

Д. Г. Ким

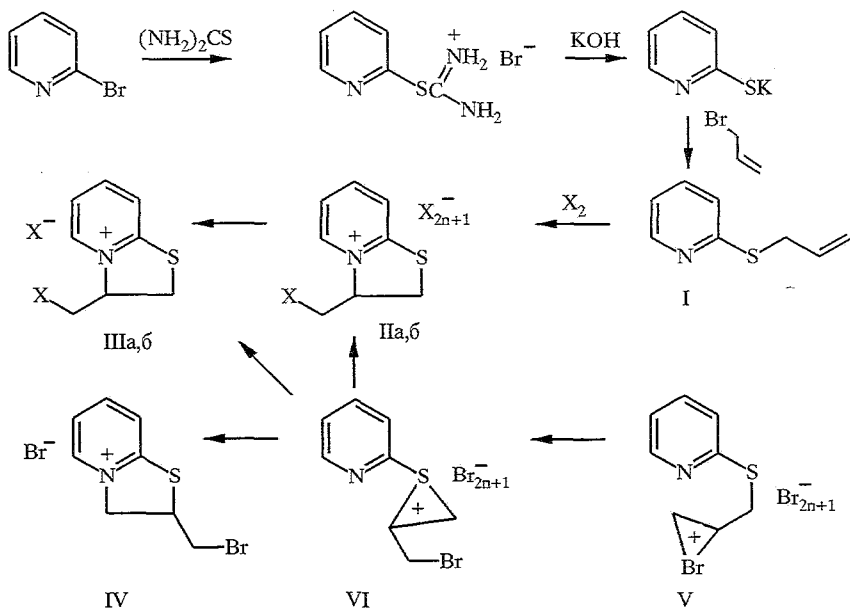
ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЛЛИЛТИОПИРИДИНА

Установлено, что 2-аллилтиопиридин реагирует с иодом с образованием трииодида 3-иодметил-2,3-дигидроиазоло [3,2-*a*] пиридиния, а с бромом с образованием смеси бромидов 3- и 2-бромметил-2,3-дигидроиазоло [3,2-*a*] пиридиния.

Ранее [1—4] было показано, что замещенные 2-аллилтиопиридины I реагируют с бромом и иодом с образованием дигидроиазоло [3,2-*a*] пиридиниевых систем. В настоящей работе приведены новые данные о галогенировании незамещенного аллилсульфида I [5].

Сульфид I получен реакцией 2-бромпиридина с тиомочевинной, гидроксидом калия и бромистым аллилом без выделения промежуточных 2-пиридилзотиуронийбромидов и 2-пиридинтиона (однореакторный синтез).

При взаимодействии аллила I с избытком иода образуется трииодид 3-иодметил-2,3-дигидроиазоло [3,2-*a*] пиридиния (IIa), который реагирует с иодидом натрия или с аллилсульфидом I с образованием иодида 3-иодметил-2,3-дигидроиазоло [3,2-*a*] пиридиния (IIIa). При эквимольном соотношении реагентов образуется смесь соединений IIa и IIIa, при этом с увеличением продолжительности реакции выход трииодида IIa уменьшается, а выход иодида IIIa увеличивается. Это свидетельствует о том, что иодид IIIa образуется в реакции трииодида IIa с аллилом I, а иодциклизация протекает через иодониевый катион, противоионом которого является трииодиданион.



II a X = I, n = 1, б X = Br, n = 0; III a X = I, б X = Br

В отличие от иода, бром реагирует с аллилом I с образованием смеси бромидов 3- (IIIб) и 2-бромметил-2,3-дигидропиридино[3,2-*a*]пиридиния (IV). Идентификация бромидов IIIб и IV осуществлена путем сравнения со спектрами ПМР иодида IIIа и бромида IV, полученного бромциклизацией 1-аллил-2-пиридинтиона. В бромиде IIIб, также как и в иодиде IIIа, сигналы протона 3-Н находятся в более слабом поле (6,0 м. д.), чем сигналы протонов SCH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>Br (3,8...4,4 м. д.), а в бромиде IV сигналы протонов NCH<sub>2</sub> — в более слабом поле (5,20 м. д.), чем протоны 2-Н (4,7 м. д.) и CH<sub>2</sub>Br (3,95 м. д.).

