

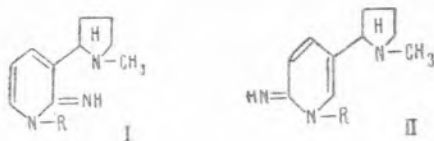
М. С. КОНДАКОВА и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

О ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ
НА α - И α' -АМИНОНИКОТИНЫ

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

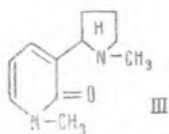
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 III 1949)

Исходя из ряда соображений⁽¹⁾, мы приписали продуктам замещения, образующимся наряду с Р1-галоидалкилатами* при действии галоидных алкилов и аралкилов на α - и α' -аминоникотины, строение, выражающееся общей формулой I и, соответственно, II:



Соединения подобного типа из ряда пиридина при действии растворов щелочей гидролизуются с образованием пиридонов и аммиака; в подобных условиях наши основания должны были, следовательно, дать соответствующие никотины. В действительности, однако, оказалось⁽¹⁾, что они не изменяются при кипячении с растворами щелочей. Это обстоятельство ставило под сомнение наш вывод о строении указанных оснований как N-алкилникотониминов I и II и побудило нас продолжить изучение их свойств.

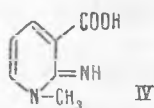
Наиболее показательным следовало считать такой путь решения вопроса о строении наших оснований, который позволил бы притти к производным пиридина известного строения; практически это означало, что нужно было найти такие условия окисления указанных оснований, при которых пирролидиновое кольцо молекулы разрушается, в то время как пиридиновое остается без изменений. Именно так протекает реакция при действии разнообразных окислителей на никотин; когда же „ароматическая“ система связей пиридинового кольца молекулы заменяется „пиридонной“ структурой, направление процесса изменяется. Это было показано на примере N-метилникогина III Каррером и Видмером⁽²⁾.



* Р1 = пирролидин.

Действуя на последнее соединение хромовым ангидридом, они получили пирролидинкарбоновую (гигриновую) кислоту. Здесь, следовательно, действие окислителей направлено на пиридиновую часть молекулы.

При учете этих фактов не представлялось возможным заранее указать, в каком направлении может протекать процесс окисления наших оснований, если вообще не будет наблюдаться полного распада. Решение этого вопроса оказалось в экспериментальном отношении довольно сложным, так как при действии окислителей (хромовый ангидрид, перманганат), в частности, на продукт метилирования α -аминоникотина всегда получались вязкие, темноокрашенные некристаллизующиеся смеси. Однако после ряда попыток нам все же удалось из подобной смеси, полученной при применении в качестве окислителя хромового ангидрида, выделить небольшое количество кристаллического соединения, которое после перекристаллизации из водного спирта плавилось (с разложением) при температуре около 280° . Состав этого соединения $C_7H_8O_2N_2$ соответствовал кислоте строения IV.



Опыт декарбоксилирования выделенного соединения убедил нас, что оно имеет именно это строение IV, так как при этом получился N-метил- α -пиридонимин V, который был нами охарактеризован в виде пикрата и хлороплатината. Гигриновой кислоты в продукте окисления нам обнаружить не удалось.

Строение выделенной нами кислоты как 1-метил-2-пиридоамиин-3-карбоновой подтверждается еще тем фактом, что при нагревании с раствором щелочи она образует аммиак и 1-метил-2-пиридон-3-карбоновую кислоту VI, ранее описанную Шлетом и Коллером⁽³⁾.

Как показал опыт, эту кислоту можно получить, минуя стадию выделения кислоты IV, непосредственно из смеси, образующейся при



окислении упомянутого основания. С помощью спирта ее легко удастся извлечь из остатка, полученного в результате обработки этой смеси щелочью, последующего подкисления и выпаривания раствора; при этом кислота переходит не в виде хлоргидрата, который, если и образуется, то весьма неустойчив, а в свободном виде.

Поскольку конечным продуктом превращений основания, образующегося при метилировании α -аминоникотина, является N-метил- α -пиридонимин или кислота VI, строение его как 1-метил-3-(N-метил- α -пирролидил)-пиридонимина (2) можно считать подтвержденным.

Так как другие продукты алкилирования как α -, так и α' -аминоникотина во всех отношениях сходны с этим основанием и, подобно ему, осаждаются углекислотой, то им должно быть приписано аналогичное строение.

Экспериментальная часть

Окисление продукта замещения. 9,1 г карбоната продукта замещения, полученного при метилировании α -аминоникотина, растворены в 200 мл воды и смешаны с раствором 32,2 г хромового ангидрида

рида в разбавленной серной кислоте (210 мл воды и 47,6 г серной кислоты 1,84). Смесь кипятилась 3 дня с обратным холодильником. Полученный раствор насыщен сернистым ангидридом, затем избыток его удален кипячением, после чего осаждены SO_4 -ионы с помощью горячего раствора гидроокиси бария. Осадок отфильтрован, промыт горячей водой, и фильтрат упарен в чашке на водяной бане. В чашке осталась густая масса красно-вишневого цвета. При стоянии в этой массе начали образовываться кристаллы. Она была разбавлена небольшим количеством спирта; выпавшие кристаллы отфильтрованы. После перекристаллизации из смеси спирта с водой получено 0,5 г вещества (кристаллы в виде призм); в воздушно-сухом состоянии оно плавилось при $278\text{--}280^\circ$ (темнеет уже около 240°). Кристаллы с трудом растворяются в спирте, из спиртового раствора выделяются при прибавлении эфира, растворимы в воде. Полученное вещество высушено в вакууме над фосфорным ангидридом и проанализировано.

