

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-ОКСИДОПИРИДИНАЦИОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ

© 2025 г. Е. А. Краснокутская^{a,*}, А. Н. Санжиев^a, К. Д. Ерин^a,
А. А. Бондарев^b, А. С. Потапов^c, В. Д. Филимонов^a

^aФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”,
Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 30

^bФГБОУ ВО “Алтайский государственный университет”,
Россия, 656049 Барнаул, просп. Ленина, 61

^cИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьевса, 3

*e-mail: eak@tpu.ru

Поступила в редакцию 22.08.2024 г.

После доработки 10.09.2024 г.

Принята к публикации 13.09.2024 г.

Исследованы продукты диазотирования 2-, 3- и 4-аминопиридин-1-оксидов в присутствии TsOH, TfOH и камфорсульфокислоты методами ИК, ЯМР, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии ESI/MS и MS2, а также B3LYP/aug-cc-pVDZ. Структуры продуктов, их устойчивость при хранении зависят от типа исходного аминопиридина. 4-Аминопиридин-1-оксид дает стабильные диазония сульфонаты, а 2-аминоизомер образует сульфонаты [1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридиния-2. Все продукты легко вступают в реакции, типичные для диазониевых солей. Методом B3LYP/aug-cc-pVDZ определено, что в ряду диазониевых катионов пиридина, пиридин-1-оксида и катиона бензодиазония наибольшей стабильностью обладает 4-диазонийпиридин-1-оксид.

Ключевые слова: аминопиридин-1-оксиды, диазотирование, 1-оксидопиридиндиазония сульфонаты

DOI: 10.31857/S0514749225010071 EDN: AFMPAQ

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические и гетероароматические соли диазония являются важными строительными блоками органического синтеза для получения красителей, лекарственных средств и других полезных продуктов [1, 2], а в настоящее время они активно используются для модификации твердых поверхностей при получении композитных материалов [2–4].

В отличие от ароматических солей диазония, диазосоединения пиридинового ряда менее известны и гораздо реже применяются в органическом синтезе. При соблюдении определенных условий в индивидуальном виде получен пиридин-3-диазония тетрафторборат, однако в сухом виде эта соль взрывоопасна [5]. Описано лишь 2 случая диазотирования 4-аминопиридина в присутствии HBF_4 [6,

7], при этом сообщается, что пиридин-4-диазония тетрафторборат – крайне неустойчивое, быстро разлагающееся на воздухе соединение. Примеры успешного диазотирования 2-аминопиридина не найдены.

Целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза 1-оксидопиридиндиазоний сульфонатов, экспериментальное и теоретическое исследование свойств этого нового класса диазониевых соединений.

Сложности диазотирования аминопиридинов объясняют влиянием атома азота цикла: в сильно кислых средах он протонируется, что дезактивирует аминогруппу (особенно в положениях 2 и 4 цикла) [8]. В слабокислых средах диазотирование происходит, однако образующаяся соль диазония склонна к отщеплению диазогруппы, особенно в

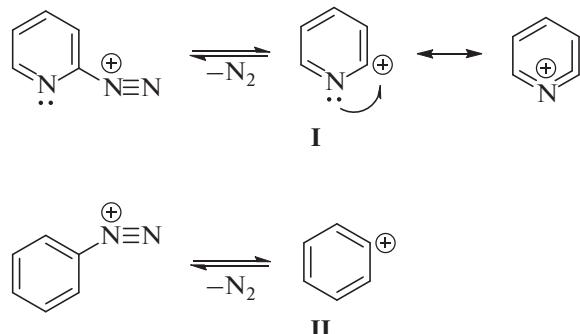
положениях 2 и 4 цикла. Причиной этого, согласно квантово-химическим расчетам M06–2X/6–311+G(d,p) [9], является повышенная термодинамическая стабильность образующихся в результате дедиазонирования 2- и 4-пиридиликатионов (I) по сравнению с фенилкатаионом (II) (схема 1).

динов в диазониевых превращениях столь же широко, как и анилинов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из путей решения указанной проблемы может быть предварительное окисление аминопи-

Схема 1



Таким образом, пиридиндиазониевые соли приближаются к неустойчивым диазониевым соединениям алифатического ряда, быстрый распад которых также определяется относительно высокой стабильностью образующихся алифатических карбкатионов.

Низкая стабильность пиридиндиазониевых катионов предопределяет их повышенную реакционную способность, что выражается, например, в легком замещении диазониевой группы на некоторые нуклеофилы без инициирования солями меди. В качестве примеров таких полезных превращений можно привести простое и эффективное диазотирование—йодирование аминопиридинов в присутствии TsOH и KI [10], образование пиридилсульфонатов PyOSO_2R в результате диазотирования под действием TsOH, TfOH, камфорсульфокислоты [11–14]. Реакции диазотирования аминопиридинов в ацетонитриле или ДМФА приводят к образованию пиридинациетамидов [15] и *N,N*-диметиламинопиридинов соответственно [16]. Показано [17], что аминопиридины легко диазотируются в гексафторизопропаноле в отсутствие сильных кислот, давая селективно и с высокими выходами гексафторизопропилоксилипиды $\text{PyOCN}(\text{CF}_3)_2$. Эта же реакция с анилинами проходит неселективно с образованием смесей продуктов.

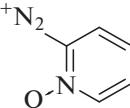
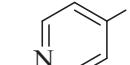
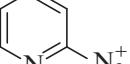
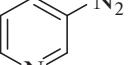
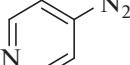
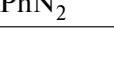
Таким образом, в ряде случаев неустойчивость пиридиндиазониевых катионов может быть использована для получения практически ценных соединений. Однако в целом неустойчивость солей диазония пиридинового строения — основная причина, тормозящая использование аминопири-

ридинов до аминопиридин-1-оксидов, диазотирование которых приводит к малоизученным пиридиндиазония-1-оксидам. Так, в индивидуальном виде получен только 1-оксипиридин-4-диазония тетрафторборат [18, 19], и опубликованы лишь отрывочные сведения о его свойствах [20]. Показано [21], что при диазотировании всех 3 изомерных аминопиридин-1-оксидов в присутствии TsOH и KI диазониевые соли, образующиеся *in situ*, превращаются в йодпиридин-1-оксиды. Однако приведенные данные не позволяют однозначно определить строение пиридиндиазоний-1-оксидов, оценить их устойчивость, реакционную способность и возможности практического использования.

Мы провели квантово-химические DFT расчеты методом B3LYP/aug-cc-VDZ диазоний-катионов 3 изомерных пиридин-1-оксидов (**1a–c**) в сопоставлении с диазонийпиридинами (**2a–c**) и бензолдиазоний-катионом (**3**). Все исследованные диазоний-катионы имеют однотипное строение с линейным расположением диазониевой группы, лежащей в плоскости ароматических ядер, что является типичным для диазоний-катионов ароматического характера (например, [9, 22]). В табл. 1 приведены полученные в результате оптимизации значения длин связей C–N, N≡N и частот колебаний диазониевой группы $\nu \text{N}\equiv\text{N}$.

Длины связей N≡N и частоты колебаний $\nu \text{N}\equiv\text{N}$ катионов **1a–c**, **2a–c** оказываются типичными для диазониевой группы. Межатомные расстояния C–N в диазоний-катионах отражают прочность связывания диазониевой группы с ароматическими ядрами. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что наиболее длинными являются C–N дис-

Таблица 1. Длины связей (\AA) и частоты колебаний связей $\text{N}\equiv\text{N}$ в спектрах ИК диазоний-катионов **1a–c**, **2a–c**, **3**, вычисленные методом B3LYP/aug-cc-pVDZ

Соединение	C–N	N≡N	$\nu \text{N}\equiv\text{N}$, cm^{-1}
 1a	1.363	1.116	2320.7
 1b	1.387	1.113	2348.0
 1c	1.363	1.119	2297.9
 2a	1.425	1.109	2370.6
 2b	1.379	1.114	2334.0
 2c	1.396	1.111	2365.6
 3	1.382	1.114	2337.2

танции в пиридиндиазоний-катионах **2a** и **2c**, что согласуется с неустойчивостью 2- и 4-пиридиндиазониевых солей, как указано выше. В то же время наиболее короткие расстояния C–N показывают диазоний-катионы **1a** и **1c**, в которых диазониевая группа связана с кольцом пиридин-1-оксида. Приведенные результаты свидетельствуют в пользу большей стабильности диазониевых солей 1-оксидопиридинового строения.

