

А. М. Сипягин, З. Г. Алиев

РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОИДПИРИДИНОВ

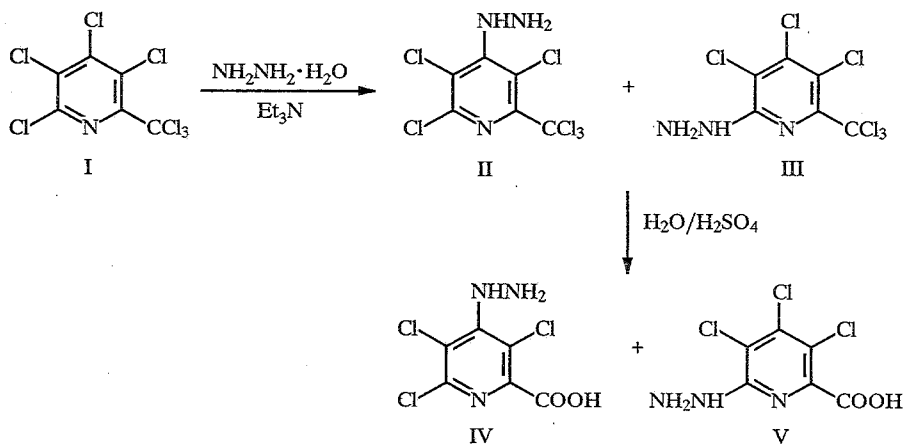
3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕПТАХЛОР-2-ПИКОЛИНА
С ГИДРАЗИНГИДРАТОМ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ
4-ГИДРАЗИНО-3,5,6-ТРИХЛОР-2-ТРИХЛОРМЕТИЛПИРИДИНА

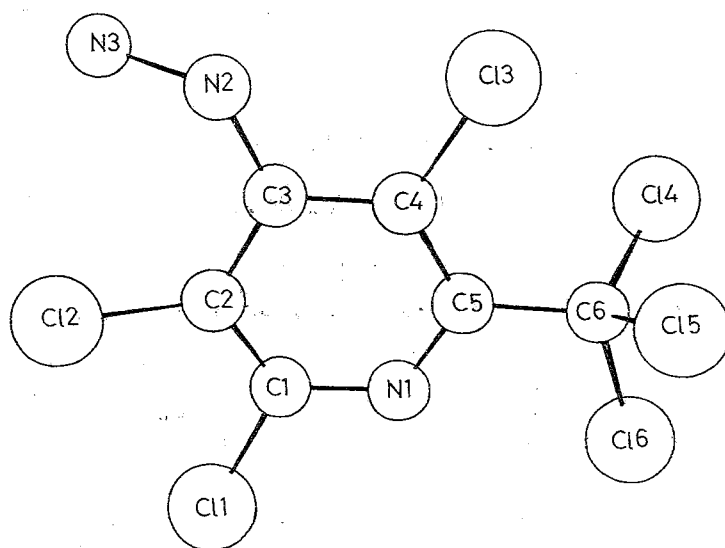
Изучена реакция гептахлорпиколина с гидразингидратом. Обнаружено образование двух изомеров гидразиногексахлорпиколина, соответствующих нуклеофильному замещению положений 2 и 4 пиридинового кольца. Структура изомеров определена при помощи спектроскопии ЯМР, а также рентгеноструктурного анализа.

Пиридинсодержащие пестициды широко используются в агрохимии [1], причем одним из наиболее известных пестицидов этого ряда является 3,6-дихлорпиколиновая кислота [2]. Этот препарат синтезирован внутримолекулярным окислительно-восстановительным дехлорированием 4-гидразино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты, протекающим в водно-щелочной среде [3].

Для разработки метода получения 3,6-дихлорпиколиновой кислоты с использованием 4-гидразиногексахлор-2-пиколина (II) мы провели серию экспериментов по изучению взаимодействия гептахлор-2-пиколина (I) с гидразингидратом в условиях, обеспечивающих последующую практическую реализацию процесса [4]. Соединение II легко превращается в кислоту IV при нагревании в концентрированной серной кислоте аналогично гидролизу 4-аминогексахлорпиколина в 4-аминотрихлорпиколиновую кислоту [5].