По-видимому, бромциклизация аллила I протекает через бромониевый ион V, который изомеризуется в тирианиевый ион VI. При этом при внутримолекулярной нуклеофильной атаке атомом азота на третичный углеродный атом образуется бромид IIIб, а на вторичный — бромид IV.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Spесord IR-75 в вазелиновом масле, спектры ПМР соединения I — на спектрометре Tesla (80 МГц), соединений II—IV — на спектрометре Tesla (100 МГц) и смесь соединений IIIб и IV — на спектрометре Bruker (250 МГц), внутренний стандарт ТМС.

2-Аллилтиопиридин (I). Смесь 7,6 г (0,1 моль) тиомочевины, 50 мл этанола и 15,8 г (0,1 моль) 2-бромпиридина кипятят 2 ч. Прибавляют раствор 16,8 г (0,3 моль) КОН в 30 мл воды, а затем через 10 мин добавляют 12,6 г (0,1 моль) бромистого аллила и продолжают кипятить в течение 2 ч. Отгоняют растворитель в вакууме, а остаток экстрагируют хлороформом и сушат хлоридом кальция. Хлороформ отгоняют, остаток перегоняют вакууме. Получают 10,92 г (72%) сульфида I.  $T_{\text{кип}} 107...108^\circ\text{C}$  (1333 Па),  $n_D^{20} 1,5819$ . По данным работы [6],  $T_{\text{кип}} 85...87^\circ\text{C}$  (399 Па),  $n_D^{20} 1,5811$ . ИК спектр: 1640 (C=C), 1580, 1550, 1460  $\text{cm}^{-1}$  (кольцо). Спектр ПМР в CCl<sub>4</sub>: 3,80 (2H, д, SCH<sub>2</sub>); 5,15 (2H, м, =CH<sub>2</sub>); 5,95 (1H, м, CH=), 6,9...7,5 (3H, м, 3-, 4- и 5-Н); 8,35 м. д. (1H, м, 6-Н).

Триодид 3-иодметил-2,3-дигидропиридино[3,2-*a*]пиридиния (IIа). К раствору 0,60 г (4 ммоль) 2-аллилтиопиридина в 5 мл пропанола-2 (этанола) приливают при перемешивании раствор 1,93 г (8 ммоль) иода в 25 мл пропанола-2 (этанола). Через 24 ч выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в ацетоне и пересаждают эфиром. Получают 2,47 г (94%) трииодида IIа.  $T_{\text{пл}} 78^\circ\text{C}$  (с разл.). ИК спектр: 1450, 1540, 1580  $\text{cm}^{-1}$  (кольцо). Спектр ПМР в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: 3,85...4,55 (4H, м, CH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>); 5,95 (1H, м, 3-Н); 7,93 (1H, м, 6-Н); 8,22 (1H, м, 8-Н); 8,53 (1H, м, 7-Н); 9,14 м. д. (1H, д,  $J = 6,1$  Гц, 5-Н). Найдено, %: S 4,68; I 77,35. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>I<sub>3</sub>NS. Вычислено, %: S 4,87; I 77,05.

Иодид 3-иодметил-2,3-дигидропиридино[3,2-*a*]пиридиния (IIIа). А. К раствору 0,66 г (1 ммоль) трииодида IIа в 5 мл ацетона приливают раствор 0,38 г (2 ммоль) NaI·2H<sub>2</sub>O в 10 мл ацетона. Сразу выпадает осадок иодида IIIа. Выход 0,38 г (94%).  $T_{\text{пл}} 151^\circ\text{C}$  (с разл.).

Б. К раствору 0,17 г (0,25 ммоль) трииодида IIа в 5 мл ацетона приливают раствор 0,11 г (0,75 ммоль) аллилсульфида I и оставляют на 24 ч. Получают 0,15 г (75%) иодида IIIа.

