

А. Ф. ВОМПЕ и Н. Ф. ТУРИЦЫНА

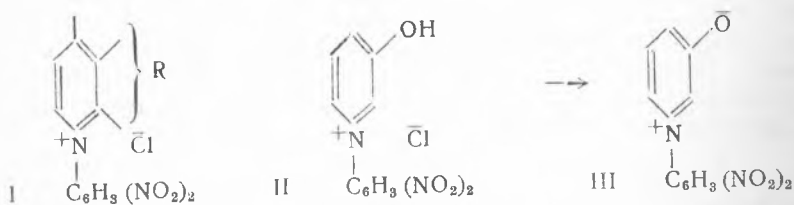
## К ВОПРОСУ О РАСЩЕПЛЕНИИ ПИРИДИНОВОГО КОЛЬЦА

### СИНТЕЗ ХЛОРДИНИТРОФЕНИЛАТОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 XI 1948)

До настоящего времени почти совершенно не изучен вопрос о влиянии заместителей в пиридиновом кольце на склонность к образованию пиридиниевых солей с электроотрицательными радикалами у кольцевого атома азота и на прочность циклических С—N-связей в этих солях при взаимодействии с основаниями (1).

В связи с этим нами был предпринят синтез ряда хлор (2,4-динитро)-фенилатов замещенных пиридинов (I) и изучено их взаимодействие с ароматическими аминами.

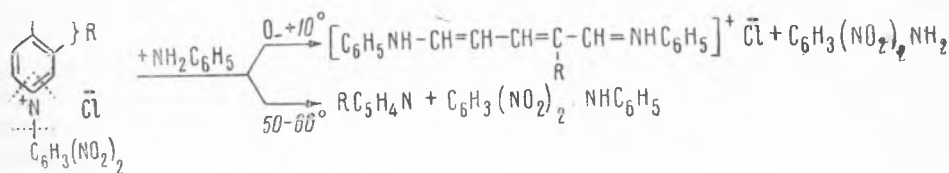


Реакция пиридиновых оснований с 1, 2, 4-хлординитробензолом проводилась, как правило, нагреванием эквимолекулярных количеств компонент в сухом ацетоне или без растворителя. Время нагревания варьировалось от 5 до 15 час. При этом были легко получены хлординитрофенилаты замещенных пиридинов (I) со следующими заместителями (R) в кольце:  $\beta$ -CH<sub>3</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>, NHCOCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J, CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,  $\gamma$ -NHCOCH<sub>3</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

В обычных условиях не удалось присоединить динитрохлорбензол к  $\beta$ -Cl- (ср. (5)), Br-, NO<sub>2</sub>-, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-производным. Хлординитрофенилат  $\gamma$ -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-производного был получен в этих же условиях с очень малым выходом. Хлординитрофенилаты  $\beta$ -Br- и COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-замещенных образовались (с малым выходом) при нагревании компонент в запаянных трубках (100—130°).  $\beta$ -нитропиридин и в этих условиях не присоединил динитрохлорбензола. Таким образом, при введении в  $\beta$ -положение пиридинового кольца заместителей с резко выраженным электроотрицательным характером наблюдается понижение склонности кольцевого атома азота к переходу в „четвертичное“ состояние. Этот вывод согласуется с наблюдениями А. Е. Чичибабина и А. В. Кирсанова (2) и Лэйдлера (3) над образованием иодметилатов  $\beta$ -нитропиридина и этилового эфира никотиновой кислоты. Найденные диполь-

ные моменты  $\beta$ -нитропиридина и  $\gamma$ -этилового эфира никотиновой кислоты совпадают со значениями, вычисленными по аддитивной схеме (\*). Это приводит к мысли о том, что влияние  $\text{NO}_2$ - и  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -групп на гетероциклический атом азота в пиридине определяется индуктомерным или электромерным эффектами. Индукционный эффект при переходе от Cl и Br к J и от  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ - к  $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -группе сильно уменьшается. Поэтому следовало ожидать относительно легкого образования хлординитрофенилатов диэтиламида никотиновой кислоты и  $\beta$ -иодпиридина по сравнению с  $\beta$ -хлор-, бром- и  $\beta$ - $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -производными, что и было нами подтверждено экспериментально.  $\alpha$ -метокси-пиридин не образовал хлординитрофенилата. Возможно, что в данном случае некоторую роль играют пространственные затруднения, хотя это и не вполне ясно (3).  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиколины реагируют с динитрохлорбензолом с образованием фиолетовых красителей, природа которых ближе не исследовалась. Следует отметить, что хлординитрофенилат  $\beta$ -оксипиридина (II) крайне неустоек и при нагревании (или под действием бикарбоната натрия) легко переходит в бетанин (III). Более устойчива пикриновокислая соль этого бетанина.

