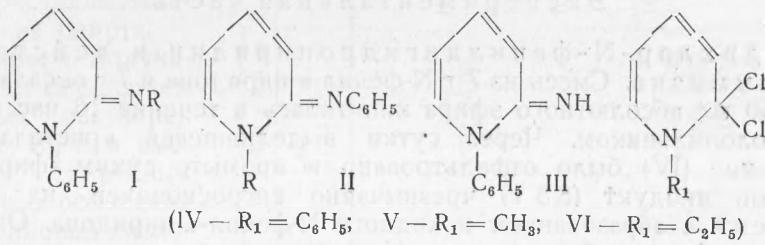


Я. Л. ДАНОУШЕВСКИЙ и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α -ПИРИДОНИМИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 IV 1950)

Производные α -пиридонимина служили предметом многочисленных исследований русских химиков (1). Однако в числе описанных ими зарубежными исследователями соединений этого типа не фигурируют пиридонимины с фенильным радикалом у кольцевого атома азота строения I и мало освещены изомерные им соединения строения II.



Между тем, для нас, в связи с проводимыми нами исследованиями сравнительной основности производных пиридина, представляли интерес именно такие замещенные α -пиридонимины.

Синтез простого представителя указанного ряда соединений строения III можно было, как мы полагали, осуществить действием аммиака на α , α -дихлор-N-фенилдигидропиридин (IV). Аналог этого последнего соединения (V), как показали М. М. Шемякин и Э. И. Элькина (2), при взаимодействии с аммиаком и аминами образует соответствующие пиридонимины. Используя метод указанных авторов, мы действием оксалилхlorida на N-фенил- α -пиридон получили дихлорид (IV), который должен был дать N-фенил- α -пиридонимин (III). Однако вместо ожидаемого основания образовался изомерный 2-анилинопиридин (3). Таким образом, при взаимодействии указанного дихлорида с аммиаком фенильный радикал мигрирует от кольцевого к некольцевому атому азота; следует отметить, что этот процесс происходит при температуре жидкого аммиака.

При замене аммиака в реакции с α , α -дихлор-N-фенилдигидропиридином этил-, пропил-, бензил-амином и анилином процесс протекает нормальным образом, т. е. с образованием замещенных N-фенил- α -пиридонимина строения I (Ia — $R = C_2H_5$; Iб — $R = C_3H_7$; Iв — $R = CH_2C_6H_5$; Iг — $R = C_6H_5$).

Хотя в литературе описаны случаи обратимой изомеризации аминовых систем (4) с перемещением двух радикалов, в нашем случае можно считать такую изомеризацию исключенной, так как процесс проводился при относительно низкой температуре.

Правильность этого взгляда и тем самым строения указанных оснований подтверждается тем фактом, что эти последние по своим свойствам отличались от полученных нами изомерных оснований,

строение которых, как N-алкил- α -пиридонфенилиминов II (IIa — R = C₂H₅; IIb — R = CH₂C₆H₅) вытекало из самого способа их образования. Именно, N-бензил- α -пиридонфенилимин (IIb) получился в результате взаимодействия хлористого бензила с 2-анилинопиридином, а N-этил- α -пиридонфенилимин (IIa) — иодистого этила и 2-анилинопиридина и, с другой стороны, из α , α -дихлор-N-этилдигидропиридина (VI) и анилина. Как известно, галоидные алкилы при взаимодействии с аминопиридином или его алкилзамещенными в аминогруппе присоединяются почти исключительно к кольцевому атому азота. По этой причине указанным продуктам взаимодействия 2-анилинопиридина с иодистым этилом и хлористым бензилом можно было приписать строение IIa и IIb.

Новое подтверждение этой закономерности в действии галоидных алкилов на α -аминопиридин мы получили в результате изучения реакции между иодистым метилом и 2-бензиламинопиридином. Полученный в данном случае N-метил- α -пиридонбензилимин (VII) оказался идентичным с продуктом взаимодействия хлористого бензила с N-метил- α -пиридонимином и, кроме того, с основанием, полученным Гааком⁽⁵⁾ действием бензиламина на N-метил-2-пиридон-*p*-толуолсульфометиловый эфир.

