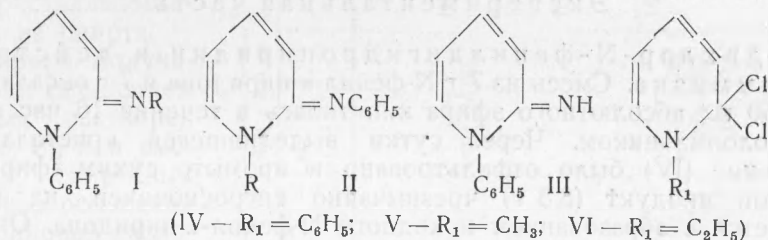


Я. Л. ДАНИУШЕВСКИЙ и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

# О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ -ПИРИДОНИМИНА

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

Производные  $\alpha$ -пиридонимина служили предметом многочисленных исследований русских химиков (<sup>1</sup>). Однако в числе описанных ими и 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  $\alpha$ -пиридонимина.

Синтез простого представителя указанного ряда соединений строения III можно было, как мы полагали, осуществить действием аммиака на  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дихлор-N-фенилдигидропиридин (IV). Аналог этого последнего соединения (V), как показали М. М. Шемякин и Э. И. Элькина (<sup>2</sup>), при взаимодействии с аммиаком и аминами образует соответствующие пиридонимины. Используя метод указанных авторов, мы действием оксалилхлорида на N-фенил- $\alpha$ -пиридон получили дихлорид (IV), который должен был дать N-фенил- $\alpha$ -пиридонимин (III). Однако вместо ожидаемого основания образовался изомерный 2-анилинопиридин (<sup>3</sup>). 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  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дихлор-N-фенилдигидропиридином этил-, пропил-, бензил-амином и анилином процесс протекает нормальным образом, т. е. с образованием замещенных N-фенил- $\alpha$ -пиридонимина строения I (Ia —  $R = C_2H_5$ ; Ib —  $R = C_3H_7$ ; Ic —  $R = CH_2C_6H_5$ ; Id —  $R = C_6H_5$ ).

Хотя в литературе описаны случаи обратимой изомеризации амидиновых систем (<sup>4</sup>) 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- $\alpha$ -пиридонфенилиминов II (IIa — R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IIб — R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) вытекало из самого способа их образования. Именно, N-бензил- $\alpha$ -пиридонфенилимин (IIб) получился в результате взаимодействия хлористого бензила с 2-анилинопиридином, а N-этил- $\alpha$ -пиридонфенилимин (IIa) — иодистого этила и 2-анилинопиридина и, с другой стороны, из  $\alpha, \alpha$ -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 IIб.

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

### Экспериментальная часть

$\alpha, \alpha$ -дихлор-N-фенилдигидропиридин и действие на него аммиака. Смесь из 7 г N-фенил- $\alpha$ -пиридона 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- $\alpha$ -пиридона. Он нерастворим в эфире и бензоле.

Найдено %: C 58,30, 58,13; H 4,31, 4,37  
C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>. Вычислено %: C 58,4; H 3,98

В избыток безводного жидкого аммиака небольшими порциями прибавлялось 4 г указанного дихлорида. Твердый остаток, полученный при испарении аммиака, многократно встряхивался 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<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 16,47

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

Действие аминов на  $\alpha, \alpha$ -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 встряхивалась 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.

С п о с о б      Б.  
Смесь встряхивалась с эфиром. Из высушенной 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 В), 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-анилинопиридин. Раствор 2-анилинопиридина 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-анилинопиридина (12,7 г) нагревалась, как указано выше; после отгонки спирта осталась стекловидная масса. К ней было добавлено немного абсолютного спирта;

Таблица 1

Исходные соединения		Полученное соединение	Т. кип. в °С <sup>11</sup>	Т. пл. в °С	Найдено в %			Формула	Вычислено в %		
амин	Способ				С	Н	N		С	Н	N
Этиламин	IV	Ia	134—136 (4 мм)	—	—	—	—	$C_{13}H_{14}N_2$	—	—	—
	B	Ia (п) ** Ia (хп) **	154—155 195—198 с разложением	—	—	—	16,35; 16,24	$C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ ( $C_{13}H_{14}N_2 \cdot HCl$ ) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	—	—	16,39
Пропиламин	IV	Ib	162—168 (7 мм)	—	—	—	13,31; 13,54	$C_{14}H_{16}N_2$	—	—	13,21
	Г Б	Ib (п) Iв	202—208 (4 мм) с разложением	131,5—132,5	—	—	15,96; 15,99	$C_{14}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ $C_{18}H_{16}N_2$	—	—	15,87
Бензиламин	IV	Iв (п) Iг	159—160 129—129,5	—	—	—	14,25; 14,39	$C_{15}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ $C_{17}H_{14}N_2$	—	—	14,31
	VI*	Iг (п) IIa	168—169 157—158 (5 мм) и 162,5—163,5 (6—7 мм)	—	82,75; 82,73 58,40; 58,21 78,38; 78,51	5,89; 5,92 3,69; 3,67 7,10; 7,19	—	$C_{17}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ $C_{13}H_{14}O_2$	82,92 58,4 78,78	5,69 3,57 7,07	—
Анилин . .	IV	IIa (п)	—	—	53,24; 53,27	3,94; 4,07	—	$C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$	53,39	3,98	—

\* Получен вторые нами; кристаллический продукт, крайне гигроскопичный.

\*\* (п) — пикрат, (хп) — хлороплатинат.

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 (IIb), 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  
 $C_{18}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Вычислено %: С 58,89; Н 3,88

Действие хлористого бензила на N-метил- $\alpha$ -пиридонимин. Смешаны 12,9 г N-метил- $\alpha$ -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), кипящая 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  
 $C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . 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

<sup>1</sup> И. Л. Кнуляни, ДАН, 1501 (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). <sup>2</sup> М. М. Шемякин и Э. И. Элькина, ЖОХ, 11, 349 (1941); 13, 169, 301 (1943). <sup>3</sup> O. Fischer, Ber., 32, 1297 (1899). <sup>4</sup> W. Schlenk, Ausführl. Lehrb. d. organ. Chem., 2, 134, Wien (1939). <sup>5</sup> E. Haas, Zbl., 1935, I, 2733.