

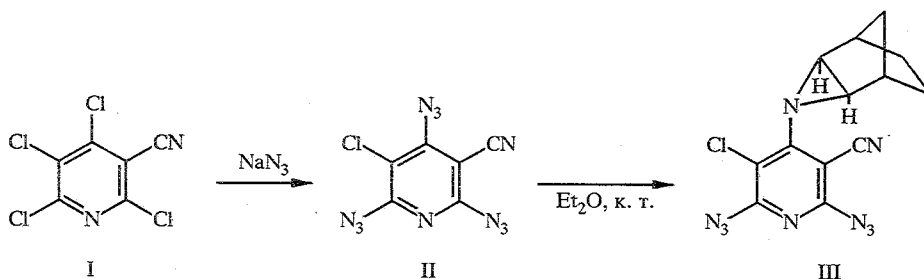
С. В. Чапышев

СИНТЕЗ И РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 2,4,6-ТРИАЗИДО-3-ХЛОР-5-ЦИАНОПИРИДИНА С НОРБОРНЕНОМ

Реакцией 3-цианотетрахлорпиридина с азидом натрия получен 2,4,6-триазидо-3-хлор-5-цианопиридин, который взаимодействует с норборненом региоселективно с образованием азиридинового циклоаддукта только по азидогруппе в положении 4 пиридинового кольца.

Благодаря способности азидной группы легко претерпевать различные превращения с образованием других азотсодержащих функций [1], азидопиридины могут служить перспективными исходными соединениями в синтезе различных функционально замещенных пиридинов. Между тем, химия триазидопиридинов до настоящего времени остается практически неизученной. Отмечалось, что одним из возможных методов синтеза триазидопиридинов могут быть реакции полихлорпиридинов с азидом натрия [2]. Однако проведение реакции 3-цианотетрахлорпиридина с азидом натрия в кипящем ДМФА позволило автору получить только 2-азидо-5-цианотрихлорпиридин [2].

Цель данной работы состояла в изучении возможности синтеза триазидопиридина в реакции 3-цианотетрахлорпиридина с азидом натрия и исследовании реакционной способности получаемого триазидопиридина на примере его реакции с норборненом.



Изучение реакции соединения I с избытком азид натрия показало, что при проведении реакции в водном ацетоне соединение I легко претерпевает нуклеофильное замещение трех атомов хлора в положениях 2, 4 и 6 пиридинового кольца уже в очень мягких условиях (5 °C), образуя триазидопиридин II с выходом 88%.

Состав и строение соединения II полностью согласуется с данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Так, в ИК спектре соединения II наряду с полосой поглощения при 2230 cm^{-1} группы C=N отмечается присутствие трех интенсивных полос поглощения при 2140, 2120 и 2070 cm^{-1} , принадлежащих трем азидным группам. Учитывая, что азидные группы, находящиеся в α -положении пиридинового кольца, способны участвовать в азидотетразольной таутомории [1], представляется интересным также обсудить спектр ЯМР ^{13}C соединения II. Известно, что образование тетразольной таутомерной формы можно наблюдать в спектрах

ЯМР ^{13}C α -азидопиридинов по значительному сдвигу в область сильного поля (130...120 м. д.) сигнала α -атома углерода пиридинового кольца, не вовлеченного в образование тетразольного цикла [3]. Между тем, изучение спектров ЯМР ^{13}C соединения II в диапазоне температур $-20 \dots -50^\circ\text{C}$ показало, что химические сдвиги сигналов для атомов C(2) и C(6) практически не зависят от температуры и наблюдаются соответственно при 154,5 и 154,0 м. д. Это свидетельствует о том, что вследствие сильного электроноакцепторного влияния всех пяти заместителей в пиридиновом кольце триазидопиридин II существует только в виде азидоформы.

Наличие трех азидных групп в соединении II вызывает к нему интерес в плане изучения зависимости реакционной способности азидных групп от их положения в пиридиновом кольце. В качестве модельной реакции для изучения этой зависимости нами была выбрана реакция соединения II с таким сильным диполарофилом, как норборнен [4], что не исключало участие всех трех азидных групп в реакции циклоприсоединения.

