

О. Д. Митькин, М. А. Юровская

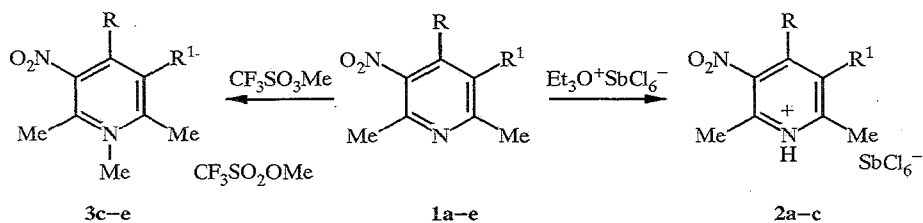
О КВАТЕРНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ПИРИДИНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДВА ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ
ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Для кватернизации нитропиридинов с дополнительными акцепторными заместителями эффективным агентом является метилтрифлат. При использовании в качестве кватернизирующего агента гексахлорантимоната триэтилоксония происходит β -элиминирование с образованием протонной соли пиридиния и этилена.

Ключевые слова: этоксикарбонилнитропиридины, ацетилнитропиридины, цианонитропиридины, кватернизация, нитропиридиниевые соли.

Электронодефицитные нитропиридины кватернизируются метилиодидом или диметилсульфатом в достаточно жестких условиях (80—100 °С) [1], поэтому возникает вопрос о возможности кватернизации нитропиридинов, содержащих дополнительные акцепторные заместители. Применение таких кватернизирующих агентов, как метилиодид или диметилсульфат, для успешного протекания процесса требует существенного повышения температуры, поэтому они оказываются неподходящими из-за своей термической нестабильности.

Сильными кватернизирующими агентами являются оксониевые соли [2]. Мы изучали кватернизацию триэтилоксониевыми солями на примере 2,6-диметил-3-нитро-4-(3-нитрофенил)-5-этоксикарбонилпиридина (1a). Реакцию проводили в дихлорэтано в запаянной ампуле. Тетрафторборат триэтилоксония оказался неэффективным, так как после нагревания 24 ч при 100 °С в смеси присутствовало лишь незначительное количество четвертичной соли. При использовании гексахлорантимоната триэтилоксония реакция протекает за 1 сут при комнатной температуре, но приводит к образованию протонной соли пиридина 2a. 3-Нитропиридины с более сильным акцепторным заместителем в положении 4 также дают протонные соли при попытке кватернизации этим реагентом. Так, 2,5,6-триметил- (1b) и 2,6-диметил-3-нитро-4-этоксикарбонилпиридин (1c) дают протонированные пиридины 2b и 2c с выходами 34 и 52% соответственно. По-видимому, процессу β -элиминирования при участии таких слабых оснований, как нитропиридины, способствует большой объем гексахлорантимонат-аниона в ионной паре оксониевой соли.



1, 2, 3 a R = 3-NO₂C₆H₄, R¹ = CO₂Et; b R = CO₂Et, R¹ = Me; c R = CO₂Et, R¹ = H;
d R = C₆H₅, R¹ = CN; e R = 3-NO₂C₆H₄, R¹ = COCH₃

Успешно осуществить кватеринизацию пиридинов указанного типа удалось при использовании метилтрифлата. 3-Нитропиридины с акцепторными заместителями в положении 4 (соединение 1b) и 5 (соединения 1d,e) при нагревании с этим агентом при 100 °С в дихлорэтано дают хорошие выходы четвертичных солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ТМС. Исходные нитропиридины 1b,c получены по методике [3], 1a,d,e — по методике [4].

Гексахлорантимонат 1-Н-2,6-диметил-5-нитро-4-(3-нитрофенил)-3-этоксикарбонилпиридиния (2a). К раствору 180 мг (0,52 ммоль) 2,6-диметил-5-нитро-4-(3-нитрофенил)-3-этоксикарбонилпиридина 1a в 2 мл дихлорэтана добавляют раствор 230 мг (0,525 ммоль) гексахлорантимоната триэтилоксония в 2 мл дихлорэтана. Смесь оставляют на 24 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают дихлорэтаном. Выход 280 мг (79%). Т. пл. 222—224 °С. Спектр ПМР: 0,90 (3H, т, CH_3CH_2); 2,60; 2,63 (6H, 2с, 2-, 6- CH_3); 4,05 (2H, к, CH_3CH_2); 7,79 (2H, м, 2'-, 3'-H); 8,13 (1H, д, $J_m = 2$ Гц, 4'-H); 8,36 м. д. (1H, д, т, $J_o = 7,5$, $J_m = 2$ Гц, 1'-H). Найдено, %: С 28,35; Н 2,37; N 6,00. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{Sb}$. Вычислено, %: С 28,33; Н 2,37; N 6,17.