В результате взаимодействия гидразингидрата и гептахлорпиколина I в этаноле было получено вещество светло-коричневого цвета с $T_{пл}$ 113...115 °С, которая идентична температуре плавления 4-гидразинопроизводного II, полученного аналогичным способом и описанного как индивидуальное химическое соединение [4]. Спектральные исследования показали, однако, наличие двух изомеров гидразиногексахлорпиколина II, III, отличающихся положением гидразиногруппы в пиридиновом кольце. Этот результат находится в соответствии с данными по химической реакционной способности полихлорпиридинов [6], согласно которым в случае реакции гептахлорпиколина I с гидразингидратом следует ожидать образования смеси двух изомеров II и III с превалированием первого.





Строение молекулы 4-гидразино-3,5,6-трихлор-2-трихлорметилпиридина (II)

После хроматографического разделения изомеры были выделены в индивидуальном виде в количественном соотношении 6 : 1 (II : III). Их температуры плавления существенно выше приводимых в литературе и составляют 120...122 °C (II) и 139...141 °C (III) соответственно.

Структура соединения II доказана методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что это 4-гидразинопроизводное II, причем ему соответствует более низкая температура плавления. В элементарной ячейке имеются две кристаллографически независимые молекулы, строение которых практически одинаково. На рисунке показан общий вид молекулы, а в табл. 1 и 2 — длины связей и валентные углы в двух независимых молекулах. Как видно из таблицы, длины связей и валентные углы в молекулах близки и имеют общепринятые для соответствующих связей значения. Соединения II и III по спектральным характеристикам существенно отличаются от исходного I, как и различаются между собой. Так, в спектрах ЯМР ^{13}C для 4-гидразинопроизводного II наблюдаются

Таблица 1

Длины связей в соединении II*

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Cl(1)—C(1)	1,75 (1)	C(1)—C(2)	1,36 (2)	Cl(16)—C(16)	1,77 (1)
Cl(2)—C(2)	1,70 (1)	C(2)—C(3)	1,40 (2)	N(11)—C(11)	1,31 (1)
Cl(3)—C(4)	1,74 (1)	C(3)—C(4)	1,40 (2)	N(11)—C(15)	1,34 (2)
Cl(4)—C(6)	1,74 (1)	C(4)—C(5)	1,41 (2)	N(12)—N(13)	1,44 (1)
Cl(5)—C(6)	1,81 (2)	C(5)—C(6)	1,51 (2)	N(12)—C(13)	1,37 (2)
Cl(6)—C(6)	1,75 (1)	Cl(11)—C(11)	1,75 (1)	C(11)—C(12)	1,36 (2)
N(1)—C(1)	1,35 (1)	Cl(12)—C(12)	1,73 (1)	C(12)—C(13)	1,40 (2)
N(1)—C(5)	1,32 (1)	Cl(13)—C(14)	1,70 (1)	C(13)—C(14)	1,44 (2)
N(2)—N(3)	1,46 (1)	Cl(14)—C(16)	1,75 (1)	C(14)—C(15)	1,35 (2)
N(2)—C(3)	1,36 (2)	Cl(15)—C(16)	1,77 (1)	C(15)—C(16)	1,53 (2)

* Нумерация атомов в табл. 1—3 приведена в соответствии с рисунком.

Таблица 2

Валентные углы в соединении II

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(1)—N(1)—C(5)	116 (1)	C(11)—N(11)—C(15)	117 (1)
N(3)—N(2)—C(3)	122,1 (9)	N(13)—N(12)—C(13)	119,5 (9)
Cl(1)—C(1)—N(1)	112,7 (8)	Cl(11)—C(11)—N(11)	114,9 (9)
Cl(1)—C(1)—C(2)	120,9 (9)	Cl(11)—C(11)—C(12)	119,8 (9)
N(1)—C(1)—C(2)	126 (1)	N(11)—C(11)—C(12)	125 (1)
Cl(2)—C(2)—C(1)	119,8 (9)	Cl(12)—C(12)—C(11)	120,0 (9)
Cl(2)—C(2)—C(3)	121,5 (9)	Cl(12)—C(12)—C(13)	120,3 (9)
C(1)—C(2)—C(3)	118 (1)	C(11)—C(12)—C(13)	120 (1)
N(2)—C(2)—C(3)	125 (1)	N(12)—C(12)—C(13)	125 (1)
N(2)—C(3)—C(4)	120 (1)	N(12)—C(13)—C(14)	120 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	116 (1)	C(12)—C(13)—C(14)	114 (1)
Cl(3)—C(4)—C(3)	117,3 (9)	Cl(13)—C(14)—C(13)	115,9 (8)
Cl(3)—C(4)—C(5)	121,2 (9)	Cl(13)—C(14)—C(15)	123,4 (9)
C(3)—C(4)—C(5)	122 (1)	C(13)—C(14)—C(15)	121 (1)
N(1)—C(5)—C(4)	121 (1)	N(11)—C(15)—C(14)	122 (1)
N(1)—C(5)—C(6)	117 (1)	N(11)—C(15)—C(16)	112 (1)
C(4)—C(5)—C(6)	122 (1)	C(14)—C(15)—C(16)	125 (1)
Cl(4)—C(6)—Cl(5)	105,2 (6)	Cl(14)—C(16)—Cl(15)	107,1 (7)
Cl(4)—C(6)—Cl(6)	110,5 (7)	Cl(14)—C(16)—Cl(16)	108,4 (7)
Cl(4)—C(6)—C(5)	114,3 (9)	Cl(14)—C(16)—C(15)	113,0 (8)
Cl(5)—C(6)—Cl(6)	106,1 (6)	Cl(15)—C(16)—Cl(16)	108,1 (7)
Cl(5)—C(6)—C(5)	109,0 (8)	Cl(15)—C(16)—C(15)	110,3 (8)
Cl(6)—C(6)—C(5)	111,2 (8)	Cl(16)—C(16)—C(15)	109,9 (8)

сдвиги в слабое поле сигнала C(4) на 6,2 м. д., а для изомера III — сигнала C(6) на 1,5 м. д. по сравнению с исходным гептахлорпиколином. Максимальное изменение в обоих случаях претерпевают химические сдвиги атомов углерода C(6) и C(5) — на 13...18 м. д. сдвиг в сильное поле. В ИК спектрах различия между изомерами сводятся к более высоким значениям для полосы поглощения гидразиногруппы изомера III.

Из полученных результатов следует: если не разделять изомеры, то при гидролизе реакционной массы гидразинопериодических II и III (а равно и при гидролизе реакционной массы гидразинопериодических трихлор-2-цианпиридинов, в случае использования в качестве исходного тетрачлор-2-цианпиридина, по методу [3]) будет получена смесь изомерных 4-гидразино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты IV и 6-гидразино-3,4,5-трихлорпиколиновой кислоты V, причем последняя не подвергается дальнейшему химическому дехлорированию, а остается в реакционной массе без изменений и затрудняет выделение чистого целевого продукта — 3,6-дихлорпиколиновой кислоты. Отсюда понятен также и не столь высокий выход последней (не более 70%) при способе получения через гидразинопериодические [3]. Поэтому одним из возможных направлений исследований может быть подбор условий, обеспечивающих максимальный выход 4-гидразиногексахлорпиколина II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord M-80 в растворе хлороформа, спектры ЯМР ^{13}C — на приборе Bruker AC-200 (рабочая частота 50 МГц). Смесь 16,7 г (0,05 моль) гептахлорпиколина и 250 мл этанола нагревают до полного растворения исходного и добавляют 2,75 г (0,055 моль) гидразингидрата, 5 г (0,05 моль) триэтиламина и кипятят 1 ч. Затем смесь охлаждают.