Экспериментальная часть*

α,α -дихлор-N-фенилдигидропиридин и действие на него амиака. Смесь из 7 г N-фенил- α -пиридана и 7 г оксалилхлорида в 450 мл абсолютного эфира кипятилась в течение 16 час. с обратным холодильником. Через сутки выделившееся кристаллическое соединение (IV) было отфильтровано и промыто сухим эфиром. Полученный продукт (8,3 г) чрезвычайно гигроскопичен, на воздухе разлагается с образованием исходного N-фенил- α -пиридана. Он нерастворим в эфире и бензоле.

Найдено %: C 58,30, 58,13; H 4,31, 4,37
 $C_{11}H_9NCl_2$. Вычислено %: C 58,4; H 3,98

В избыток безводного жидкого амиака небольшими порциями прибавлялось 4 г указанного дихлорида. Твердый остаток, полученный при испарении амиака, многократно встраивался с эфиром. Остаток (1,85 г), полученный при удалении из эфирной вытяжки растворителя, был перекристаллизован из спирта. Получено кристаллическое соединение (1,1 г) с т. пл. 107,5—108,5°, представляющее собой 2-анилинопиридин.

Найдено %: N 16,47, 16,41
 $C_{11}H_{10}N_2$. Вычислено %: N 16,47

Смешанная проба его с 2-анилинопиридином, приготовленным по Фишеру⁽³⁾, при плавлении не дала депрессии. Пикрат указанного соединения расплавился при 221,5—222°. Была также установлена идентичность продукта нитрозирования выделенного основания с нитроизоамином, полученным из 2-анилинопиридина⁽⁴⁾: т. пл. смешанной пробы 101,5—102,5°.

Действие аминов на α,α -дихлор-N-фенилдигидропиридин. Указанный дихлорид вносился небольшими порциями при охлаждении в избыток амина. Смесь оставлялась до следующего дня, а затем обрабатывалась способом А или Б.

Способ А. Смесь встраивалась с эфиром. Не перешедшая в раствор часть растворялась в воде или в разбавленной соляной кислоте, подщелачивалась, и выделившееся основание извлекалось эфиром. Из высушенной вытяжки отгонялся эфир, и основание перегонялось в вакууме, исключая те случаи, когда получался кристаллический продукт.

Способ Б.
Смесь встряхивалась с эфиром. Из высущенной вытяжки отгонялся эфир и остаток перегонялся в вакууме.

Большинство полученных оснований представляет собою довольно вязкие масла, быстро темнеющие при хранении. Вследствие их легкой изменчивости они в ряде случаев идентифицировались в виде солей. Все пикраты и кристаллические основания перекристаллизовывались из спирта.

Пикраты получались или смешением эфирных растворов (способ Б), или смешением спиртовых растворов основания и пикриновой кислоты (способ Г). Свойства полученных соединений сведены в табл. 1.

Действие иодистого этила и хлористого бензила на 2-анилиноамино-пиридин. Раствор 2-анилиноамино-пиридина в этиловом спирте с каждым из этих алкилирующих средств нагревался в запаянной трубке в течение 15 час. на кипящей водяной бане, после чего спирт отгонялся.

Смесь иодистого этила (12,7 г) и 2-анилиноамино-пиридина (12,7 г) нагревалась, как указано выше; после отгонки спирта осталась стекловидная масса. К ней было добавлено немного абсолютного спирта;

Исходные соединения амин	Полученное соединение	T _к кип. в °C ₄₄	T _{пл.} в °C	Найдено %			Формула	Вычислено в %
				C	H	N		
Этиламин	IV A	Ia	134—136 (4 мм)	—	—	—	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	—
	B	Ia (п) ** Ia (хп) **	—	154—155 195—198	—	Pt 24,30	16,35; 16,24 (C ₁₃ H ₁₄ N ₂ ·HCl) ₂ ·PtCl ₄	—
Пропиламин	IV B	16	162—168 (7 мм)	—	—	—	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	—
Бензиламин	IV B	I6 (п) I _B	202—208 (4 мм)	131,5—132,5 —	—	13,31; 13,54 —	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ C ₁₈ H ₁₆ N ₂	—
Анилин . .	IV A	I _B (п) I _r	—	159—160 129—129,5 168—169	82,75; 82,73 58,40; 58,21 78,38; 78,51	5,89; 5,92 3,69; 3,67 7,10; 7,19	14,25; 14,39 —	—
Анилин . .	VII*	A	I _r (п) Ila	157—158 (5 мм) H 162,5—163,5 (6—7 мм)	—	—	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ C ₁₇ H ₁₄ N ₂ C ₁₃ H ₁₄ O ₂	82,92 58,4 78,78
		B	Ila (п)	—	131,5—132,5	3,94; 4,07	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	53,39 3,98

* Получен впервые нами; кристаллический продукт, крайне гигроскопичный.
** (п) — пикрат, (хп) — хлороплатнат.

