

ХИМИЯ

Н. Ф. ТУРИЦЫНА и А. Ф. ВОМПЕ

К ВОПРОСУ ОБ ОСНОВНОСТИ АМИНОПИРИДИНОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИНОПИРИДИНОВ С 2,4-ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 VII 1950)

На основании реакций α - и γ -аминопиридинов⁽¹⁾ и их дипольных моментов^(2, 3) можно притти к выводу, что из двух атомов азота в их молекуле наиболее основным является атом, входящий в состав гетероцикла. До настоящего времени не был, однако, решен вопрос об относительной основности аминогруппы и кольцевого атома азота в β -аминопиридине.

По своим свойствам β -аминопиридин резко отличается от α - и γ -изомеров. Так например, α - и γ -аминопроизводные образуют соли с одним эквивалентом кислоты и не диазотируются обычным способом, в то время как β -аминопиридин образует двухкислотные соли, нормально диазотируется, его диазосоединение вступает в реакцию азосочетания и т. д. Это дало повод к сравнению β -аминопиридина с анилином.

Однако ароматические свойства этого соединения отражают лишь одну сторону его природы. В других реакциях сильнее оказывается гетероциклический характер β -аминопиридина. В качестве примера можно привести весьма большую устойчивость его β -нитраминопроизводного по отношению к кислотам, в то время как фенилнитрамин в аналогичных условиях исключительно неустойчив⁽⁴⁾.

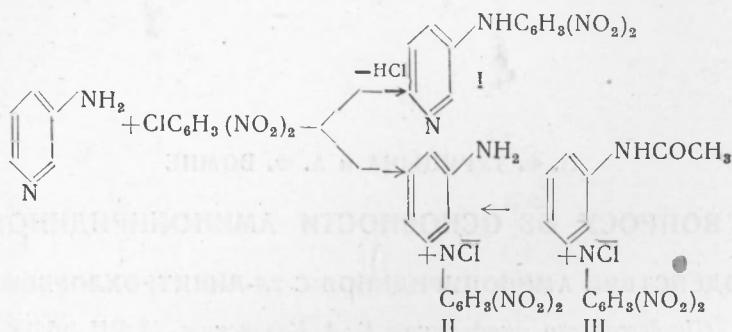
В разбавленных растворах β -аминопиридин титруется как однокислотное основание⁽⁵⁾. Это обстоятельство сближает его с α - и γ -амино- производными и вместе с тем указывает на неравноценность атомов азота в его молекуле.

Принципиально сравнение основности обоих атомов азота в β -аминопиридине могло быть проведено путем присоединения к его молекуле одного протона. При этом, однако, возникли бы серьезные затруднения с определением строения такой соли. Ввиду этого мы остановились на реакции с 2,4-динитрохлорбензолом, которая в известной степени может характеризовать величину относительной основности атомов азота в β -аминопиридине. Известно, что и анилин и пиридин легко реагируют с динитрохлорбензолом, в первом случае с образованием 2,4-динитродифениламина, а в последнем — хлординитрофенилата пиридина.

Таким образом, для β -аминопиридина можно предположить два направления реакции: по аминогруппе или по кольцевому азоту (с образованием 2,4-динитрофенил- β -пиридилиамина I или соответствующей четвертичной соли II).

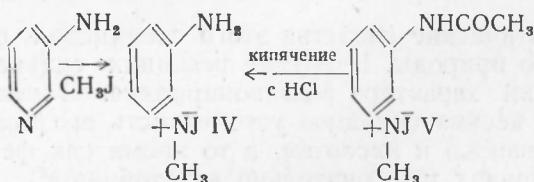
Нами было найдено, что β -аминопиридин крайне легко, уже в ацетоне при 18°, реагирует с 2,4-динитрохлорбензолом. Образующееся

соединение (желтые листочки из спирта, т. пл. 226°) содержит иононогенный галоид, но не является хлоргидратом, так как не титруется углекислыми щелочами. (Найдено %: N 18,67; