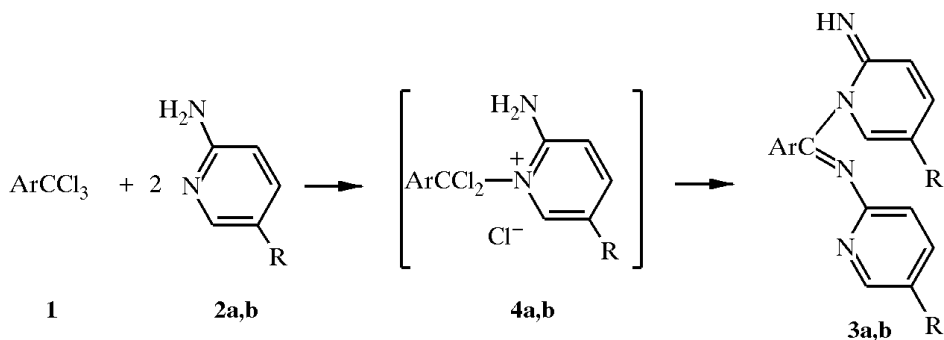
РЕАКЦИИ МЕЗИТОТРИХЛОРИДА С 2-АМИНО- И 2-АМИНО-5-БРОМПИРИДИНАМИ

Обнаружено новое направление реакций трихлорметиларенов с пиридинами: взаимодействие мезитотрихлорида с 2-амино- и 2-амино-5-бромпиридинами не останавливается на стадии образования пиридиновой соли, а приводит к своеобразным амидинам — 1-[α -(2-пиридилимино)-2,4,6-триметилбензил]-2-пиридонимину и его 5-бромзамещенному.

Ключевые слова: 2-аминопиридин, 2-амино-5-бромпиридин, 1-[α -(5-бром-2-пиридилимино)-2,4,6-триметилбензил]-5-бром-2-пиридонимин, мезитотрихлорид, 1-[α -(2-пиридилимино)-2,4,6-триметилбензил]-2-пиридонимин, реакции с 2,4,6-триметилбензотрихлоридом.

Ранее нами было установлено [1, 2], что природа продуктов взаимодействия трихлорметиларенов с пиридинами определяется строением реагирующих соединений. Так, бензотрихлорид, 2,4-диметилбензотрихлорид и 2,4,5-триметилбензотрихлорид дают с пиридином биспиридиновые соли, которые, очевидно, являются результатом взаимодействия первично возникающих нестабильных монопиридиновых солей — хлоридов N-(α,α -дихлорарилметил)пиридиния со второй молекулой пиридина. Монопиридиновые соли, возникающие в реакциях пиридина и его 3-замещенных с *o,o'*-диметилзамещенными бензотрихлоридами, в частности мезитотрихлоридом (**1**), присоединяют нуклеофил — вторую молекулу пиридина или хлорид-анион — по положению 4, давая 4-пиридинызамещенные 1,4-дигидропиридины или 4-хлор-1,4-дигидропиридины соответственно, ароматизация последних с переносом водорода из положения 4 дигидропиридинового цикла на бензильную дихлорметиленовую группу приводит к дихлоридам N-(α -хлорарилметил)-4-(пиридины)пиридиния или хлоридам N-(α -хлорарилметил)-4-хлорпиридиния. Реакция мезитотрихлорида с 4-пиколином останавливается на стадии монопиридиновой соли. Наконец, 2-пиколин и 2,6-лутидин не способны к образованию пиридиновых солей с трихлорметиларенами.

Нами обнаружено, что при реакциях трихлорметиларенов с аминокпиридинами, имеющими два нуклеофильных центра, образуются не пиридиновые или пиридилпиридиновые соли, а продукты замещения. Взаимодействие мезитотрихлорида **1** с 2-аминопиридином (**2a**) и 2-амино-5-бромпиридином (**2b**) в молярных соотношениях реагентов 1 : 2 приводит к довольно необычным амидинам (**3a,b**) с выходами 50–60%. Строение этих соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрометрии.



Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂; **a** R = H, **b** R = Br

Образование этих «аномальных» продуктов можно объяснить следующим образом: на первой стадии взаимодействия трихлорида **1** с 2-аминопиридинами **2a,b** возникает монопиридиновая соль **4**, которая вследствие пониженной электрофильности пиридинового цикла (в частности, положения 4) не способна к присоединению хлорид-иона и атакуется аминогруппой второй молекулы пиридина с замещением подвижного атома хлора дихлорбензильного фрагмента. Нуклеофильное замещение этого атома хлора на пиридиновую группу с участием эндоциклического атома азота пиридинового кольца и образованием биспиридиновых солей, по-видимому, невозможно из-за стерических препятствий, создаваемых *o*-метильными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C измерены в импульсном режиме с Фурье-преобразованием на спектрометрах Bruker WM-250 (250 МГц по ¹H) и AM-300 (300 МГц по ¹H, 75.5 МГц по ¹³C). Стабилизация условий резонанса осуществлялась по сигналам ¹H растворителя. ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer 577 (растворы в хлороформе). Масс-спектры получены на приборе Kratos MS-30 с прямым вводом образца в ионный источник, энергия ионизации 70 эВ, ток эмиссии 100 мкА. Температуры плавления измерены на микроскопном столике Voetius и не корректировались.