На это же указывают и сравнительные данные по термодинамике реакций дедиазонирования диазоний-катионов **1a–c**, **2a–c**, **3** (табл. 2), вычисленные по уравнению (гетероарилкатионы Het⁺ рассматривались в синглетном состоянии):



В целом, для 3 типов изученных диазоний-катионов наблюдается соответствие энергий дедиазонирования с вычисленными длинами связей C–N (табл. 1). Наименьшие энергии гетеролиза пиридиндиазоний-катионов **1a–c**, **2a–c** соответствуют наиболее длинным связям C–N, а наибольшая энергия гетеролиза пиридиндиазоний-1-оксидов **1b**, **c** сопутствует наиболее коротким связям C–N. Исключением выступает катион **1a**, относительно низкая энергия распада которого определяется аномально низкой свободной энергией за счет стабилизации положительного заряда соседним атомом кислорода (схема 2).

Схема 2

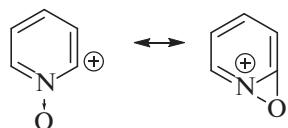
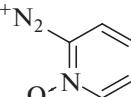
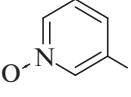
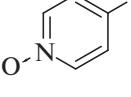
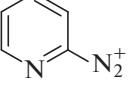
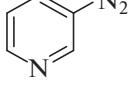
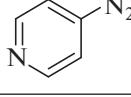


Таблица 2. Свободные энергии (ΔG) разрыва связей C–N диазоний-катионов **1a–c**, **2a–c**, **3**, вычисленные методом B3LYP/aug-cc-pVDZ в газовой фазе и в воде (приближение CPCM*)

Соединение	ΔG , ккал/моль	
	Газовая фаза	H ₂ O
	15.10	15.98
	19.96	21.99
	35.95	31.36
	-0.33	-1.85
	13.99	15.12
	10.85	11.66
PhN ₂ ⁺ 3	19.74	17.95

* CPCM – Conductor-like Polarizable Continuum Model.

Проведенные расчеты предсказывают повышенную устойчивость 1-оксидопиридиндиазоний-катионов **1b** и **1c** не только в сравнении с пиридиндиазоний-катионами **2a–c**, но и с бензодиазоний-катионом **3**.

Важно также отметить различное влияние положения диазониевой группы в пиридиновом кольце на устойчивость диазоний-катионов в ряду изомерных пиридинов и пиридин-1-оксидов. Так, у пиридин-катионов **2a–c** возрастание стабильности наблюдается в ряду **2a** < **2c** < **2b**. В противоположность этому пиридин-3-диазоний-1-оксид **1b** оказывается наименее устойчивым, а пиридин-2-диазоний-1-оксид **1a** представляет особый случай, что будет обсуждаться ниже.

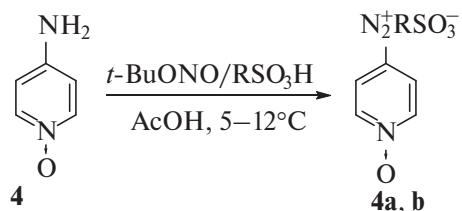
Полученные теоретические данные, наряду с более ранними результатами [18, 19, 21], подтвердили целесообразность получения диазониевых солей из аминопиридин-1-оксидов. В качестве целевых диазониевых солей из аминопиридин-1-оксидов выбраны диазонийсульфонаты, поскольку ранее установлено, что тозилаты, трифлаты и камфорсульфонаты в качестве противоионов увеличивают стабильность ароматических диазониевых солей, а также придают им иные положительные свойства (безопасность, хорошая растворимость) [23–26].

Мы показали, что аминопиридин-1-оксиды (**4–9**) диазотируются действием *tert*-бутилнитрита (*t*-BuONO) в растворе уксусной кислоты в присутствии таких кислот, как TsOH, TfOH и камфорсульфокислота (CamphSO₃H) в течение 1 ч при 5–12°C с полной конверсией. Установлено, что природа образующихся продуктов и их свойства сильно зависят от строения исходных аминов и сульфокислот.

При диазотировании 4-аминопиридин-1-оксида **4** в присутствии TfOH и TsOH выделены устойчивые кристаллические соединения, идентифицированные методами ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии как ранее неизвестные 1-оксидопиридин-4-диазония трифлат **4a** и тозилат **4b** с выходами 61 и 88% соответственно (схема 3).

Полученные диазониевые соли **4a**, **b** могут храниться в сухом состоянии без изменений в течение нескольких недель при 5–15°C. Их истинная диазониевая природа подтверждается поглощением ν N=N в спектрах ИК при 2292 и 2264 cm⁻¹ соответ-

Схема 3



RSO₃H = TfOH (**4a**, 61%), TsOH (**4b**, 88%)

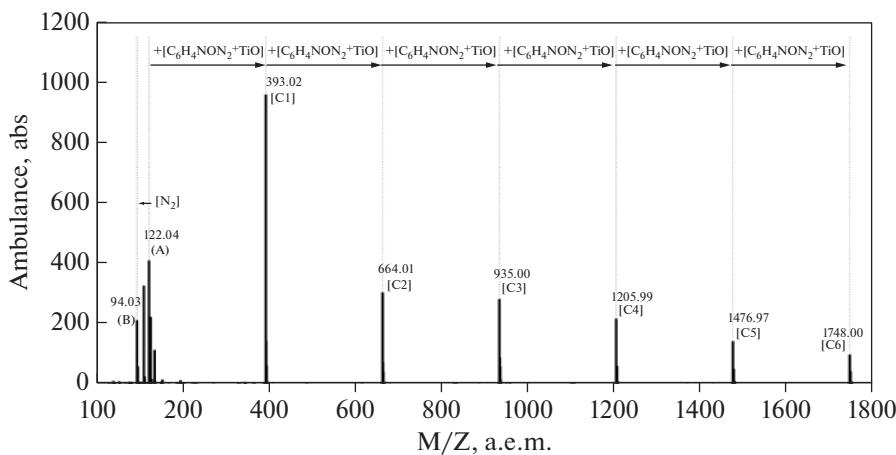


Рис. 1. Спектр ESI/MS $C_5H_4NO\text{-}4\text{-N}_2^+ \text{TfO}^-$ **4a** в положительном режиме desrfe ионизации. А = $[C_5H_4\text{NON}_2^+]$, $m/z = 122.04$; В = $[C_5H_4\text{NO}^+]$, $m/z = 94.03$; кластерные катионы C_n = $[C_5H_4\text{NON}_2^+]_{n+1}[\text{TfO}^-]_n$. m/z для катионов C1...C6 = 393.02; 664.1; 935.00; 1205.99; 1476.97; 1747.96

ственno. В спектрах ЯМР ^{13}C в области 110 м.д. регистрируется сигнал экранированного *upco*-углерода при диазогруппе, что является характерным спектральным критерием хорошо изученных арендиазония сульфонатов [23, 24].

