

С. В. Чапышев

СЕЛЕКТИВНЫЙ ТЕРМОЛИЗ АЗИДНЫХ ГРУПП
2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИДИНОВ

При кипячении в 1,4-дихлорбензоле 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридин и его 3,5-дицианопроизводное претерпевают селективный термоллиз γ -азидных групп, образуя с высокими выходами соответствующие 4-амино-2,6-диазидопиридины. Согласно квантовохимическим расчетам, селективность термоллиза γ -азидных групп триазидов обусловлена более слабыми связывающими взаимодействиями между атомами $N_{(\alpha)}$ и $N_{(\beta)}$ у данных азидных групп.

Ключевые слова: азидопиридины, аминопиридины, орбитальный контроль, селективный термоллиз.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по выяснению закономерностей селективных химических реакций по неэквивалентным азидным группам гетероциклических полиазидов [1–8].

Ранее было показано, что α - и γ -азидные группы пиридинов **1a,b** характеризуются неодинаковым распределением электронной плотности ВЗМО и НСМО и, как следствие этого, селективно вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с богатыми электронами [1–3] и электронодефицитными [2, 4] диполярофилами, нуклеофильного присоединения по концевым атомам азидных групп [5], а также фотолитического разложения под действием света [6, 7]. Для разработки новых методов получения различных производных пиридинов не меньший интерес представляло изучение селективного термоллиза азидных групп пиридинов **1a,b**. Низкая связывающая орбитальная плотность на атомах $N_{(\alpha)}$ и $N_{(\beta)}$ в γ -азидных группах этих соединений (рисунок) давала основание предполагать, что именно эти группы должны быть наиболее неустойчивыми к термическому воздействию. Эти выводы подтверждались и результатами исследований термоллиза триазидов **1a,b** методом хромато-масс-спектрометрии [8]. Однако перспективы использования таких селективных реакций для препаративного получения новых соединений оставались невыясненными.

С целью разработки новых препаративных методов получения полифункциональных пиридинов в данной работе был изучен термоллиз триазидов **1a,b** в 1,4-дихлорбензоле.

Термоллиз триазидов **1a,b** проводили при температуре 155–160 °С, наблюдая за ходом реакций методом ТСХ. Хотя термическое разложение соединений **1a,b** при данной температуре протекало довольно медленно (80% конверсия исходных соединений достигалась после 12 ч термоллиза), такие условия благоприятствовали преимущественному образованию в реакциях по одному новому соединению, а именно, аминоазидопиридинов **3a,b**.

Механизм термического превращения триазидов **1a,b** в аминодиазиды **3a,b**, очевидно, включает промежуточное образование триплетных нитренов **2a,b**. Показано, что именно триплетные нитрены являются главными первичными продуктами термоллиза большинства ароматических азидов, которые затем димеризуются с образованием соответствующих азосоединений, претерпевают внутримолекулярное внедрение нитренов в ароматическое кольцо, а также превращаются в амины в результате реакции отрыва протона от растворителя [10–12]. Отсутствие диазосоединений типа **4a,b** в качестве продуктов термоллиза триазидов **1a,b** показывает, что димеризация триплетных арилнитренов является неэффективной при наличии двух заместителей в *орто*-положениях к нитреновому центру в ароматическом кольце. Стерические препятствия со стороны *орто*-заместителей в молекулах соединений **2a,b**, по-видимому, затрудняют и протекание реакции внутримолекулярного внедрения нитренов в пиридиновое кольцо. Так, ранее проведенное нами исследование свойств изолированных в криогенных матрицах полизамещенных триплетных пиридилнитренов также не обнаружило изомеризации данных соединений в 1,4-диазагептатетраены типа **5a,b** [13]. В результате, главным направлением дальнейшего превращения триплетных нитренов **2a,b** становится реакция отрыва протона от растворителя и образование аминодиазидов **3a,b**.

Довольно высокий выход аминодиазидопиридинов **3a,b** при термоллизе триазидопиридинов **1a,b** подтверждает перспективность использования селективного термического разложения неэквивалентных азидных групп гетероциклических полиазидов в препаративной химии. Аминодиазидопиридины **3a,b** могут представлять большой интерес в качестве исходных соединений для синтеза различных полифункциональнозамещенных производных пиридина, а также в качестве объектов для фотохимических исследований. Так, недавно изученный фотолиз замещенных по положению 4 пиридинового кольца 3-азатрициклооктановых производных соединения **1b** позволил с высоким выходом получить соответствующие квинтетные динитрены, представляющие собой новый тип органических молекулярных магнитов [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на приборе Perkin–Elmer FTIR-2000. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker DPX-250 (250 МГц) с использованием TMS в качестве внутреннего стандарта, спектры ЯМР ^{13}C – на приборе Bruker DPX-250 (62 МГц). Контроль за реакциями осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Расчет геометрии и электронных свойств соединений **1a,b** проводили с помощью полуэмпирического метода PM3 [15], входящего в пакет программ Spartan [16]. Молекулярные структуры соединений рассчитывали с полной оптимизацией геометрических параметров.