8,04 мг вещества: 4,01 мг H_2O ; 16,38 мг CO_2
 7,88 мг вещества: 3,79 мг H_2O ; 15,98 мг CO_2
 2,676 мг вещества: 0,431 мл N_2 (18° , 737 мм)
 3,457 мг вещества: 0,559 мл N_2 (23° , 744 мм)
 Найдено %: С 55,56, 55,38; Н 5,58, 5,39; N 18,30, 18,25
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено %: С 55,26; Н 5,26; N 18,42

В другом опыте, проведенном в аналогичных условиях, водный раствор продукта окисления 45,5 г упомянутого карбоната был разделен на две части; из одной половины этого раствора было получено при упаривании 1,5 г уже описанной выше 1-метил-2-пиридонимин-3-карбоновой кислоты. 0,5 г этой кислоты нагревалось с 20% раствором щелочи в течение $1\frac{1}{2}$ часов, при этом наблюдалось выделение аммиака. По окончании нагревания раствор, подкисленный соляной кислотой, был выпарен досуха. Сухой остаток дважды выпарен со спиртом, после чего он был нагрет с абсолютным спиртом; не перешедшая в спиртовой раствор часть продукта была отфильтрована. В спиртовом растворе при стоянии выделились слегка желтоватые кристаллы — иглы, которые были отсосаны (вес их 0,23 г). После сушения они плавилась при 183° .

5,102 мг вещества: 10,254 мг CO_2 ; 2,125 мг H_2O
 4,778 мг вещества: 9,596 мг CO_2 ; 2,042 мг H_2O
 4,497 мг вещества: 0,363 мл N_2 (20° , 749 мм)
 4,182 мг вещества: 0,335 мл N_2 (21° , 742 мм)
 Найдено %: С 54,85, 54,81; Н 4,66, 4,78; N 9,27, 9,03
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: С 54,90; Н 4,57; N 9,15

Вторая половина раствора была выпарена с избытком соляной кислоты до начала выделения кристаллов. При этом было получено 2 г хлоргидрата 1-метил-2-пиридонимин-3-карбоновой кислоты. При нагревании его в капилляре не удается констатировать определенной температуры плавления: это, повидимому, связано с происходящим при нагревании процессом декарбоксилирования. Хлоргидрат после перекристаллизации из спирта был проанализирован:

4,035 мг вещества: 0,512 мл N_2 (21° , 749 мм)
 2,809 мг вещества: 0,354 мл N_2 (21° , 750 мм)
 4,690 мг вещества: 7,672 мг CO_2 ; 2,012 мг H_2O
 Найдено %: С 44,61; Н 4,80; N 14,52, 14,44
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: С 44,56; Н 4,24; N 14,85

Из соединенных маточных растворов, полученных при выделении кислоты и ее хлоргидрата, был отогнан растворитель. Остаток нагревался с избытком щелочи; при этом выделялся аммиак. Путем дальнейшей обработки (см. выше) из полученной смеси было выделено 0,6 г 1-метил-2-пиридон-3-карбоновой кислоты, которая после возгонки в вакууме плавилась при 183—184°.

Пикрат продукта окисления был получен путем смешения его горячего спиртового раствора с раствором пикриновой кислоты. После перекристаллизации из спирта кристаллы (иглы) пикрата имели т. пл. 194—195° (изменение наступает около 190°). Образец пикрата, высушенный над P_2O_5 в вакууме, был проанализирован:

3,069 мг вещества: 0,473 мл N_2 (17°, 762 мм)
2,743 мг вещества: 0,438 мл N_2 (18°, 737 мм)
Найдено %: N 18,20, 18,17
 $C_7H_8O_2N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Вычислено %: N 18,37

Декарбоксилирование. 0,45 г продукта окисления с т. пл. 280° нагревались на металлической бане под уменьшенным давлением. Когда температура бани достигала 280°, началось интенсивное выделение газа (CO_2). В приемнике собралось несколько капель жидкости, окрашенной в светлозеленый цвет. На воздухе продукт декарбоксилирования поглощал углекислоту, образуя кристаллическую углекислую соль.

Пикрат полученного основания после перекристаллизации из спирта плавился при 201°. Одновременно был получен пикрат N-метилпиронимина, который имел т. пл. 201—201,5°. При плавлении смешанной пробы последнего с пикратом продукта декарбоксилирования депрессии не наблюдалось. Результаты анализа на содержание азота в пикрате продукта декарбоксилирования отвечают вычисленным:

3,032 мг вещества: 0,545 мл N_2 (17°, 739 мм)
2,540 мг вещества: 0,455 мл N_2 (17°, 745 мм)
Найдено %: N 20,58, 20,67
 $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Вычислено %: N 20,77

Хлорплатинат продукта декарбоксилирования. Небольшая проба вещества была растворена в разбавленной соляной кислоте и смешана с раствором хлорной платины в 5% соляной кислоте. Вскоре выделился хлорплатинат в виде оранжево-желтых призм. Т. пл. их после сушения в эксикаторе 209—210°. Одновременно был получен хлорплатинат N-метилпиронимина, который, в соответствии с литературными данными, плавился при 210°. Смешанная проба последнего с хлорплатинатом продукта декарбоксилирования расплавилась при той же температуре.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, ДАН, 48, № 7 (1945). ² P. Karrer and R. Widmer, Helv. Chim. Acta, (8), 364 (1929). ³ E. Späth u. G. Koller, Ber., 56, 880 (1923).