Диазония трифлат **4a** фиксируется также в спектрах ESI/MS в форме кластерных частиц $(C_5H_4\text{NON}_2^+)_n \text{TfO}^{-n-1}$, состоящих из ($n + 1$) диазониевых катионов и n -анионов (TfO^-) (рис. 1). Ранее подобные кластеры наблюдали и для арендиазония трифлатов [25]. Основным направлением фрагментации 1-оксидопиридин-4-диазоний-катиона **1c** является отщепление молекулярного азота с образованием катиона $C_5H_4\text{NO}^+$.

Таким образом, в соответствии с вышеуказанными квантово-химическими расчетами диазониевые соли **4a**, **b** оказываются достаточно устойчивыми соединениями, похожими в этом отношении на арендиазония сульфонаты. В слу-

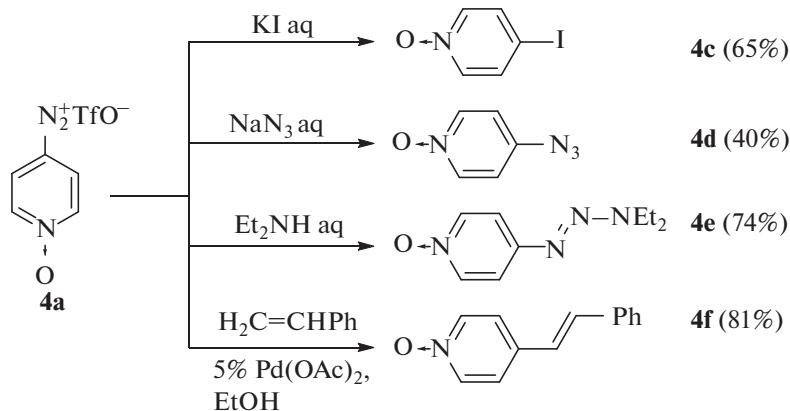
чае использования камфорсульфокислоты нам не удалось выделить индивидуальные продукты, хотя диазотирование проходит с полной конверсией, реакционные смеси дают положительную пробу с 2-нафтолом, в ИК спектрах наблюдается поглощение при 2300 cm^{-1} .

Химические свойства диазония сульфонатов **4a**, **b** оказались сходными со свойствами устойчивых арендиазония сульфонатов. Они легко реагируют с KI, NaN_3 , диэтиламином, а также вступают в реакцию кросс-сочетания со стиролом в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, образуя соответствующие замещенные 1-оксипиридины **4c–f** (схема 4).

1-Оксипиридин-4-диазония тозилат **4b** вступает в те же реакции, что и трифлат **4a**, и не показывает при этом отличий в реакционной способности.

В отличие от 4-аминопиридин-1-оксида **4** диазотирование 3-аминопроизводного **5** в присут-

Схема 4



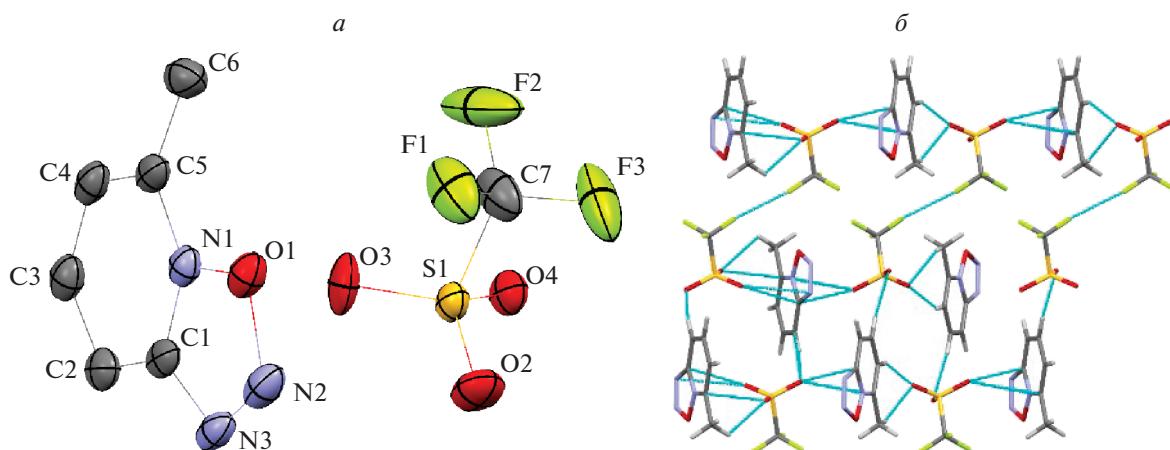


Рис. 2. Структура 5-метил[1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридinium-2 трифлата **7a** по данным РСА: (а) асимметрическая единица кристаллической структуры, атомы водорода не показаны; (б) межмолекулярные взаимодействия при упаковке, вид вдоль оси *b*

ствии TfOH, TsOH и CamphSO₃H протекает с образованием быстро разлагающихся на воздухе соединений, которые не удалось выделить в индивидуальном виде. Однако диазониевая природа данных продуктов подтверждалась положительной пробой с 2-нафтоловом, ИК поглощением ν N=N 2302 см⁻¹ (TfO⁻) и 2316 см⁻¹ (TsO⁻), а также ранее полученными результатами по диазотированию-иодированию 3-аминопиридин-1 оксида **5** [21]. Таким образом, экспериментально обнаруженная неустойчивость продуктов диазотирования 3-аминопиридин-1 оксида **5** полностью подтверждает расчетные данные (табл. 1, 2), демонстрирующие слабую связь диазониевой группы в положении 3 с 1-оксипиридиновым циклом.

При диазотировании 2-аминопиридин-1-оксида **6** и его 6-метилзамещенного **7** в присутствии

TfOH (схема 5, табл. 3) в указанных выше условиях были выделены устойчивые продукты, которые давали положительную пробу с 2-нафтоловом и полностью превращались в 2-йодпиридин-1-оксид и 2-азидопиридин-1-оксид в реакциях с KI и NaN₃ (см. ниже). Однако в ИК спектрах этих продуктов отсутствовали полосы поглощения в области 2200–2300 см⁻¹, характерные для группы N=N.

Монокристалл продукта диазотирования 2-амино-6-метилпиридин-1 оксида **7** был исследован методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Полученные данные свидетельствуют о том, что продуктом реакции является не диазониевая соль, а 5-метил[1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридinium-2 трифлат **7a** (рис. 2, схема 5, табл. 3).

Схема 5

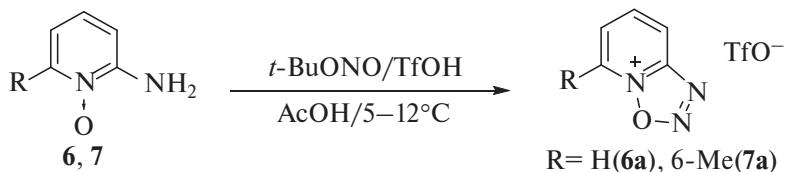
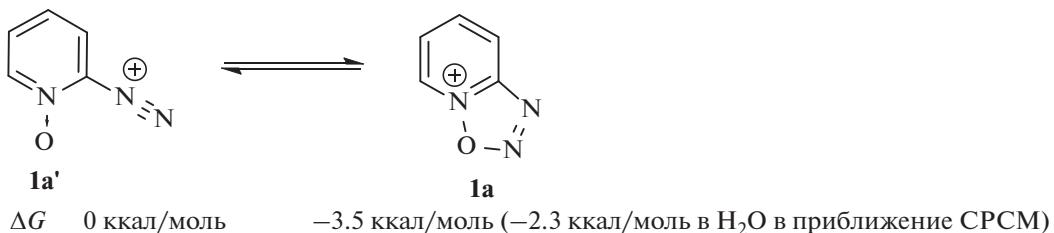