4-Амино-2,6-диазидо-3,5-дихлорпиридин (3a). Раствор 0.271 г (1 ммоль) соединения **1a** в 30 мл сухого 1,4-дихлорбензола перемешивают при температуре 155–160 °С в течение 12 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры и выливают в 300 мл ледяной воды. Продукт реакции экстрагируют тремя порциями (50 мл) диэтилового эфира, из объединенного экстракта отгоняют эфир при пониженном давлении, а остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента систему

бензол–этилацетат, 9:1. Полученный продукт перекристаллизовывают из смеси бензол–этилацетат. После сушки получают 0.142 г (58%) соединения **3a**. Т. пл. 170–171 °С. ИК спектр (микрорекристаллическая пленка), ν , см^{-1} : 3502 ($\nu_{\text{ас}}$ NH), 3399 ($\nu_{\text{с}}$ NH), 2172 и 2143 (N_3), 1629 ($\delta_{\text{с}}$ NH), 1576 и 1544 (C=N, C=C), 1413, 1390, 1354, 1316, 1230, 1096, 1004, 828, 737, 678, 635, 540. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 6.28 (2H, уш. с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 100.0 ($\text{C}_{(3,5)}$); 147.7 ($\text{C}_{(2,6)}$); 150.8 ($\text{C}_{(4)}$). Найдено, %: С 24.68; Н 0.93; N 45.62. $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_8$. Вычислено, %: С 24.51; Н 0.82; N 45.73.

4-Амино-2,6-диазидо-3,5-дицианопиридин (3b). Раствор 0.252 г (1 ммоль) соединения **1b** в 50 мл сухого 1,4-дихлорбензола перемешивают при температуре 155–160 °С в течение 12 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры и выливают в 300 мл ледяной воды. Продукт реакции экстрагируют тремя порциями (50 мл) диэтилового эфира, из объединенного экстракта отгоняют эфир при пониженном давлении, а остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента систему бензол–этилацетат, 4:1. Полученный продукт перекристаллизовывают из этилового спирта. После сушки получают 0.140 г (62%) соединения **3b**. Т. пл. 155–156 °С. ИК спектр (микрорекристаллическая пленка), δ , см^{-1} : 3352 ($\nu_{\text{ас}}$ NH), 3232 ($\nu_{\text{с}}$ NH), 2234 (C≡N), 2158 и 2143 (N_3), 1683 ($\delta_{\text{с}}$ NH), 1588 и 1560 (C=N, C=C), 1411, 1321, 1233, 1199, 767, 665, 592, 544, 515, 492. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 7.24 (2H, уш. с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 80.4 ($\text{C}_{(3,5)}$); 113.0 (CN); 160.6 ($\text{C}_{(4)}$); 161.0 ($\text{C}_{(2,6)}$). Найдено, %: С 37.31; Н 0.97; N 61.72. $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_{10}$. Вычислено, %: С 37.19; Н 0.85; N 61.96.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Чапышев, В. М. Анисимов, *XTC*, 1521 (1997).
2. S. V. Chapyshev, *Mendeleev Commun.*, 164 (1999).
3. С. В. Чапышев, *XTC*, 1497 (2000).
4. С. В. Чапышев, *XTC*, 935 (2001).
5. S. V. Chapyshev, *Mendeleev Commun.*, 166 (1999).
6. S. V. Chapyshev, R. Walton, J. A. Sanborn, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1580 (2000).
7. S. V. Chapyshev, R. Walton, P. M. Lahti, *Mendeleev Commun.*, 187 (2000).
8. С. В. Чапышев, *XTC*, 1056 (2001).
9. С. В. Чапышев, Н. В. Чапышева, *XTC*, 666 (1994).
10. *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility*, Ed. E. F. V. Scriven, Acad. Press, Orlando, 1984, 97.
11. E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.*, **88**, 297 (1988).
12. G. B. Schuster, M. S. Platz, *Adv. Photochem.*, **17**, 69 (1992).
13. S. V. Chapyshev, A. Kuhn, M. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1572 (2000).
14. S. V. Chapyshev, R. Walton, P. M. Lahti, *Mendeleev Commun.*, 114 (2000).
15. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
16. Spartan Version 4.0 Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave., # 370 Irvine, CA 92715 USA, 1995.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.,
Россия
e-mail: chap@icp.ac.ru

Поступило в редакцию 15.12.2000