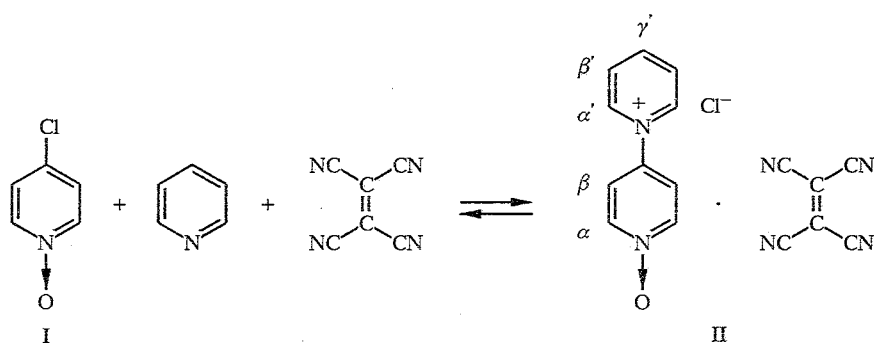


Л. Л. Родина, А. В. Рыжаков, О. О. Алексеева

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ХЛОРИДА  
4-(N-ПИРИДИНИЙ)ПИРИДИН-N-ОКСИДА  
С ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕНОМ В СИНТЕЗЕ ЗАМЕЩЕННЫХ  
N-ОКСИДОВ ПИРИДИНОВ

Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучено строение комплекса хлорида 4-(N-пиридиный)пиридин-N-оксида с тетрацианоэтиленом. Результаты исследования, предполагающие использование данного комплекса в синтезе замещенных производных пиридина, подтверждены экспериментально его взаимодействием с кислород- и азотсодержащими нуклеофилами.

Ранее на примере реакции N-оксида 4-хлорпиридина (I) с пиридином и тетрацианоэтиленом нами впервые показано, что связывание ароматических субстратов в комплексы с переносом заряда II существенно облегчает их взаимодействие с нуклеофилами [1].



В отсутствие тетрацианоэтилена данный процесс не протекает. Структура комплекса II была подтверждена ИК, УФ спектрами и качественными реакциями. При попытке выделить хлорид 4-(N-пиридиный)пиридин-N-оксида в свободном состоянии из комплекса II, например, методами колоночной или препаративной тонкослойной хроматографии он количественно разлагается на исходные соединения. Тем не менее, более подробное исследование комплекса II представляет как теоретический, так и практический интерес, особенно в связи с возможностью его использования в синтезе 4-замещенных производных N-оксида пиридина.

Известно, что способность ароматических субстратов к нуклеофильному замещению зависит от наличия достаточно хорошо уходящих групп и высокого общего электронного дефицита  $\pi$ -системы. Действительно, комплекс II содержит один из самых нуклеофугных заместителей — катион пиридиния, а его более высокий (по сравнению с N-оксидом I) электронный дефицит подтвержден нами методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 1), в сравнении с модельным соединением — гидрохлоридом пиридиния (V).

В соответствии с литературными данными [2], одна группа сигналов в спектре комплекса II соответствует катиону пиридиния, другая — характерна для N-оксидного фрагмента. При этом сигналы от атомов C( $\alpha$ ) и C( $\beta$ ) незначительно сдвинуты в слабое поле за счет общего дезэкранирования ароматической системы N-оксида при замещении атома хлора на катион

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений I, II и V

Соединение	Химический сдвиг ( $\delta$ , м. д.)					
	$2\text{C}(\alpha)$	$2\text{C}(\beta)$	$\text{C}(\gamma)$	$2\text{C}(\alpha')$	$2\text{C}(\beta')$	$\text{C}(\gamma')$
I	140,39	127,00	129,88	—	—	—
II*	140,56	127,30	132,84	142,09	127,64	146,80
V*	—	—	—	141,90	127,60	146,90

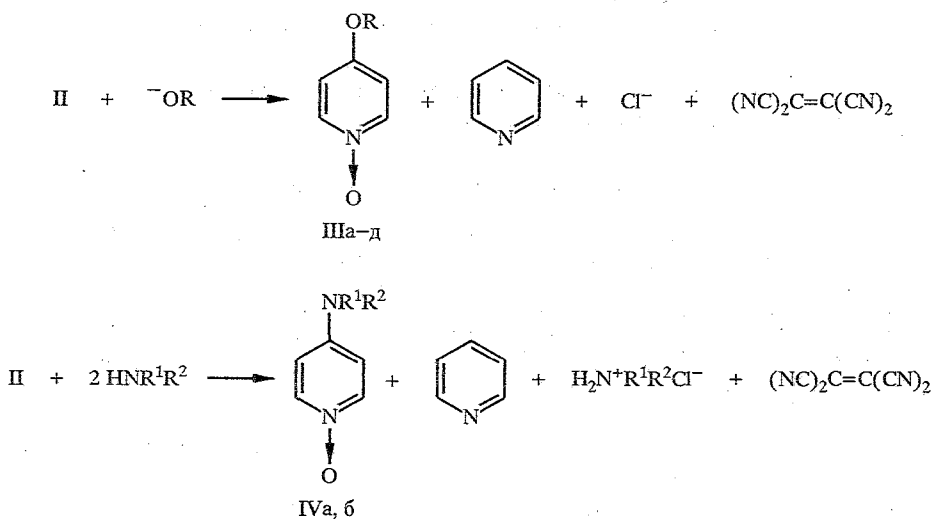
\* Для наглядности нумерация атомов в катионе пиридиния (соединения II и V) приведена со штрихом.