Реакцию проводили в эфире при комнатной температуре в темноте. Оказалось, что единственным продуктом реакции с выходом 90% является циклоаддукт III, представляющий собой продукт присоединения норборнена только по азидогруппе в положении 4 соединения II. Как и в случае 4-азидотетрахлорпиридина [5], реакция норборнена с соединением II не останавливалась на стадии образования триазиолинового цикла, а протекала с элиминированием молекулы азота и образованием азиридинового циклоаддукта. Как и следовало ожидать [5, 6], циклоаддукт III имеет наиболее выгодную экзо-конформацию, что следует из отсутствия спин-спинового взаимодействия между протонами азиридинового цикла и мостиковыми протонами СН алифатического фрагмента соединения III, которые дают в спектре ПМР два синглета, соответственно при 2,90 и 2,73 м. д.

Обнаруженная региоселективность реакций циклоприсоединения соединения II может быть полезным синтетическим методом селективной модификации азидных групп в триазидопиридине III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord IR-75. Спектры ПМР получены на приборе Bruker AC-200 с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ^{13}C получены на приборе Bruker AM-400 (100,6 МГц). Контроль за чистотой веществ осуществляли методом ТСХ в системе этилацетат—бензол, 1 : 3, на пластинках Silufol UV-254.

Данные элементного анализа на С, Н и N соединений II и III соответствовали расчетным.

2,4,6-Триазидо-3-хлор-5-цианопиридин (II, C_6ClN_3). К раствору 2,42 г (10 ммоль) соединения I в 200 мл водного ацетона (10% воды) добавляют 2,6 г (40 ммоль) азидата натрия в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в темноте 6 ч, после чего отгоняют растворитель, а к полученному остатку добавляют 200 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этилового спирта. После сушки получают 2,3 г (88%) соединения II. $T_{\text{пл}} 65^\circ\text{C}$. ИК спектр: 2230 (C=N), 2140, 2120, 2070 cm^{-1} (N_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 154,5 (C(2)); 154,0 (C(6)); 149,0 (C(4)); 110,0 (C=N); 107,9 (C(3)); 87,9 м. д. (C(5)).

3-(2,6-Диазидо-3-хлор-5-циано-4-пиридил)-3-азатрицикло[3.2.1.0]октан (III, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_9$). К раствору 0,26 г (1 ммоль) соединения II в 200 мл сухого эфира добавляют 0,38 г (4 ммоль) норборнена в 30 мл эфира. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в темноте в течение двух недель, после чего растворитель отгоняют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из спирта. После сушки получают 0,3 г (90%) соединения III. $T_{\text{пл}} 166\text{--}167^\circ\text{C}$. ИК спектр: 2224 (C=N), 2150, 2130 cm^{-1} (N=N). Спектр ПМР (CDCl_3): 0,94 (1H, д, $J = 11$ Гц, 8- $\text{H}_{\text{эндо}}$); 1,32 (3H, м, 8- $\text{H}_{\text{экзо}}$, 6- и 7а-Н); 1,58 (2H, м, 6- и 7е-Н); 2,73 (2H, с, $\text{H}_{\text{мост}}$); 2,90 м. д. (2H, с, NCH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 25,6 ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$); 28,7 (CH—CH_2); 36,8 (CH); 43,8 (NCH); 86,6 (C(5)); 105,7 (C(3)); 112,7 (C=N); 152,9 (C(6)); 154,7 (C(2)); 159,6 м. д. (C(4)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scriven E. F. V., Turnbull K.* // *Chem. Rev.* — 1988. — Vol. 88. — P. 297.
2. *Pat. 3883542 USA / C. E. Pannell* // *ПЖХ.* — 1976. — 5H372.
3. *Claramunt R. M., Elguero J., Faure R., Galy J. P.* // *Ann. Quim.* — 1986. — Vol. C82. — P. 61.
4. *L'Abbe G.* // *Chem. Rev.* — 1969. — Vol. 69. — P. 345.
5. *Brnard I. R. A., Chivers G. E., Cremlyn R. J. W., Mootoosamy K. G.* // *Austral. J. Chem.* — 1974. — Vol. 27. — P. 171.
6. *Suschitzky H., Kramer W., Neidlen R., Rosyk P., Bohn T.* // *J. Chem. Soc. Perkin 1.* — 1991. — N 4. — P. 923.

*Институт химической физики
в Черноголовке РАН,
Черноголовка, 142432*

Поступило в редакцию 11.11.93