Гексахлорантимонаты 1-Н-3-нитро-4-этоксикарбонилпиридиниев. Раствор 4 ммоль 3-нитро-4-этоксикарбонилпиридина 1b,c и 6 ммоль гексахлорантимоната триэтилоксония в 6 мл дихлорэтана нагревают в запаянной ампуле 24 ч при 100 °С и разбавляют 12 мл эфира, осадок промывают эфиром. Элементные анализы не проведены из-за примеси хлор-аниона.

Гексахлорантимонат 1-Н-2,5,6-триметил-3-нитро-4-этоксикарбонилпиридиния (2b). Перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выход 34%. Т. пл. 144—146 °С. Спектр ПМР: 1,33 (3H, т, CH_3CH_2); 2,30 (3H, с, 5- CH_3); 2,58; 2,60 (6H, 2с, 2-, 6- CH_3); 4,35 м. д. (2H, к, CH_3CH_2).

Гексахлорантимонат 1-Н-2,6-диметил-3-нитро-4-этоксикарбонилпиридиния (2с). Перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 52%. Спектр ПМР: 1,34 (3H, т, CH_3CH_2); 2,54; 2,63 (6H, 2с, 2-, 6- CH_3); 4,35 (2H, к, CH_3CH_2); 7,58 м. д. (1H, с, 5-H).

Трифторметансульфонаты 1-метилпиридиниев. Раствор 1 ммоль соответствующего 3-нитропиридина и 1,1 ммоль метилтрифлата в 3 мл дихлорэтана нагревают в запаянной ампуле 24 ч при 100 °С, затем упаривают и остаток растирают с эфиром, осадок отфильтровывают и промывают эфиром.

Трифторметансульфонат 1,2,6-триметил-5-нитро-4-фенил-3-цианопиридиния (3d). Выход 79%. Т. пл. 232—233 °С (из смеси ацетонитрил—этилацетат). Спектр ПМР: 2,95; 3,19 (6H, 2с, 2-, 6- CH_3); 4,33 (3H, с, 1- CH_3); 7,53 (2H, д, 2'-, 6'-H); 7,70 м. д. (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H). Найдено, %: С 45,92; Н 3,21; N 10,22. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 46,05; Н 3,38; N 10,07.

Трифторметансульфонат 1,2,6-триметил-5-нитро-4-(3-нитрофенил)-3-ацетилпиридиния (3e). Выход 89%. Т. пл. 231—214 °С. Спектр ПМР: 2,24 (3H, с, CH_3CO); 2,87; 2,90 (6H, 2с, 2-, 6- CH_3); 4,31 (3H, с, 1- CH_3); 7,76—8,19 (4H, м, Наром.) м. д. Найдено, %: С 42,31; Н 3,29; N 8,82. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_8\text{S}$. Вычислено, %: С 42,59; Н 3,36; N 8,77.

Трифторметансульфонат 1,2,6-триметил-3-нитро-4-этоксикарбонилпиридиния (3с). Выход 64%. Т. пл. 174—175 °С (из этилацетата). Спектр ПМР: 1,33 (3H, т, CH_3CH_2); 2,80; 2,98 (6H, 2с, 2-, 6- CH_3); 4,20 (3H, с, 1- CH_3); 4,45 (2H, к, CH_3CH_2); 8,55 м. д. (1H, с, 5-H). Найдено, %: С 37,28; Н 3,89; N 7,00. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 37,12; Н 3,89; N 7,21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. А. Юровская, А. З. Афанасьев, С. Л. Друзина, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, № 6, 805 (1989).
2. Н. Meerwein, *Angew. Chem.*, 67, 374 (1955).
3. М. А. Юровская, О. Д. Митькин, *ХГС*, № 11, 1502 (1997).
4. Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Б. Виганте, Г. Дубурс, *ХГС*, № 8, 1079 (1993).