Схема 6



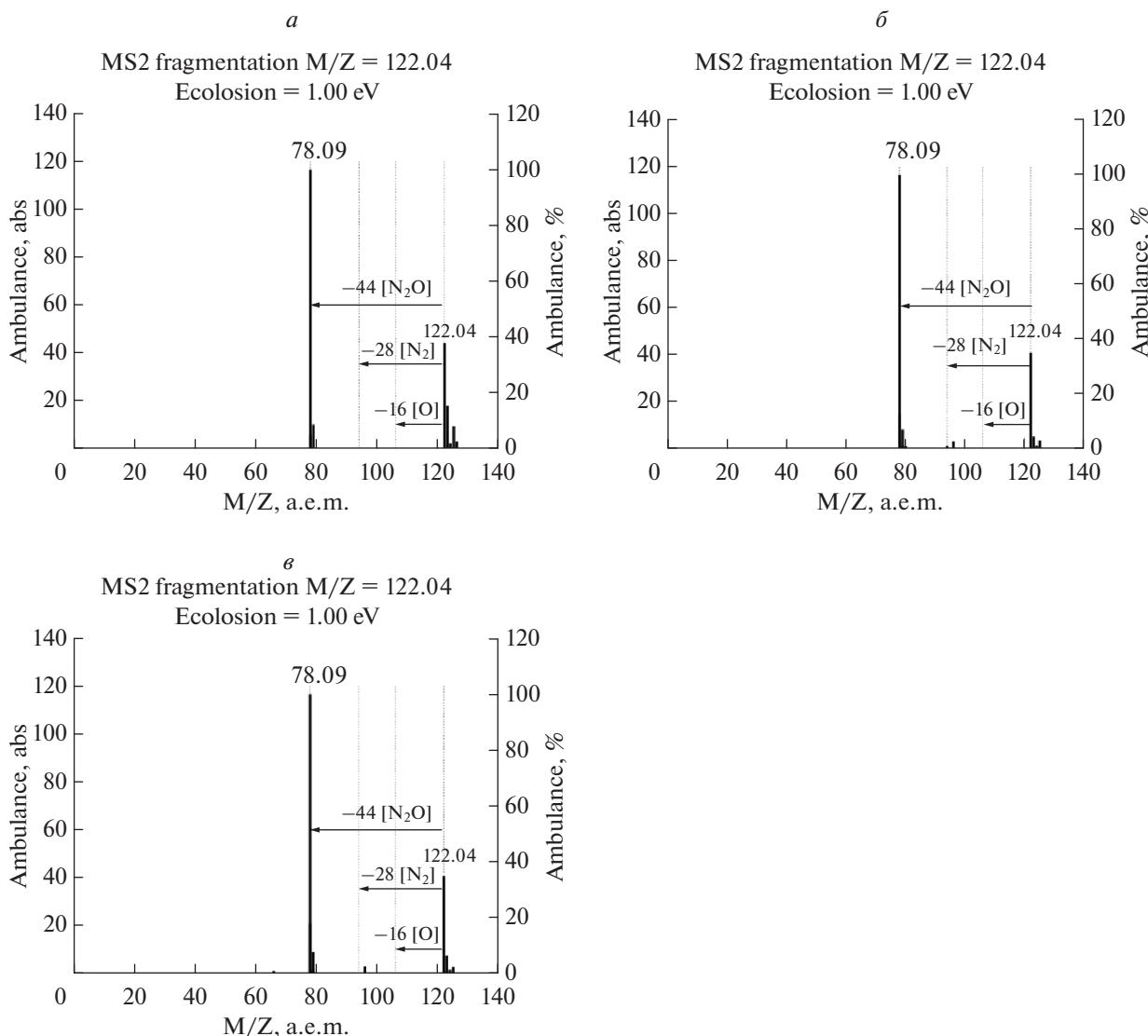


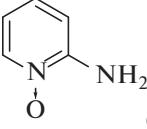
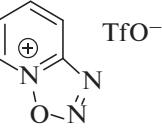
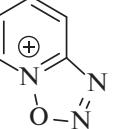
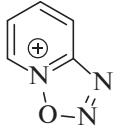
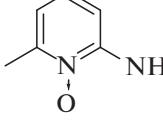
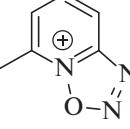
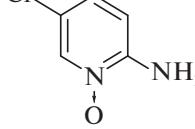
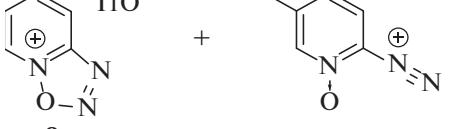
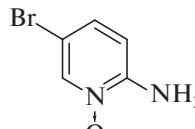
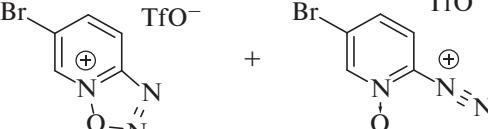
Рис. 3. MS2 спектр пиридиний-катиона **1а** ($122.04\text{ }m/z$) для солей: *a*) $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO-2-N}_2^+\text{TfO}^-$ (**6а**), *б*) $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO-2-N}_2^+\text{TsO}^-$ (**6б**), *в*) $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO-2-N}_2^-\text{CamphSO}_3^-$ (**6с**)

Соединение **7а** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/c$. Асимметричная единица включает один [1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридиниевый катион и один трифлат-ион (рис. 2, *a*). При упаковке ионов в кристаллической решетке между ними проявляются межмолекулярные взаимодействия в виде коротких контактов между атомами кислорода трифлат-ионов и атомами азота и углерода гетероциклического катиона со средним расстоянием $\text{O}\cdots\text{N}$ и $\text{O}\cdots\text{C}$ в 2.94 \AA , а также атомами водорода метильной группы и ароматического цикла (расстояние $\text{O}\cdots\text{H}$ 2.38 \AA) (рис. 2, *b*). Указанные межмолекулярные взаимодействия связывают ионы в супрамолекулярные слои, расположенные

параллельно кристаллографической плоскости *bc*. Слои связаны посредством контактов $\text{F}\cdots\text{F}$ между трифлат-ионами (рис. 2, *b*). Межъядерное расстояние $\text{F}\cdots\text{F}$ составляет 2.726 \AA , что на 0.214 \AA меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и является самым коротким по имеющимся данным о контактах этого типа между трифлат-ионами [26, 27]. Следует также отметить, что полученная кристаллическая структура является первым примером структурно охарактеризованного соединения с [1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридиновым гетероциклом.

Ранее [1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридиния-2 тетрафторборат был получен с выходом 78% при diazotировании 2-аминопиридин-1-оксида **6** в

Таблица 3. Диазотирование 2-аминопиридин-1-оксидов **6–9** действием *t*-BuONO в AcOH (5–12°C, 1–2 ч)

Субстрат	Кислота	Продукт	Выход, %
	TfOH	 6a	78
	TsOH	 6b	94
	CamphSO ₃ H	 6c	96
	TfOH	 7a	80
	TfOH	 8a + 8b	54
	TfOH	 9a + 9b	70

присутствии HBF_4 [18], но его строение определено лишь косвенными методами.

На примере 2-аминопиридин-1-оксида **6** показано, что диазотирование в присутствии других сульфокислот (TsOH, CamphSO₃H) также приводит к образованию солей диазония оксотриазолпиридиневой структуры **6b, c** соответственно (табл. 3).

Таким образом, образование циклических соединений оксотриазолпиридиневой структуры является общей характеристикой процессов диазотирования 2-аминопиридин-1-оксидов. Эти соединения можно отнести к классу внутримолекулярных “диазотатов” $\text{ArN}=\text{NOR}$, которые получаются из ароматических диазониевых солей и гидроксилсодержащих соединений обычно при повышенных значениях pH [28]. Можно предпо-

ложить, что в образующемся изначально диазоний-катионе **1a'** диазониевая группа вступает в ту же реакцию с нуклеофильным кислородом группы $\text{N}\rightarrow\text{O}$ (схема 6). Для понимания причин протекания описываемых трансформаций мы определили разницу свободных энергий катиона [1,2,3,5]оксотриазол[5,4-*a*]пиридиния-2 **1a** и катиона **1a'** методом B3LYP/aug-cc-pVDZ (схема 6).