Координаты атомов ($\times 10^4$) в соединении II

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
Cl(1)	6584 (2)	4197 (2)	1717 (4)	Cl(11)	820 (2)	4852 (2)	1937 (4)
Cl(2)	6976 (2)	4632 (2)	-1460 (4)	Cl(12)	-1281 (2)	5186 (2)	2342 (4)
Cl(3)	3809 (2)	3548 (2)	2947 (4)	Cl(13)	-1024 (2)	2875 (2)	6403 (4)
Cl(4)	2640 (2)	3516 (2)	4 (5)	Cl(14)	2175 (2)	2604 (2)	4808 (5)
Cl(5)	3832 (2)	2843 (2)	2174 (5)	Cl(15)	1143 (2)	2726 (2)	7378 (4)
Cl(6)	3863 (2)	2080 (2)	-565 (5)	Cl(16)	679 (2)	1669 (2)	5131 (4)
N(1)	5092 (6)	3686 (5)	798 (11)	N(11)	797 (6)	3749 (5)	3896 (11)
N(2)	5287 (6)	4532 (5)	-3410 (12)	N(12)	-1979 (6)	4245 (5)	4897 (13)
N(3)	5642 (6)	5296 (4)	-3739 (12)	N(13)	-2402 (6)	5072 (5)	4997 (13)
C(1)	5805 (7)	4063 (6)	343 (15)	C(11)	270 (8)	4317 (6)	3229 (14)
C(2)	5951 (7)	4314 (6)	-1016 (15)	C(12)	-644 (4)	4499 (6)	3455 (14)
C(3)	5279 (8)	4234 (6)	-2051 (15)	C(13)	-1072 (8)	4096 (6)	4534 (13)
C(4)	4576 (8)	3785 (6)	-1627 (15)	C(14)	-502 (7)	3437 (6)	5187 (13)
C(5)	4492 (7)	3528 (5)	-190 (16)	C(15)	399 (8)	3300 (6)	4862 (14)
C(6)	3741 (8)	3033 (6)	263 (15)	C(16)	1068 (8)	2617 (6)	5492 (15)

ют и выливают в 0,5 л воды, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре и сушат. Получают 15 г смеси изомеров.

Хроматографируют 2 г смеси на колонке с силикагелем (элюент—бензол). Из первой фракции получают 0,78 г соединения II, из второй — 0,73 г соединения III.

4-Гидразино-3,5,6-трихлор-2-трихлорметилпиридин (III). $T_{пл}$ 120...122 °C. ИК спектр: 3400 см^{-1} (NHNH₂). ЯМР ¹³C: 95,4 (CCl₃), 116,1, 118,4 (C₃, C₅), 145,8 (C₆), 149,6 (C₂), 152,8 м. д. (C₄).

6-Гидразино-3,4,5-трихлор-2-трихлорметилпиридин (III). $T_{пл}$ 139...141 °C. ИК спектр: 3460 см^{-1} (NHNH₂). ЯМР ¹³C: 96,4 (CCl₃), 115,4, 118,0 (C₃, C₅), 143,8 (C₄), 148,8 (C₆), 151,0 м. д. (C₂).

Рентгеноструктурное исследование соединения II. Бесцветные хорошо ограниченные моноклинные кристаллы C₆H₃N₃Cl₆: $a = 14,719(3)$, $b = 16,589(3)$, $c = 9,304(2)$ Å, $\gamma = 83,5(1)^\circ$, $V = 2259,2$ Å³, $M = 330$, $d_{ввч} = 1,95\text{ г/см}^3$, $Z = 8$. Пространственная группа P2₁/b. Экспериментальный материал в количестве 2469 независимых ненулевых отражений получен на автоматическом дифрактометре ДАР-УМ на монохроматизированном CuK α -излучении. $\sin\theta/\lambda\text{ max} = 0,6$. Кристаллы радиационно неустойчивы, что сказалось на качестве эксперимента. Структура решена прямым статистическим методом. Уточнение проведено в полноматричном анизотропном приближении до $R = 0,072$. Атомы водорода не локализованы. Все расчеты выполнены на РС-АТ по комплексу программ Шелдрика [7]. В табл. 3 приведены координаты атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н. Н. // Пестициды. — М.: Химия, 1987. — С. 511.
2. Промоненков В. К., Кобраков К. И., Швейггеймер М. Г.-А., Руденко В. А., Шманская М. В., Лейтис Л. Я. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М.: ВИНТИ, 1990. — Т. 16. — С. 315.
3. Ger. Offen. 2558399 / McGregor S. D. // С. А. — 1976. — Vol. 85. — 177258.
4. Pat. 628486 Belg. / Redeman C. T. // С. А. — 1964. — Vol. 60. — 15841a.
5. Овчинников В. Г. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М.: ВИНТИ, 1990. — Т. 16. — С. 284.
6. Collins I., Roberts S. M., Suschitzky H. // J. Chem. Soc. (C). — 1971. — N 1. — P. 167.
7. Sheldrick G. M. Shelx-76. Program for crystal structure determination.— University of Cambridge. England. — 1976.