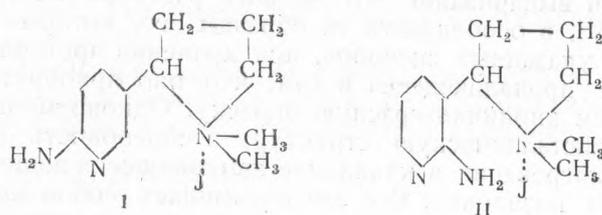


Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. С. КОНДАКОВА

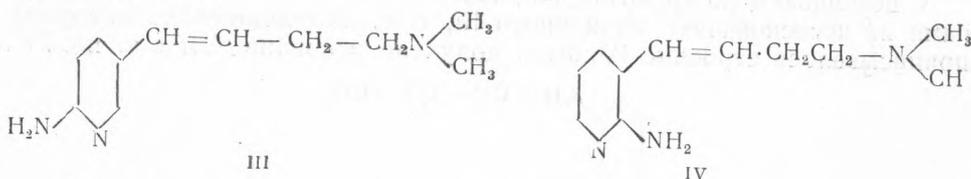
ОБ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 1-(β -ПИРИДИЛ)-БУТАДИЕНА-(1,3)

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 IX 1946)

В нашем сообщении⁽¹⁾ были описаны иодметилаты α - и α' -амино-никотина, которым, вследствие их неспособности изменяться при действии концентрированных растворов щелочей, было приписано строение I и, соответственно, II



Путем гофманского расщепления из этих галоидалкилатов были получены десоснования, состав которых вполне соответствовал формулам III и IV:

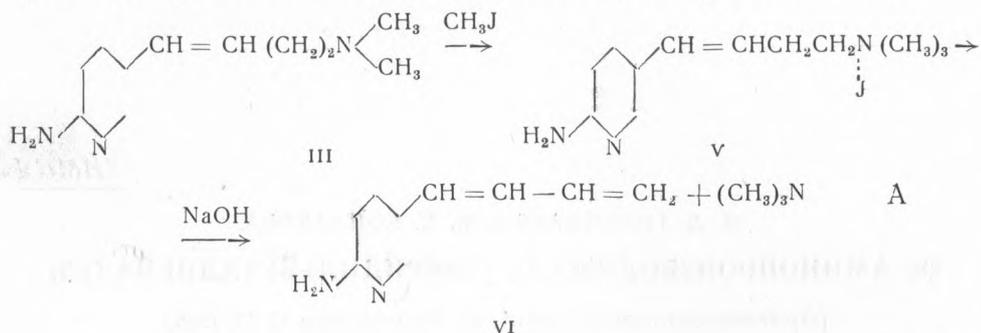


Дальнейшее изучение двух последних соединений, результаты которого изложены ниже, дало нам возможность убедиться в правильности предложенных нами формул III и IV и, кроме того, привело нас к открытию двух весьма интересных производных пиридина, содержащих одновременно аминогруппу и бутадиевый радикал.

Действуя на соединение с т. пл. 96°, которому приписывалось строение III, иодистым метилом в метиловом спирте, мы получили иодид с т. пл. 210°, выделяющийся в неизменном виде при добавлении щелочи и поташа к его раствору в воде. Напротив того, при кипячении с раствором щелочи указанный иодид распадается с образованием триметилamina и второго соединения, которое по мере кипячения отгоняется с парами воды и частично кристаллизуется в трубке холодильника в виде мелких, тонких иголок. Из водного дистилата оно может быть извлечено с помощью эфира.

Если эфирный раствор этого вещества, предварительно тщательно высушенный над окисью бария, сконцентрировать при возможно низкой температуре, то оно выпадает в виде белых иголочек, которые, однако, быстро желтеют, особенно в местах перегрева колбы. Полученное этим путем вещество плавится при 125—126°, превращаясь в красную

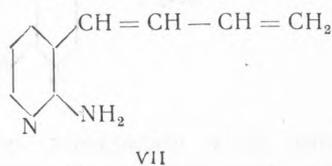
жидкость. Анализ его дал результаты, полностью совпадающие с вычисленными данными для аминопроизводного amino-бутадиенил-пиридина VI. Весь путь, ведущий от десоснования III к этому последнему производному, может быть изображен в виде следующей схемы:



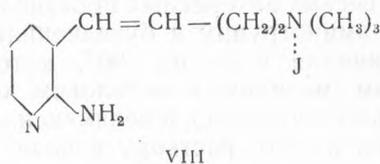
Соединение VI может быть получено и иным путем, именно, из четвертичного основания, образующегося при действии окиси серебра на иодметилат V. Распад этого основания с образованием триметил-амина и указанного соединения VI происходит с удивительной легкостью — уже при выпаривании его водного раствора на водяной бане.

Основание VI, в особенности те образцы его, которые получают по второму из указанных способов, при хранении претерпевают изменение, внешне проявляющееся в том, что оно приобретает сначала желтую, а затем кирпично-красную окраску. Одновременно вещество теряет ясно-кристаллическую структуру и способность растворяться в эфире. При нагревании в капилляре изменившееся вещество не дает четкой картины плавления. Все это напоминает собой процесс полимеризации. Однако в настоящий момент еще не имеется всех данных, которые позволили бы утверждать, что природа указанного явления именно такова.

С помощью цепи превращений, аналогичной вышеприведенной („A“), нами из десоснования, изомерного III, т. е. из соединения, которому приписывалось строение IV, было получено основание VII с т. пл. 74°.



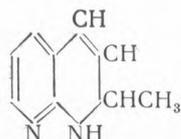
Промежуточный иодметилат VIII



получается в виде масла, кристаллизующегося после долгого стояния. Необходимо вместе с тем отметить, что при обработке на холоду продукта взаимодействия десоснования IV с иодистым метилом, щелочью и последующей экстракции эфиром, последний из смеси ничего не извлекает. Таким образом, действие иодистого метила направляется лишь на внекольцевой атом азота десоснования IV, в то время как при реакции с α -аминоникотином этот иодюр в значительной массе фиксируется кольцевым атомом азота пиридинового кольца⁽¹⁾. Этот факт в сочетании с тем, что α' -(пара)-аминоникотин реагирует с иодистым

метилом лишь своим пирролидиновым атомом азота, можно расценить таким образом, что в α -(орто)-аминоникотине присоединение по пирролидиновому атому азота затруднено вследствие пространственной близости аминогруппы.

Иодметилат VIII претерпевает распад уже при легком подогревании со щелочью. При этом, кроме триметиламина и основания VII, отгоняющегося, подобно изомерному α' -амино- β -бутадиенил-(I)-пиридину, с парами, образуется еще одно вещество, остающееся в колбе в виде неперегоняющегося с паром слоя масла, которое при остывании кристаллизуется. После повторной перекристаллизации из бензола это вещество плавится при 136° . По составу оно не отличается от основания VII; возможно, что оно является продуктом внутримолекулярного замыкания этого основания VII, т. е. производным дигидро-нафтиридина, (1,8) строения, или же



В пользу этого представления, нуждающегося еще в подтверждении, говорит тот факт, что соединение с т. пл. 136° осаждается из эфирного раствора углекислотой.

Основание VII при хранении в вакуум-эксикаторе не изменяется. Продукт взаимодействия его (1 мол.) с малеиновым ангидридом (2 мол.) в бензоле содержит эти два компонента в отношении 1:1.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
12 IX 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, ДАН, **48**, 511 (1945).