Из результатов расчетов следует, что катион **1a** является термодинамически более стабильной формой существования диазоний-катиона **1a'**. При этом с возрастанием полярности среды разница в свободной энергии изоэлектронных форм **1a'** и **1a** снижается в силу большей полярности диазоний-катиона **1a'**.

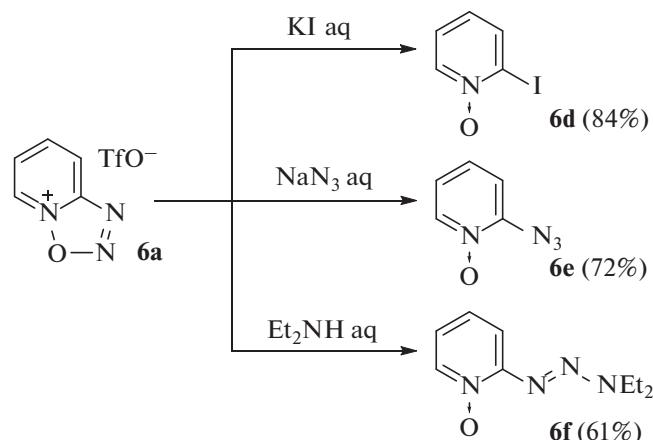
Спектры MS2 соединений **6a–c** (рис. 3) свидетельствуют о том, что их фрагментация протекает иначе, чем для истинных диазониевых солей **4a, b**. В данном случае происходит отщепление не N_2 , но N_2O , т.е. одновременная потеря атомов азота диазониевой группы и атома кислорода $N\rightarrow O$ -группы. При этом нет линий, соответствующих потере отдельно кислорода, либо молекулярного азота, что свидетельствует о наличии сильного внутримолекулярного взаимодействия $N—O—N=N$ и дополнительно подтверждает пиридиноксотриазольную структуру этих соединений.

объясняют особенности диазотирования 2-аминопиридин-1-оксидов.

Все полученные соли **6a–c, 7a, 8a, b, 9a, b** хорошо растворимы, как в воде, так и в органических полярных и умеренно полярных растворителях ($AcOH$, $DMCO$, $DMPA$, $MeCN$, $EtOH$, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $TG\Phi$).

На примере 1-оксидопиридин-2-диазония трифлата **6a** показана его высокая активность по отношению к KI , NaN_3 и Et_2NH с образованием продуктов **6d–f** с сохранением N -оксидной группы пиридинового скелета (схема 7).

Схема 7



С учетом незначительной разницы свободных энергий диазоний-катиона **1a** и катиона **1a'** (схема 6) представляется вероятным, что заместители в кольце 2-аминопиридин-1-оксида **6** могут повлиять на соотношение 2 форм продуктов диазотирования.

Как было отмечено выше, 6-метилпроизводное (**7**) селективно образует только соответствующую циклическую форму **7a**. Было показано, что продукты диазотирования 2-амино-5-хлорпиридин-1-оксида (**8**) и 2-амино-5-бромпиридин-1-оксида (**9**) представляют собой смесь циклических (**8a, 9a**) и линейных (**8b, 9b**) изомеров (табл. 3).

По данным спектров ЯМР 1H , соотношение циклических и линейных форм составляет 2 : 1. Наличие в этих продуктах истинных диазониевых солей подтверждается и поглощением $\nu N=N$ в спектрах ИК при 2275 cm^{-1} (**8b**) и 2272 cm^{-1} (**9b**). Расчеты методом B3LYP/aug-cc-pVQZ обеих форм **8a** и **8b** показали, что ΔG между ними составляет -1.44 ккал/моль, что заметно меньше, чем для форм **1a** и **1a'** (схема 4), а в полярной H_2O их свободные энергии практически одинаковы. В целом проведенные расчеты согласуются с экспериментами и

Тозилат **6b** и камфорасульфонат **6c** в указанных реакциях обеспечивают практически те же результаты, т.е. влияния аниона на реакционную способность в заметной степени не наблюдается.

Показанные на схеме 7 реакции с нуклеофилами типичны для ароматических диазониевых солей. Учитывая близость свободных энергий пиридиний-катиона **1a** и диазоний-катиона **1a'** (схема 4), нельзя исключать, что данные реакции протекают с участием диазоний-катиона **1a'**, находящегося в равновесии с циклической оксотриазольной формой **1a**. С практической точки зрения это не играет значительной роли и демонстрирует возможности использования 2-аминопиридин-1-оксидов в синтезе в реакциях диазотирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные аминопиридины компании Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. N -Оксиды аминогетероциклов **4–9** были получены по методике из литературы [29]. Контроль за ходом и окончанием реакций производили с помощью ГХ–МС и ТСХ на пластинах Sorbifil ПТСХ-АФ-А-УФ. Обнаружение пятен проводили

с помощью УФ-лампы с длиной волны 254 нм. Хроматомасс-спектры регистрировали на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890A GC System (США) с масс-селективным детектором Agilent 5975C (70 эВ), газ-носитель — гелий, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм), 1–3 мин: 70°C, 3–17 мин: 70–280°C (15°C/мин), 17–22 мин: 280°C. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C снимали на приборе Bruker AVANCE III HD (Германия) (рабочая частота ¹H – 400 МГц, ¹³C – 100 МГц). Температуры плавления полученных соединений установлены с помощью прибора METTLER TOLEDO MP 50 (Швейцария). Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе фирмы EuroEA (Италия), модель EA3000, программа обработки результатов – Calidus 2E3 и масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией электроспреем. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 (США) в твердых образцах и растворах (область 800–4000 см⁻¹). Масс-спектры LC-HRMS (ESI, APCI) регистрировали на хроматографе Agilent Infinity с масс-детектором AccurateMass QTOF 6530 (США). Данные рентгеновской дифракции для монокристаллов соединения 7а записаны при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture (Германия) с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником Mo-I_μS 3.0, MoK_α-излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Обработку данных проводили с помощью пакета APEX 3. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием пакета SHELXT [30] и уточнены полнматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета SHELXL [31].

1-Оксидопиридиндиазония сульфонаты 4а, б, 6а–в, 7а, 8а, б, 9а, б. *Общая методика.* К раствору аминопиридин-1-оксидов 6–9 (2 ммоль) в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавляли соответствующую сульфокислоту (3 ммоль), охлаждали до 5°C и прикалывали при интенсивном перемешивании *tert*-бутилнитрит 0.36 мл (3 ммоль). Реакционную массу выдерживали при 5°C в течение 40 мин. Контроль за ходом реакции осуществляли методом TCX (элюент CH₂Cl₂–EtOH, 9 : 1) и качественной реакцией на 2-нафтол. Далее к реакционной массе добавляли диэтиловый эфир (100 мл) и оставляли в течение 1 суток при –20°C. Выпавший осадок соли диазония отфильтровывали, промывали на фильтре холодным Et₂O (4 × 15 мл), сушили под вакуумом. При необходимости дополнительную очистку продукта реакции проводили переосаждением из уксуснокислого раствора диэтиловым эфиром.

1-Оксидопиридин-4-диазония трифлат (4а). Выход 0.33 г (61%). Белые кристаллы. $T_{\text{разл.}} = 124$ –126°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3120–3032 сп (CH), 2264 с

(N≡N), 1300 с (N–O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 8.65–8.70 м (4H_{апом}). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 107.8, 115.9–125.5 к (*J* 320 Гц), 129.5, 142.3. Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: катион – *m/z* [M]⁺ рассчитано для C₅H₄N₃O⁺: 122.0349, найдено 122.0360; аддукт – *m/z* [M]⁺ рассчитано для (C₅H₄N₃O)₂⁺(CF₃O₃S)[−]: 393.0223; найдено 393.0208.