В дальнейшем нами изучалась реакция взаимодействия хлординитрофенилатов пиридиновых оснований, содержащих электроположительные заместители в  $\beta$ - или  $\gamma$ -положениях, с ароматическими аминами. В зависимости от характера заместителя, его положения в пиридиновом кольце и от температурных условий эта реакция протекает в разных направлениях. 1) При наличии в  $\beta$ -положении слабо электроположительных заместителей ( $\text{R} = \beta\text{-CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3$ ) при  $0 - +10^\circ$  идет реакция расщепления пиридинового кольца (в среде этилового спирта) с выходом меньшим, чем в случае незамещенного пиридина. При введении в  $\beta$ -положение сильно электроположительных заместителей реакция расщепления прекращается вовсе. 2) При нагревании спиртовых растворов хлординитрофенилатов с анилином, при наличии заместителей ( $\text{R}$ ):  $\beta\text{-CH}_3, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \gamma\text{-NHCOCH}_3, \text{NHC}_6\text{H}_5$  имеет место диссоциация под действием амина по связи  $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . При этом происходит образование динитродифениламина (в ряде случаев были выделены пикраты соответствующих пиридиновых оснований).



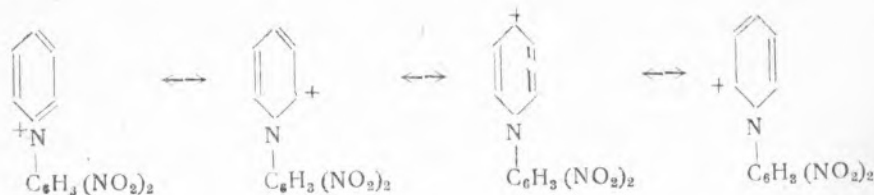
Реакция хлординитрофенилатов  $\gamma$ -ацетамино- и  $\gamma$ -фениламино-пиридинов с анилином при нагревании сопровождается образованием, наряду с динитродифениламином, окрашенных продуктов. Те же соединения получают при взаимодействии компонент на холоду. Исследования их спектров поглощения в ультрафиолете и анализы показали, что они являются комплексами. Более подробно они будут описаны в другом месте.

Хлординитрофенилат пиридина в спиртовом растворе почти количественно расщепляется анилином с образованием хлоргидрата дианила глутаконового альдегида как на холоду, так и при нагревании (6). Следует поэтому сделать вывод о стабилизации пиридинового кольца при введении в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положения электроположительных заместителей. При этом усиление электроположительных свойств радикала приводит к упрочнению в отношении действия ароматических аминов

кольцевых С—N-связей. Так например, выход динитродифениламина особенно высок в случае β-диметиламинопроизводного (85% теории при 50—60°). При 0—+10° это соединение не реагирует заметным образом с анилином. Перемещение электроположительного заместителя из β- в γ-положение еще более увеличивает прочность этих связей. Хлординитрофенилат β-ацетаминопиридина при 0—+10° гладко расщепляется анилином с образованием хлоргидрата дианила β-ацетаминоглутаконового альдегида (76,5% теории). При нагревании компонент в спирте образуется, наряду с расщепленным продуктом, заметное количество (порядка 3% теории) динитродифениламина. В противоположность этому в хлординитрофенилате γ-ацетаминопиридина пиридиновое кольцо не расщепляется анилином ни на холоду, ни при нагревании. Таким образом, в зависимости от природы заместителей и их положения в пиридиновом кольце возможно образование молекулярных соединений, либо разрыв внекольцевой связи N—С, либо, наконец, разрыв кольцевых С—N-связей.

При взаимодействии хлординитрофенилата пиридина и его замещенных с ароматическими аминами, очевидно, могут протекать одновременно две реакции: расщепление кольца и диссоциация четвертичной соли. В таком случае скорости обеих реакций должны определяться величиной относительной прочности кольцевых и внекольцевых С—N-связей. Близкие этому соображения об относительной прочности С—N-связей в пиридиновых, и изохинолиновых солях были высказаны в свое время М. И. Кабачником по поводу реакции хлор (2,4-динитро) фенилата 6,7-диметоксиизохинолина с ароматическими аминами (7). В случае хлординитрофенилата самого пиридина, вследствие значительной скорости первой реакции, образуется почти исключительно расщепленный продукт. У хлординитрофенилатов замещенных пиридинов, благодаря стабилизации кольцевых связей электроположительными заместителями, реакция расщепления подавляется и на первый план выступает реакция диссоциации четвертичной соли. На скорость обеих реакций должна оказывать влияние также природа растворителя. Действительно, при взаимодействии хлординитрофенилата пиридина с анилином в водно-спиртовом растворе мы обнаружили образование, наряду с расщепленным продуктом, динитродифениламина (~20% теории).