пиридиния и комплексообразования с тетрацианоэтиленом. Очевидно, что наибольший слабополюсный сдвиг (около 3 м. д.) наблюдается для  $\text{C}(\gamma)$  атома. Соответственно комплекс II должен быть более чувствителен к нуклеофильной атаке, чем N-оксид I.

Действительно, при обработке комплекса II гидроксидом калия, алкоксидами натрия, фенолятом натрия или алифатическими аминами в мягких условиях образуются 4-замещенные N-оксиды пиридина (табл. 2).

При использовании N-оксида I данные реакции протекают в более жестких условиях и более продолжительное время. Так, например, взаимодействие его с морфолином протекает только при  $135^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле в течение 5 ч [3]. Кроме того, в этих условиях N-оксиды склонны к заметному дезоксидированию [4].

Непосредственное добавление алкоксидов натрия или вторичных аминов к смеси N-оксида I и тетрацианоэтилена (а не к комплексу II) с целью активации нуклеофильного замещения хлорид-иона не приводит к желаемому результату. В этом случае наблюдается взаимодействие тетрацианоэтилена с нуклеофилами и образование трициановинильных производных типа  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{OR}, \text{NR}^1\text{R}^2$ ) [5, 6], а N-оксид I регенерируется в неизменном виде. Использование же комплекса II как промежуточного соединения позволяет провести реакции нуклеофильного замещения в N-оксиде I.



Ша R=H, б R=CH<sub>3</sub>, в R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, г R=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, д R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IVa R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
б NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>=N-морфолино

Характеристики синтезированных N-оксидов IIIa—д, IVa,б

N-Оксид	$T_{пл}$ , °C	ИК спектр, $\nu_{N-окись}$ , см <sup>-1</sup>	Выход, %
IIIa	240 (с разл.)	—	82
IIIб	82	1275	87
IIIв	124...126 (пикрат)	1270	74
IIIг	175...176	1273	93
IIIд	129...130	1295	68
IVa	75...76	1235	74
IVб	184...185 (гидрохлорид)	1242	69

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C сняты на спектрометре Gemini-200 (200 МГц), растворитель DMSO-D<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры 2% растворов веществ в хлороформе записаны на приборе ИКС-29. Комплекс II синтезировали по методике [1].

**N-Оксид 4-гидроксипиридина (IIIa).** Смесь 337 мг (1 ммоль) комплекса II, 0,28 г (5 ммоль) гидроксида калия и 5 мл воды нагревают 4 ч при 40 °C, подкисляют уксусной кислотой до pH 6, упаривают в вакууме до выпадения осадка. Продукт реакции отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола. Выход 91 мг (82%),  $T_{пл}$  240 °C (с разл.).

**N-Оксид 4-метоксипиридина (IIIб).** К смеси 337 мг (1 ммоль) комплекса II в 5 мл абсолютного метанола добавляют раствор 115 мг (5 ммоль) металлического натрия в 5 мл метанола. Темно-красный раствор оставляют на 24 ч при комнатной температуре, растворитель упаривают в вакууме, остаток тщательно растирают с безводным хлороформом (4 × 5 мл), хлороформный экстракт упаривают в вакууме досуха, остаток перекристаллизовывают из смеси бензола с ацетоном, 1 : 1. Выход 109 мг (87%),  $T_{пл}$  82 °C.

Аналогично получают: N-оксид 4-этоксипиридина (IIIв), используя в качестве растворителя абсолютный этанол; N-оксид 4-бензилоксипиридина (IIIг) — растворитель бензиловый спирт и N-оксид 4-феноксипиридина (IIIд) — смесь диоксана с этанолом, 1 : 1 (реакцию проводят с фенолятом натрия при 70 °C).

**N-Оксид 4-(N-морфолино)пиридина (IVб).** Смесь 337 мг (1 ммоль) комплекса II, 3 мл воды и 0,5 мл (5 ммоль) морфолина нагревают 3 ч при 90 °C, упаривают в вакууме досуха. Выделение продукта реакции проводят, как в предыдущем опыте, перекристаллизовывают из смеси бензола с ацетоном, 2 : 1. Выход 0,14 г (74%),  $T_{пл}$  75...76 °C.

Аналогично получают N-оксид 4-N,N-диэтиламинопиридина (IVa) (табл. 2).

*Авторы выражают признательность Международному научному фонду Сороса за финансовую поддержку данной работы.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжаков А. В., Вапиров В. В., Родина Л. Л. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 955.
2. Breimaier E., Spohn K. H. // Tetrahedron. — 1973. — Vol. 29. — P. 1145.
3. Ochiai E. // J. Org. Chem. — 1953. — Vol. 18. — P. 534.
4. Рыжаков А. В., Елаев Н. П. // ХГС. — 1987. — № 8. — С. 1075.
5. Middleton W. J., Engelhardt V. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — Vol. 80. — P. 2788.
6. McKusick B. C., Heckert R. E., Cairns T. L., Coffman D. D., Mower H. F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — Vol. 80. — P. 2806.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск 185640

Поступило в редакцию 24.12.94

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург 198904