1-Оксидопиридин-4-диазония *n*-толуолсульфонат (4б). Выход 0.52 г (88%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 128$ –129°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3081–3023 сп (CH), 2292 с (N≡N), 1313 с (N–O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 2.28 с (3H, CH), 7.11 д (2H_{апом}, *J* 8 Гц), 7.48 д (2H_{апом}, *J* 8 Гц), 8.69 с (4H_{апом}). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 20.9, 108.0, 125.5, 128.2, 129.5, 137.9, 142.2, 145.4. Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: *m/z* [M]⁺ рассчитано для C₅H₄N₃O: 122.0349, найдено 122.0360; аддукт – *m/z* [M]⁺ рассчитано для (C₅H₄N₃O)₂⁺(C₇H₇O₃S)[−]: 415.0819; найдено 415.0816.

1-Оксидопиридин-2-диазония трифлат (6а). Выход 0.423 г (78%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 86$ –88°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3081–3043 сп (CH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 8.65–8.69 м (1H_{апом}), 8.83–8.87 м (1H_{апом}), 9.37 д (1H_{апом}, *J* 8.6 Гц), 10.22 д (1H_{апом}, *J* 6.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 115.9–125.5 к (*J* 320 Гц), 131.1, 132, 142.1, 142.8. Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: *m/z* [M]⁺ рассчитано для C₅H₄N₃O⁺: 122.0349; найдено 122.0364; аддукт – *m/z* [M]⁺ рассчитано для (C₅H₄N₃O)₂⁺(CF₃O₃S)[−]: 393.0223; найдено 393.0236.

1-Оксидопиридин-2-диазония *n*-толуолсульфонат (6б). Выход 0.55 г (94%). Светло-коричневые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 117$ –119°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3318–3120 сп (CH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, D₂O), δ, м.д.: 2.25 с (3H, CH), 7.21 с (2H), 7.50 с (2H, CH_{апом}), 8.46 с (1H_{апом}), 8.76 с (1H), 9.82 с (1H_{апом}), 9.00 с (1H_{апом}). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 20.8, 124.8, 125.5, 128.2, 131.1, 137.9, 141.9, 142.6, 145.4. Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: *m/z* [M]⁺ рассчитано для C₅H₄N₃O: 122.0349, найдено 122.0365; аддукт – *m/z* [M]⁺ рассчитано для (C₅H₄N₃O)₂⁺(C₇H₇O₃S)[−]: 415.0819; найдено 415.0829.

1-Оксидопиридин-2-диазония камфорасульфонат (6с). Выход 0.67 г (96%). Белые кристаллы.

$T_{\text{пл}} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3084–3025 сп (CH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.73 с (3H, CH), 1.03 с (3H, CH), 1.27 д (2H, J 8.7 Гц), 1.77–1.94 м (3H), 2.21–2.26 м (1H), 2.38 д (1H, J 14.7 Гц), 2.61–2.66 м (1H), 2.86 д (1H, J 14.7 Гц), 6.84–6.87 м (1H_{аром}), 7.15 д (1H, J 8.7 Гц), 7.78–7.82 м (1H_{аром}), 8.24–8.29 м (1H_{аром}), 8.66–8.70 м (1H_{аром(триазол)}), 8.84–8.88 м (1H_{аром(триазол)}), 9.39 д (1H_{аром(триазол)}, J 8 Гц), 10.24 д (1H_{аром(триазол)}, J 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 19.6, 20.1, 24.2, 26.4, 42.1, 46.8, 47.2, 58.2, 124.8, 131.2, 132.1, 142, 142.7, 216.2. Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: m/z [M]⁺ рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{O}$: 122.0349, найдено 122.0370; аддукт — m/z [M]⁺ рассчитано для $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{O})_2^+(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S})^-$: 475.1394, найдено 475.1389.

6-Метил-1-оксидопиридин-2-диазония трифлат (7a). Выход 0.456 г (80%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 96\text{--}98^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3079–3000 ш (CH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.03 с (3H, CH), 8.61 д (1H, J 7.6 Гц), 8.83–8.87 м (1H), 9.27 д (1H, J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 16.7, 115.8–125.4 к (J 320 Гц), 121.8, 130.7, 143.1, 143.4, 143.5. Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: m/z [M]⁺ рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}$: 136.0505, найдено 136.0505; аддукт — m/z [M]⁺ рассчитано для $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O})_2^+(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})^-$: 421.0536, найдено 421.0511. Кристаллографические данные соединения 7a: $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, M 258.21 г/моль, моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 11.378(3)$ Å, $b = 6.9013(17)$ Å, $c = 18.769(2)$ Å, $\beta = 97.956(8)^\circ$, $V = 1128.3(5)$ Å³, $Z = 4$, $T = 150(2)$ K, $\mu = 0.34$ мм⁻¹, $d_{\text{быч}}$ = 1.679 г/см³, 14858 измеренных отражений, 1989 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.075$), добротность по F^2 1.107, R -факторы с $I > 2\sigma(I)$: R_1 0.0886, wR_2 0.167; R -факторы по всем данным: R_1 0.0648, wR_2 0.182. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных под номером CCDC 2324250 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, а также могут быть получены у авторов.

5-Хлор-1-оксидопиридин-2-диазония трифлат (смесь соединений 8a, 8b). Выход 0.33 г (54%). Желтые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 91\text{--}92^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3102–3060 сп (CH), 2275 с (N=N), 1393 с (N—O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.67–7.69 м (2H, CH_{аром}), 7.79–7.81 м (1H, CH_{аром}), 8.06 д (2H, CH_{аром(триазол)}, J 8.8 Гц), 8.21 д

(2H, CH_{аром(триазол)}, J 8.8 Гц), 8.74 с (1H, CH_{аром}), 9.19 с (2H, CH_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 116.0–125.6 к (J 320 Гц), 123.4 (CH_{аром}), 127.5 (CH_{аром}), 128.7 (CH_{аром(триазол)}), 129.9 (CH_{аром(триазол)}), 134.0 (CCl_{аром}), 137.9 (CN_{аром(триазол)}), 138.7 (CH_{аром}), 140.1 (CCl_{аром(триазол)}), 140.7 (CH_{аром(триазол)}), 153.8 (CN₂аром). Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: m/z [M]⁺ рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}_3\text{O}$: 155.9959, найдено 155.9975; аддукт — m/z [M]⁺ рассчитано для $(\text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}_3\text{O})_2^+(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})^-$: 460.9444, найдено 460.9450.

5-Бром-1-оксидопиридин-2-диазония трифлат (смесь соединений 9a, 9b). Выход 0.49 г (70%). Желтые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 115\text{--}117^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100–3068 сп (CH), 2272 с (N=N), 1391 с (N—O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.62 д (1H, CH_{аром}, J 8.4 Гц), 7.92 д (1H, CH_{аром}, J 8.4 Гц), 8.12 д (1H, CH_{аром(триазол)}, J 8.8 Гц), 8.18 д (1H, CH_{аром(триазол)}, J 8.8 Гц), 8.81 с (1H, CH_{аром}), 9.27 с (1H, CH_{аром(триазол)}). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 116.0–125.6 к (J 320 Гц), 123.4 (CH_{аром}), 121.8 (CBr_{аром}), 123.5 (CH_{аром(триазол)}), 128.6 (CBr_{аром(триазол)}), 129.7 (CH_{аром(триазол)}), 130.1 (CH_{аром}), 131.3 (CH_{аром(триазол)}), 138.2 (CN_{аром(триазол)}), 140.5 (CH_{аром}), 142.5 (CH_{аром(триазол)}), 154.1 (CN₂аром). Масс-спектр высокого разрешения с ионизацией электроспреем: m/z [M]⁺ рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_3\text{BrN}_3\text{O}$: 199.9454, найдено 199.9456; аддукт — m/z [M]⁺ рассчитано для $(\text{C}_5\text{H}_3\text{BrN}_3\text{O})_2^+(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})^-$: 548.8434, найдено 548.8445.