В катионе хлординитрофенилата пиридина в результате резонанса следующих структур имеет место делокализация положительного заряда (8)



Так как вторая реагирующая компонента — амин — имеет нуклеофильный характер, можно предположить, что скорость реакции расщепления определяется плотностью положительного заряда, сосредоточенного на α, α'-углеродных атомах пиридинового кольца. Электроотрицательные заместители у гетероциклического атома азота или в кольце, увеличивающие плотность положительного заряда на этих атомах, должны ускорять реакцию размыкания, электроположительные, наоборот, замедлять. В отношении электроположительных заместителей это подтверждается экспериментальным материалом, изложенным выше. Вопрос о влиянии электроотрицательных заместителей при

введении в  $\beta$ -положение пиридинового кольца будет разобран нами отдельно.

Изученные нами превращения хлординитрофенилатов  $\beta$ - и  $\gamma$ -замещенных пиридинов под действием ароматических аминов являются частным случаем общей реакции распада четвертичных солей пиридина, хинолина и изохинолина под действием воды, спиртов, ароматических аминов и фенолов. В этом случае разрыв внекольцевой связи протекает особенно легко, если гетероциклический атом азота связан с электроотрицательным радикалом. Таким образом, наличие электроотрицательного остатка у гетероциклического азота приводит в общем к ослаблению не только кольцевых связей C—N, но и внекольцевой связи N—C. В литературе описано значительное число примеров такого рода реакций (ср., например, <sup>(9)</sup>). Прочность внекольцевой связи понижается также в случае возможности дополнительной делокализации положительного заряда в катионе четвертичной соли за счет радикала, связанного с гетероциклическим атомом азота. Так например, хлор- и бром-трифенилметилаты пиридина расщепляются водой на пиридин и трифенилкарбинол <sup>(11)</sup>. N-алкоксиметилпиридиниевые и хинолиниевые соли под действием спиртов диссоциируют с отщеплением молекулы пиридина (хинолина) с образованием соответствующих ацеталей <sup>(12)</sup>. По существу к этому же выводу приходят Д. Н. Курсанов и О. М. Шемякина при изучении реакции хлораллилата пиридина со спиртами <sup>(10)</sup>.

Во всех приведенных примерах фактором, определяющим направление реакции, так же как и при диссоциации хлординитрофенилатов замещенных пиридинов под действием ароматических аминов, является относительная прочность кольцевых и внекольцевых связей C—N.

К реакции распада четвертичных цикламмониевых солей можно отнести и синтез  $\alpha$ - и  $\gamma$ -гомологов пиридина по Ладенбургу <sup>(13)</sup>. В этом случае разрыв внекольцевой связи C—N в галоидалкилатах пиридина происходит в условиях пиролиза. Крайне интересно, что в четвертичных солях жирных аминов, содержащих электроотрицательный радикал у атома азота, отрыв галоидного алкила часто протекает без всякого воздействия извне (например, второй молекулой амина), уже при обычной температуре. В этом случае отсутствует резонанс цикла, стабилизирующий кольцевые связи C—N. Так например, продукт присоединения фосгена к триметиламину распадается с отщеплением хлористого метила уже при обычной температуре <sup>(14)</sup>. Аналогично протекает реакция (2,4-динитро)хлорбензола с триметиламином <sup>(15)</sup>. Совершенно очевидно, что брауновское расщепление аминов с помощью бромистого циана также относится к этому ряду реакций.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
24 XI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Вомпе, ДАН, 60, 803 (1948). <sup>2</sup> А. Е. Чичибабин и А. В. Кирсанов, Бер., 61, 1225, 1226 (1928). <sup>3</sup> K. J. Laidler, J. Chem. Soc., 1938, 1786. <sup>4</sup> С. В. Барденштейн и Я. К. Сыркин, ДАН, 56, 945 (1947). <sup>5</sup> W. Dieckmann, Ber., 38, 1651 (1905). <sup>6</sup> Th. Zincke, Ann., 333, 314 (1904). <sup>7</sup> М. И. Кабачник и А. И. Зицер, ЖОХ, 7, 162 (1937). <sup>8</sup> А. И. Киприанов и В. Е. Петрунькин, ЖОХ, 10, 625 (1940); W. H. Mills, J. Chem. Soc., 1944, 348; E. Herz, L. Каховец и К. W. F. Kohlrusch, Z. phys. Chem. (B), 53, 146 (1943). <sup>9</sup> Th. Zincke, J. prakt. Chem., (2), 82, 17, 22 (1910); M. Busch и W. Kögel, ibid., (2), 84, 511 (1911); E. Koenigs и G. Jung, ibid., (2), 137, 157 (1933). <sup>10</sup> Д. Н. Курсанов и О. М. Шемякина, ДАН, 62, 341 (1948). <sup>11</sup> А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, 34, 137 (1902). <sup>12</sup> Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и В. М. Родионов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 228 (1948); W. Cocker, A. Larworth and A. Walton, J. Chem. Soc., 1930, 440. <sup>13</sup> A. Ladenburg, Ann., 247, 1 (1888). <sup>14</sup> В. А. Руденко, А. Я. Якубович и Т. Я. Никифорова, ЖОХ, 17, 2256 (1947). <sup>15</sup> H. Leymann, Ber., 15, 1233 (1882).