

А. Ф. ВОМПЕ

## К ВОПРОСУ О РАСЩЕПЛЕНИИ ПИРИДИНОВОГО КОЛЬЦА

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ПИРИДИНОВОГО И ХИНОЛИНОВОГО РЯДА С АМИНАМИ. КОМПЛЕКСЫ ХЛОРБЕНЗИЛАТА ХИНОЛИНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

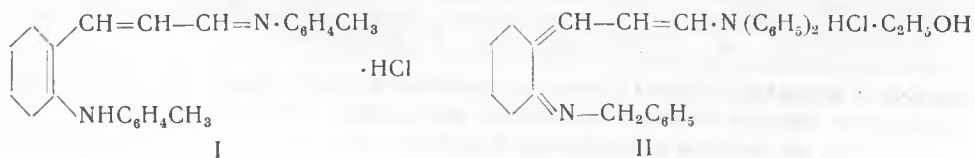
(Представлено академиком В. М. Родионовым 11 III 1948)

Четвертичные соли пиридина, содержащие электроотрицательные радикалы у гетероциклического атома азота, отличаются исключительно большой реакционной способностью по отношению к основаниям (жирные и ароматические амины, гидразины, щелочи) (1). При этом происходит расщепление пиридинового кольца с образованием производных глутаконового альдегида. Исследование размыкания пиридинового кольца проводилось почти исключительно на незамещенных пиридиновых производных (1).

Нас интересовало влияние заместителей в пиридиновом кольце (в первую очередь конденсированного бензольного ядра в положении 2,3) на прочность циклической связи C—N в пиридиниевых солях.

В связи с этим наше внимание привлекла работа Я. Михайленко и Б. Минофьева (2). Авторы указывают, что им удалось расщепить хинолин действием аминов на хлорбензилат хинолина. Ими были выделены продукты реакции с *p*-толуидином, *m*-нитроанилином, дифениламином и пиперидином. Казалось непонятным легкое расщепление пиридинового кольца в четвертичной соли с бензильным радикалом, который не обладает электроотрицательными свойствами.

Независимо от этого вызвали сомнение формулы I и II, предложенные Я. Михайленко и Б. Минофьевым на основании данных анализа и окраски, для соединений с *p*-толуидином и дифениламином:



Выход соединения с *p*-толуидином противоречит формуле I с двумя остатками амина (6,47 г вместо 3,63 г по теории; в реакцию вводились эквимолекулярные количества хлорбензилата хинолина и *p*-толуидина).

Если принять для дифениламинового производного строение II, то совершенно непонятна непрочность этого соединения по отношению к воде.

С целью разрешения возникших вопросов нами был приготовлен ряд продуктов взаимодействия хлорбензилата хинолина с различными

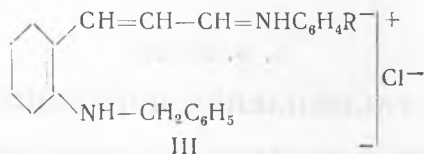
ароматическими аминами. Реакция проводилась нагреванием спиртового раствора четвертичной соли с эквимолекулярным количеством или избытком амина (от 2 до 4 молекул амина на 1 молекулу четвертичной соли). Во всех случаях были получены соединения общей формулы:



где



На основании этого можно было предположить строение III:



Дальнейшее исследование полученных нами соединений показало, однако, что их спиртовые растворы при разбавлении эфиром обесцвечиваются. При этом выпадает хлорбензилат хинолина в количестве, соответствующем эмпирической формуле, а из раствора может быть

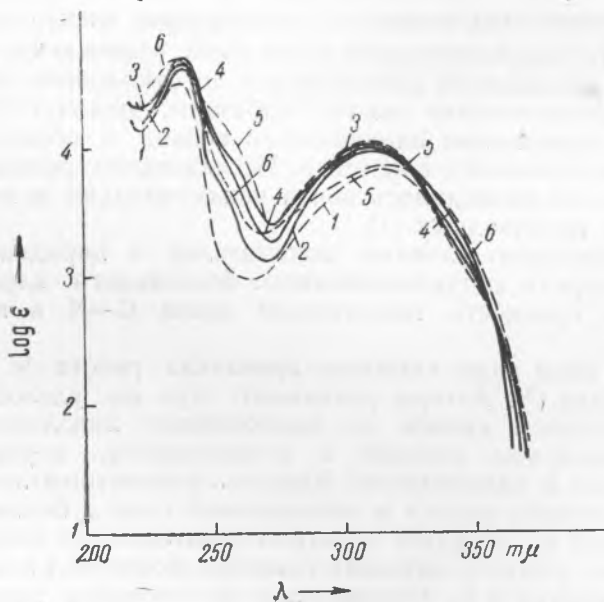
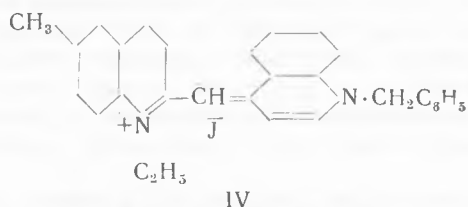


Рис. 1. Кривые поглощения растворов в этиловом спирте: 1— хлорбензилата хинолина (A); 2— A + *p*-толуидин; 3— A + *p*-хлоранилин; 4— A + *p*-броманилин; 5— A + *p*-иоданилин; 6— A + *p*-фенетидин

выделен исходный амин. Эти соединения в спиртовых растворах разрушаются также солями тяжелых металлов (кобальта, ртути). При этом были выделены комплексы хлорбензилата хинолина с хлористым кобальтом (т. пл. 212°) (3) и хлорной ртутью (т. пл. 142—143°). Спиртовые растворы обесцвечиваются также водой. Все эти наблюдения указывали на комплексный характер полученных продуктов. В связи с этим были изучены спектры поглощения в ультрафиолетовой области спиртовых растворов хлорбензилата хинолина и его соединений с ароматическими аминами. Сходство кривых поглощения указывает на то, что скелет хинолинового кольца остался неизмененным и что комплексы диссоциированы в растворе (рис. 1).

Другим доказательством комплексной структуры является получение изоцианинового красителя IV при взаимодействии соединения хлорбензилата хинолина с *p*-толуидином с иодэтилатом 2,6-диметилхинолина в присутствии этилата натрия в спиртовом растворе. Тот же изоцианин был синтезирован непосредственно из хлорбензилата хинолина.

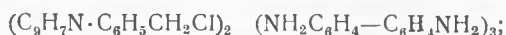


Анализ обоих красителей, сравнение кривых поглощения ( $\lambda_{\text{макс}} = 561\text{m}\mu$ ) и спектров сенсibilизации показали их полную идентичность.

Орто- и метазамещенные амины (*o*- и *m*-толуидины, *o*-хлор- и *o*-иоданилины, 1,3,4-, 1,3,5- и 1,4,2-ксилидины) не образуют кристаллических продуктов присоединения с хлорбензилатом хинолина, хотя окрашенность спиртовых растворов, без сомнения, указывает на то, что комплексообразование имеет место и в этом случае.

Исследование продукта взаимодействия *m*-нитранилина с хлорбензилатом хинолина, выделенного Я. Михайленко и Б. Минофьевым, показало, что это вещество является просто смесью четвертичной соли с амином.

Взаимодействием с бензидином нам удалось получить комплекс



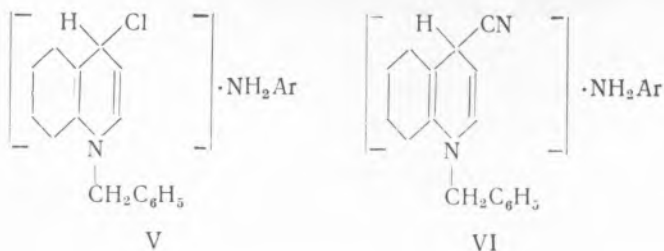
темнокрасные кристаллы с т. пл. 169°.

Аддукты хлорбензилата хинолина с ароматическими аминами являются одним из примеров комплексообразования в пиридиновом и хинолиновом рядах.

Четвертичные соли пиридина, хинолина и, особенно, дипиридина необычайно склонны к образованию окрашенных комплексов с ароматическими аминами, фенолами, солями металлов и т. д. (4).

Мнение Эммерта о том, что четвертичные соли пиридина и хинолина не склонны к образованию комплексов с моноаминами (5), опровергается изученными нами аддуктами хлорбензилата хинолина с первичными ароматическими моноаминами.