Йодпиридин-1-оксиды 4c, 6d. Общая методика. К раствору KI 0.216 г (1.3 ммоль) в 5 мл воды, охлажденному до 10–15°C, порциями при перемешивании добавляли 1-оксидопиридиндиазония сульфонат 4a или 6a 0.271 г (1 ммоль). Продолжали перемешивать в течение 20–30 мин. Окончание реакции фиксировали по отрицательной пробе на 2-нафтол. pH раствора доводили до значения 8.0–9.0 10%-ным раствором K₂CO₃. Выделяющийся йод восстанавливали 20%-ным раствором Na₂SO₃. Экстрагировали дихлорметаном 4 × 25 мл. Объединенный органический слой сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель вакуумировали. Продукт очищали флемш-хроматографией (элюент CH₂Cl₂–MeOH, 9 : 1).

4-Йодпиридин-1-оксид (4c) $\text{C}_5\text{H}_4\text{INO}$. Выход 0.144 г (65%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 169\text{--}170^\circ\text{C}$ (170–171°C [21]).

2-Йодпиридин-1-оксид (6d) C_5H_4INO . Выход 0.186 г (84%). Светло-коричневые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$ (119–12°C [21]).

Азидопиридин-1-оксиды 4d, 6e. *Общая методика.* К раствору NaN_3 0.085 г (1.3 ммоль) в 5 мл воды, охлажденному до 10–15°C, порциями при перемешивании добавляли 1-оксидопиридиндиазония сульфонат **4a** или **6a** 0.271 г (1 ммоль). Продолжали перемешивать при охлаждении в течение 20 мин. Окончание реакции фиксировали по отрицательной пробе на 2-нафтол. pH раствора доводили до значения 8.0–9.0 10%-ным раствором $K_2\text{CO}_3$. Экстрагировали дихлорметаном 4 × 25 мл. Объединенный органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель вакуумировали. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–этилацетат, 8 : 1).

4-Азидопиридин-1-оксид (4d) $C_5H_4N_4O$. Выход 0.054 г (40%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 138\text{--}139^\circ\text{C}$ (140°C [32]).

2-Азидопиридин-1-оксид (6e) $C_5H_4N_4O$. Выход 0.98 г (72%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 86\text{--}88^\circ\text{C}$ (83.5–84.5°C [33]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ, м.д.: 6.96 д.д (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J_1 8 Гц, J_2 2 Гц), 7.06–7.1 м (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.24–7.28 м (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.17 д.д (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J_1 6.4 Гц, J_2 1.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ, м.д.: 117.0, 120.7, 127.3, 139.2, 144.2.

4-Стирилпиридин-1-оксид (4f) $C_{13}H_{11}NO$. К раствору 1-оксидопиридин-4-диазония *n*-толуолсульфоната (**4b**) 0.293 г (1 ммоль) в 5 мл EtOH добавляли стирол 0.173 мл (1.5 ммоль) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.011 г (5 мол. %). Реакционную массу перемешивали при 70°C. Окончание реакции фиксировали по отрицательной пробе на 2-нафтол. Растворитель вакуумировали. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент CH_2Cl_2 –EtOH, 9 : 1). Выход 0.16 г (81%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 165\text{--}166^\circ\text{C}$. (167–169 [34]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ, м.д.: 7.24 д (1Н, J 16.5 Гц), 7.28–7.36 м (1Н), 7.37–7.43 м (3Н), 7.61 д (4Н, J 7.1 Гц), 8.19 д (1Н, J 6.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ, м.д.: 123.5, 124.6, 126.9, 128.4, 128.9, 131.5, 134.1, 136.4, 138.7.

Пиридилтриазены 4e, 6f. *Общая методика.* К раствору соли диазония **4a** или **6a** 0.54 г (2 ммоль) в 10 мл воды, охлажденному до 5°C, по каплям добавляли раствор диэтиламина 0.41 мл (4 ммоль) в 10 мл воды. Далее перемешивали реакционную массу при комнатной температуре в течение 1–2 ч. Окончание реакции фиксировали по отрицательной пробе на 2-нафтол, а также методом ТСХ (элюент CH_2Cl_2 –EtOH, 9 : 1). Экстрагировали дихлорметаном (3 ×

15 мл), объединенный органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель вакуумировали. Продукт очищали фреш-хроматографией (элюент CH_2Cl_2 –EtOH, 9 : 1).

4-(3,3-Диэтилтриаз-1-ен-1-ил)пиридин-1-оксид (4e). Выход 0.29 г (74%), желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} = 107\text{--}108^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν, cm^{-1} : 3097–2871 ш (CH), 1465 (δ_s CH₂), 1377 (δ_s CH₃). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ, м.д.: 1.2–1.23 м (3Н, CH₃), 1.32–1.36 м (3Н, CH₃), 3.77–3.83 м (4Н, CH₂), 7.28–7.3 м (2Н, CH_{аром}), 8.48 д (2Н, CH_{аром}, J 6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ, м.д.: 11.1, 14.4, 41.7, 49.5, 79.9, 77.5, 115.3, 150.4, 157.4. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 194 (74, M⁺), 165 (4), 122 (42), 94 (100), 78 (25), 51 (10). Найдено, %: C 55.2; H 7.0; N 28.56. $C_9H_{14}N_4O$. Вычислено, %: C 55.65; H 7.27; N 28.85.

2-(3,3-Диэтилтриаз-1-ен-1-ил)пиридин-1-оксид (6f). Выход 0.237 г (61%), масло. ИК спектр, ν, cm^{-1} : 3109–2870 ш (CH), 1466 (δ_s CH₂), 1377 (δ_s CH₃). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ, м.д.: 1.25 т (3Н, CH₃, J 7.2 Гц), 1.34 т (3Н, CH₃, J 7.2 Гц), 3.82–3.87 к (2Н, CH₂, J 7.2 Гц), 3.92–3.97 к (2Н, CH₂, J 7.2 Гц), 7.00 т (1Н, CH_{аром}, J 6.5 Гц), 7.29 т (1Н, CH_{аром}, J 6.5 Гц), 7.44 д (2Н, CH_{аром}, J 6.5 Гц), 8.24 д (1Н, CH_{аром}, J 6.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ, м.д.: 10.9, 14.2, 43.0, 50.1, 115.0, 120.6, 129.0, 140.0, 156.3. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 194 (50, M⁺), 177 (8), 122 (12), 95 (10), 78 (100), 51 (7). Найдено, %: C 55.22; H 7.08; N 28.6. $C_9H_{14}N_4O$. Вычислено, %: C 55.65; H 7.27; N 28.85.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что 2-, 3- и 4-аминопиридин-1-оксиды **4–9** легко подвергаются диазотированию в присутствии сульфокислот. При этом 4-аминопроизводное **4**, в отличие от 3-изомера **5**, дает устойчивые диазониевые соли, а 2-амино-производное **6** образует оксотриазолпиридиния-2-сульфонаты **6a–c** как стабильные изоэлектронные формы 2-диазоний-1-оксипирицина. Ни в одном случае не зафиксировано образование ковалентных 1-оксипирицилсульфонатов O-NPyOSO₂R, что является характерным для диазотирования аминопиридинов. Полученные продукты диазотирования легко взаимодействуют с рядом нуклеофилов, открывая новые возможности использования 2- и 4-аминопиридин-1-оксидов в органическом синтезе. Квантово-химическими расчетами B3LYP/aug-cc-pVQZ определена относительная устойчивость диазоний-катионов ряда пирицина, пиридин-1-оксида и бензолдиазоний-катиона. Повы-