Взаимодействие 2,4,6-триметилбензотрихлорида (1) с 2-амино-5-бромпиридином (2b). В раствор 0.7 мл (0.48 г, 3.54 ммоль) трихлорида **1** в 6 мл абс. СНСl₃ вносят порциями при перемешивании 1.22 г (7.07 ммоль) аминопиридина **2b**, кипятят 35 мин и далее выдерживают 25 сут при комнатной температуре. Отфильтровывают выпавший осадок гидрохлорида 2-амино-5-бромпиридина (0.57 г, 38%), т. пл. 186–188 °С. М = 172 и 174 (1 атом Br). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.: 7.02 (1H, д, J_{3,4} = 9.6 Гц, 3-H); 8.02 (1H, д, J_{4,6} = 2.5 Гц, 4-H); 8.24 (1H, д, 6-H); 8.15 (2H, уш., NH₂). Фильтрат упаривают, остаток растворяют в 6 мл этанола и 0.5 мл воды, к раствору добавляют 0.6 мл (12 ммоль) гидразингидрата. Смесь выдерживают при комнатной температуре 16 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом, водой, высушивают и получают 0.91 г (54%) 1-[a (5-бром-2-пиридилимино)-2,4,6-триметилбензил]-5-бром-2-пиридонимина **3b**, с т. пл. 189–191 °С. М = 472, 474, 476 (2 атома Br). Найдено, %: С 50.50; Н 3.78; Br 32.78; N 11.89. С₂₀H₁₈Br₂N₄. Вычислено, %: С 50.65; Н 3.83; Br 33.70; N 11.82. ИК спектр, см⁻¹ (СНСl₃, 0.005 моль/л): 3400 (νNH); 1630, 1615 (νC=N); 1565, 1455, 1415 (νC = C_{аром}). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 2.24 (6H, с, 2- и 6-Me); 2.28 (3H, с, 4-Me); 6.43 (1H, д, J_{3,4} = 8.6 Гц, 3-H); 6.75 (2H, с, 3- и 5-H мезитила); 6.77 (1H, уш., NH); 7.44 (1H, д, J_{3,4} = 8.6, J_{4,6} = 2.2 Гц, 4-H); 7.69 (1H, д, J_{3,4'} = 9.0, J_{4,6'} = 2.0 Гц); 8.26 (1H, д, J_{4,6} = 2.2 Гц, 6-H); 8.66 (1H, д, J_{3,4'} = 9.0 Гц, 3'-H); 9.83 (1H, уш. с, 6'-H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 19.94 (2- и 6-Me мезитила); 21.47 (4-Me мезитила); 113.08, 113.94 (C₍₅₎, C_(5')); 116.03, 117.19 (C₍₃₎, C_(3'));

128.37 (C₍₃₎ и C₍₅₎ мезитила); 131.59 (C₍₁₎ мезитила); 135.22 (C₍₂₎ и C₍₆₎ мезитила); 139.44, 140.56 (C₍₄₎, C_(4')); 139.67 (C₍₄₎ мезитила); 147.97, 149.31 (C₍₆₎, C_(6')); 151.82 (C₍₂₎); 156.53 (C амидина); 160.24 (C_(2')).

Взаимодействие 2,4,6-триметилбензотрхлорида 1 с 2-аминопиридином (2а).

В условиях предыдущего опыта из 5.56 ммоль трихлорида 1 и 11.11 ммоль 2-аминопиридина получают 0.75 г (51%) 1-[α -(2-пиридилимино)-2,4,6-триметилбензил]-2-пиридонимина 3а с т. пл. 180–182 °С. M⁺ = 316. Найдено, %: С 75.81; Н 6.32; N 17.75. C₂₀H₂₀N₄. Вычислено, %: С 75.92; Н 6.37; N 17.71. ИК спектр, см⁻¹(CHCl₃, 0.01 моль/л): 3410 (ν NH); 1635, 1617 (ν C=N); 1580, 1465, 1417 (ν C=C_{аром}). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.19 (3H, с, 4-Me); 2.28 (6H, с, 2- и 6-Me); 6.25 (1H, д, J₃₄ = 9.0 Гц, 3-H); 6.49 (1H, м, 5-H); 6.70 (2H, с, 3- и 5-H мезитила); 7.14 (1H, д, J_{3,4'} = 9.0 Гц, 3'-H); 7.43 (2H, м, 4-H и 5'-H); 7.97 (1H, м, 4'-H); 8.24 (1H, д, J₅₆ = 5.4 Гц, 6-H); 8.61 (д, J_{5',6'} = 5.4 Гц, 6'-H); 7.90 (1H, уш., NH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. I. Belen'kii, I. S. Poddubnyi, M. M. Krayushkin, *Tetrah. Lett.*, **36**, 5075 (1995).
2. Л. И. Беленький, И. С. Поддубный, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 830 (1995).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913
e-mail: LB@1september.ru*

Поступило в редакцию 06.11.99