В. К раствору 0,30 г (2 ммоль) сульфида I в 5 мл ацетона приливают раствор 0,5 г (2 ммоль) иода в 7 мл ацетона. Через 3 ч добавляют 0,19 г (1 ммоль) NaI·2H<sub>2</sub>O в 7 мл ацетона. Получают 0,52 г (64%) иодида IIIа.

Спектр ПМР в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: 3,5...4,4 (4H, м, SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>D); 5,70 (1H, м, 3-Н); 7,7...8,5 (3H, м, 6-, 7- и 8-Н); 9,03 м. д. (1H, д,  $J = 6,2$  Гц, 5-Н). Найдено, %: S 7,81; I 62,85. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>I<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: S 7,92; I 62,660

Бромид 2-бромметил-2,3-дигидропиридино[3,2-*a*]пиридиния (IV). К раствору 0,151 г (1 ммоль) 1-аллил-2-пиридинтиона в 7 мл CCl<sub>4</sub> приливают при перемешивании 0,055 г (1 ммоль) брома в 7 мл CCl<sub>4</sub>. Выпавший осадок промывают ацетоном. Выход 0,12 г (38%).  $T_{\text{пл}} 162^\circ\text{C}$  Спектр ПМР в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: 3,95 (2H, м, CH<sub>2</sub>Br); 4,76 (1H, м, 2-Н); 5,20 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 7,78 (1H, м, 6-Н); 8,15...8,45 (2H, м, 7- и 8-Н); 8,99 м. д. (1H, д, 5-Н). Найдено, %: S 10,35; Br 51,21, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: S 10,31; Br 51,39.

Бромид 3-бромметил-2,3-дигидро-1,2,4-триазоло[3,2-*a*]пиридиния (IIIб) и бромид 2-бромметил-2,3-дигидро-1,2,4-триазоло[3,2-*a*]пиридиния (IV). К раствору 0,30 г (2 ммоль) сульфида I в 5 мл  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{CCl}_4$ ) приливают при 5 °С раствор 0,11 мл (2 ммоль) брома в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{CCl}_4$ ). Выпавшее масло промывают ацетоном и кристаллизуют из пропанола-2. ИК спектр: 1470, 1550, 1600  $\text{cm}^{-1}$  (кольцо). Спектр ПМР в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ : (бромид IIIб) 3,8...4,4 (4H, м,  $\text{SCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 6,01 (1H, м, 3-H); 7,70 (1H, м, 6-H); 8,15...8,45 (2H, м, 7- и 8-H); 9,10 м. д. (1H, д. д, 5-H); (бромид IV) 3,95 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 4,75 (1H, м, 2-H); 5,22 (2H, м,  $\text{NCH}_2$ ); 7,70 (1H, м, 6-H); 8,15...8,45 (2H, м, 7- и 8-H), 9,10 м. д. (1H, д. д, 5-H). Найдено, %: S 10,12; Br 51,45.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_2\text{NS}$ . Вычислено, %: S 10,31; Br 51,39

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Undheim K., Reistad K. R.* // Acta Chem. Scand. — 1970. — Vol. 24. — P. 2949.
2. *Шестопалов А. М., Родиновская Л. А., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П.* // ХГС. — 1990. — № 2. — С. 256.
3. *Родиновская Л. А., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Литвинов В. П.* // ХГС. — 1988. — № 6. — С. 805.
4. *Литвинов В. П., Шаранин Ю. А., Аленова Е. Э., Шестопалов А. М., Мортиков В. Ю., Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.* // ХГС. — 1987. — № 5. — С. 690.
5. *Ким Д. Г., Троицкова Ю. В., Гончарова Н. А.* // Тез. докл. IV Всесоюз. науч. конф. по химии азотсодержащих гетероцикл. соед. — Новосибирск, 1987. — С. 107.
6. *Tarbell D. S., McCall M. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 48.

Челябинский государственный университет,  
Челябинск 454021, Россия  
e-mail: kim@cgu.chel.su

Поступило в редакцию 19.02.98