шенная стабильность 4-диазоний-1-оксипиридина **1c** в этом ряду подтверждена препартивными результатами и данными масс-спектрометрии ESI/MS и MS2.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Авторы выражают благодарность ЦКП ИНХ СО РАН за получение рентгенодифракционных данных. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Наука № FSWW-2023-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Краснокутская Елена Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6292-7974>

Санжиев Алдар Николаевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9464-0281>

Ерин Кирилл Дмитриевич,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-9137-4747>

Бондарев Александр Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8707-2394>

Потапов Андрей Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2360-7473>

Филимонов Виктор Дмитриевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4729-8871>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mo F., Dong G., Zhang Y., Wang J. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582–1593. doi 10.1039/C3OB27366K
- Мокрушин В.С., Садчикова Е.В. *Химия гетероциклических диазосоединений*. СПб.: Проспект Науки, **2013**, 183–190.
- Li D., Luo Y., Onidas D., He L., Jin M., Gazeau F., Pinson J., Mangeney C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2021**, *294*, 102479. doi 10.1016/j.cis.2021.102479
- Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Bondarev A.A. *Aryl Diazonium Salts and Related Compounds Surface Chemistry and Applications*. Eds. Chehimi M., Pinson J., Mousli F. Cham: Springer, **2022**, 35–57. doi 10.1007/978-3-031-04398-7_2
- Firth J.D., Fairlamb I.J.S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7057–7059. doi 10.1021/acs.orglett.0c02685
- Naidek K.P., Hoffmeister D.M., Pazinato J., Westphal E., Gallardo H., Nakamura M., Araki K., Toma H.E., Winnischhofer H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *7*, 1150–1157. doi 10.1002/ejic.201301442
- Coudret C. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 3543–3547. doi 10.1080/00397919608003763
- Джоуль Д. *Химия гетероциклических соединений*, ред. Д. Джоуль, К. Милс, М: Мир, **2009**, 129–131. [Joule J., Mills K., *Heterocyclic Chemistry*, Chichester: Wiley-Blackwell, **2009**]
- Breton G.W. *Comput. Theor. Chem.* **2018**, *1133*, 51–57. doi 10.1016/j.comptc.2018.04.013
- Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. *Synthesis*. **2007**, *1*, 81–84. doi 10.1055/s-2006-958936
- Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 85–87. doi 10.1016/j.tetlet.2010.10.163
- Krasnokutskaya E.A., Kassanova A.Z., Estaeva M.T., Filimonov V.D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3771–3773. doi 10.1016/j.tetlet.2014.05.052
- Kassanova A.Z., Krasnokutskaya E.A., Beisembai P.S., Filimonov V.D. *Synthesis*. **2016**, *48*, 256–262. doi 10.1055/s-0035-1560392
- Санжиев А.Н., Краснокутская Е.А., Ерин К.Д., Филимонов В.Д. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 842–851. [Sanzhiev A.N., Krasnokutskaya E.A., Erin K.D., Filimonov V.D. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 922–929.] doi 10.31857/S0514749221060069
- Чудинов А.А., Краснокутская Е.А. Довбня Р.С., Огородников В.Д., Филимонова И.Л. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2016**, *65*, 2312–2314. [Chudinov A.A., Dovbnya R.S., Krasnokutskaya E.A., Ogorodnikov V.D., Filimonova I.L. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 2312–2314.] doi 10.1007/s11172-016-1583-9
- Санжиев А.Н., Потапова М.И., Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 920–926. [Sanzhiev A.N., Potapova M.I., Krasnokutskaya E.A., Filimonov V.D. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1023–1028.] doi 10.31857/S0514749220060099
- Filimonov V.D., Sanzhiev A.N., Gulyaev R.O., Krasnokutskaya E.A., Bondarev A.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58*, 721–726. doi 10.1007/s10593-023-03148-4
- Becker H.G.O., Böttcher H., Haufe H. *J. für Prakt. Chemie*. **1970**, *312*, 433–439. doi 10.1002/prac.19703120306
- Быстров Д.М., Ферштат Л.Л. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2024**, *73*, 33–52. [Bystrov D.M., Fershtat L.L. *Russ. Chem. Bull.* **2024**, *73*, 33–52.] doi 10.1007/s11172-024-4120-2

20. Kondo S., Funakoshi K., Saeki S., Hamana M. *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 7–14.
doi 10.1248/cpb.34.7
21. Krasnokutskaya E.A., Chudinov A.A., Filimonov V.D. *Synth.* **2018**, *50*, 1368–1372.
doi 10.1055/s-0036-1591738
22. Minaev B.F., Bondarchuk S.V., Gîrțu M.A. *J. Mol. Struc.-Theochem.* **2009**, *904*, 14–20.
doi 10.1016/j.theochem.2009.02.022
23. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.M., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.W. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3961–3964.
doi 10.1021/o18013528
24. Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Kassanova A.Z., Fedorova V.A., Stankevich K.S., Naumov N.G., Bondarev A.A., Kataeva V.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 665–674. doi 10.1002/ejoc.201800887
25. Bondarev A.A., Naumov E.V., Kassanova A.Z., Krasnokutskaya E.A., Stankevich K.S., Filimonov V.D. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 2405–2415.
doi 10.1021/acs.oprd.9b00307
26. Bekiarian P.G., Doyle M., Farnham W.B., Feiring A.E., Morken P.A., Roelofs M.G., Marshall W.J. *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 1187–1204.
doi 10.1016/j.jfluchem.2004.05.007
27. Bardají M., Crespo O., Laguna A., Fischer A. K. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 7–16.
doi 10.1016/S0020-1693(00)00052-9
28. Zollinger H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, Ed. Zollinger H. Weinheim: Wiley VCH. **1994**, 96–98.
29. Deady L.W. *Synth. Comm.* **1977**, *7*, 509–514.
doi 10.1080/00397917709409270
30. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
doi 10.1107/S2053273314026370
31. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
doi 10.1107/S2053229614024218
32. Abramovitch R.A., Cue B.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1478–1486. doi 10.1021/ja00422a034
33. Katritzky A. R., Monro A. R. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 150–153. doi 10.1039/JR9580000150

Synthesis, Structure and Chemical Properties of 1-Oxydopyridinediazonium Sulfonates

E. A. Krasnokutskaya^{a,*}, A. N. Sanzhiev^a, K. D. Erin^a, A. A. Bondarev^b,
A. S. Potapov^c, and V. D. Filimonov^a

^aNational Research Tomsk Polytechnic University, Lenina Ave., 30, Tomsk, 634050 Russia

^bAltai State University, Lenina Ave., 61, Barnaul, 656049 Russia

^cNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Acad. Lavrentiev Ave, 3, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: eak@tpu.ru

Received August 22, 2024; revised September 10, 2024; accepted September 13, 2024

The products of diazotization of 2-, 3-, and 4-aminopyridin-1-oxides in the presence of TsOH, TfOH, and camphorsulfonic acid were investigated by IR, NMR, X-ray diffraction analysis, ESI/MS and MS2 spectroscopy, and B3LYP/aug-cc-pVDZ. The structures of the products and their stability during storage depend on the type of the starting aminopyridine. 4-Aminopyridin-1-oxide reacts to give stable diazonium sulfonates, and the 2-aminoisomer gives [1,2,3,5]oxotriazol[5,4-*a*]pyridinium-2 sulfonates. All products readily undergo reactions typical for diazonium salts. By the B3LYP/aug-cc-pVDZ method it was determined that 4-diazonium-pyridinium-1-oxide and benzoldiazonium cation have the highest stability in the series of diazonium cations of pyridine, pyridine-1-oxide and benzoldiazonium cation.

Keywords: aminopyridine-1-oxides, diazotization, 1-oxidopyridinediazonium sulfonates