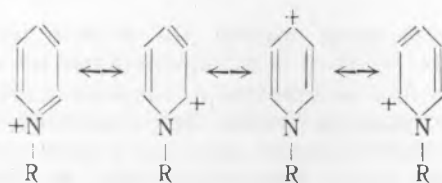
Представляет значительный интерес вопрос о строении этих комплексов и причинах их окрашенности. Предположение Эммерта о координирующей роли группировки четвертичного атома азота (5) мало вероятно, так как такого рода комплексы склонны давать не только четвертичные соли, но и сами основания (например  $\gamma, \gamma'$ -дипиридил (5), хинолин (6)). Второй вариант строения — структура хингидронного характера V, типа мерихиноидных солей (7). Эта формула была предложена нами в свое время на основании работ Гантца о валентной изомерии четвертичных солей пиридина и хинолина (8):



Так как выделение псевдосолей Гантцша невозможно (и самый вопрос о валентной изомерии такого рода является спорным), была предпринята попытка получить соединения хингидронного характера *N*-бензил- $\gamma$ -цианхинолана (у которого структура псевдосоли фиксирована) с ароматическими аминами (VI).

Было показано, что *N*-бензил- $\gamma$ -цианхинолан не образует комплексов с ароматическими аминами. Из этого очевидно, что строение V отпадает. Остается последний — вариант непосредственная связь ароматического амина с углеродами кольца. Этот вывод подтверждается также замечаниями Штейнкопфа о роли углеводородных остатков в ониевых солях при образовании комплексных соединений<sup>(9)</sup>.

Исходя из резонансных структур VII катиона пиридиниевой соли, можно предположить, что связующим звеном в аддуктах четвертичных солей пиридина и хинолина с ароматическими аминами являются  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углеродные атомы.



VII

В соответствии с такими представлениями максимальное число молекул ароматического амина, входящих в состав комплекса, должно равняться трем, что подтверждается работами Эммерта<sup>(5)</sup>. Неясен, однако, вопрос о природе связи обеих компонент.

Возможно, что и характер связи и состояние цветности могут быть объяснены в данном случае явлением межмолекулярного взаимодействия, в духе представлений В. А. Измаильского<sup>(10)</sup>.

Работа по исследованию комплексообразования четвертичными солями замещенных пиридинов и хинолинов продолжается.

Научно-исследовательский  
кинофото институт

Поступило  
11 III 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Th. Zincke, Ann., **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904); W. König, J. prakt. Chem., (2) **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904); И. Л. Кнуныц и Т. Я. Кефели, ЖОХ, **15**, 628 (1945). <sup>2</sup> Я. Михайленко и Б. Минофьев, ЖРФХО, **61**, 2269 (1929). <sup>3</sup> Я. Михайленко, ЖРФХО, **61**, 2253 (1929). <sup>4</sup> В. Emmert u. N. Roh, Ber., **58**, 503 (1925); **64**, 950 (1931); В. Emmert u. M. Seebode, Ber. **71**, 240 (1938); C. Schöpf, A. Hartmann u. K. Koch, Ber., **69**, 2766 (1936); Я. Михайленко, ЖРФХО, **61**, 2253 (1929). <sup>5</sup> В. Emmert, O. Schneider u. M. Koberne, Ber., **64**, 950, 951 (1931). <sup>6</sup> R. Labes, Krauskopf u. H. Bergstermann, Naunyn Schmiedebergs Archiv exp. Pathol. Pharmacol., **192**, 603 (1939); (Chem. Zbl., **1941**, 1, 2800). <sup>7</sup> P. Pfeiffer, Org. Molekül Verbindungen, Stuttgart, 1927, S. 298. <sup>8</sup> A. Hantzsch u. A. Burawoy, Ber., **65**, 1059, 1066 (1932). <sup>9</sup> W. Steinkopf u. H. Teichmann, J. prakt. Chem., (2), **127**, 338 (1930). <sup>10</sup> В. А. Измаильский, Тр. IV совещ. по вопросам анилино-красочной химии и техники, изд. АН СССР, 1940; ДАН, **26**, 906, 912 (1940); В. А. Измаильский и Д. К. Сурков, ЖОХ, **13**, 848, 852 (1943).