при стоянии выделились кристаллы иодида (12,4 г) с т. пл. 144—146° после перекристаллизации из спирта.

Найдено %: С 47,96, 48,23; Н 4,74, 4,83; N 8,73
 $C_{13}H_{15}N_2J$. Вычислено %: С 47,85; Н 4,60; N 8,58

Действием щелочи из иодида выделено основание, которое было извлечено эфиром. Остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме: т. кип. 146—148° при 3—4 мм. Получено 5,6 г желтого масла.

Найдено %: С 78,89, 78,99; Н 7,29, 7,23
 $C_{13}H_{14}N_2$. Вычислено %: С 78,78; Н 7,07

Пикрат перекристаллизованный из спирта плавился при 131—132° и оказался идентичным с пикратом продукта взаимодействия анилина с VI.

Смесь хлористого бензила (7 г) и 2-анилинопиридина (8,5 г) нагревалась, как указано выше; остаток после отгонки спирта для удаления избытка хлористого бензила был обработан эфиром, а затем растворен в воде. При охлаждении выделился не вошедший в реакцию 2-анилинопиридин, который был отфильтрован. Фильтрат подщелочен, выделившееся основание проэкстрагировано эфиром. Масло (8 г), оставшееся после отгонки эфира, закристаллизовалось. Продукт (IIб), перекристаллизованный из спирта, плавился при 92,5—93,5°.

Найдено %: С 82,97, 83,37; Н 6,28, 6,21
 $C_{18}H_{16}N_2$. Вычислено %: С 83,08; Н 6,15

Пикрат этого основания после перекристаллизации из спирта плавился при 94—95°.

Найдено %: С 59,14, 59,31; Н 3,99, 4,07
 $C_{18}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: С 58,89; Н 3,88

Действие хлористого бензила на N-метил- α -пиридонимин. Смешаны 12,9 г N-метил- α -пиридонимина и 13 г хлористого бензила в 15 мл абсолютного спирта. Через 36 час. спирт был отогнан. Остаток растворен в воде, к раствору добавлен избыток щелочи и выделившееся основание извлечено бензолом. Путем повторной перегонки в вакууме выделена фракция (8 г), кипевшая при 176—178° (7 мм).

1,64 г основания растворены в ацетоне, и в раствор пропущен ток CO_2 . Получен кристаллический осадок (0,95 г) карбоната VII.

Найдено %: С 59,96, 60,25; Н 6,47, 6,58
 $C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2CO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 60,43; Н 6,47

Путем выпаривания основания с соляной кислотой и перекристаллизации остатка из спирта получен хлоргидрат VII с т. пл. 260—262°.

Найдено %: Cl 15,28, 15,32
 $C_{13}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 15,2

Пикрат соединения VII осажден из спиртового раствора; т. пл. 123,5—124,5° после перекристаллизации из спирта.

Найдено %: N 16,59, 16,61
 $C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 16,39

Основание VII получено также действием иодистого метила на 2-бензиламинопиридин. Идентичность была установлена путем сравнения температуры плавления пикратов и по данным анализа карбоната.

Найдено %: С 60,30, 60,52; Н 6,38, 6,50
 $C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2CO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 60,43; Н 6,47

Поступило
16 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Л. Куняинц, ДАН, 1, 501 (1935); И. М. Полякова и А. В. Кирсанов, ЖПХ, 13, 1215 (1940); А. Е. Чичибабин, и сотр., ЖРФХО, 53, 193 (1921); 57, 315 (1925); 60, 983 (1928). ² М. М. Шемякин и Э. И. Элькина, ЖОХ, 11, 349 (1941); 13, 169, 301 (1943). ³ O. Fischer, Ber., 32, 1297 (1899). ⁴ W. Schlenk, Aufführung. Lehrb. d. organ. Chem., 2, 134, Wien (1939). ⁵ E. Haas, Zbl., 1935, I, 2733.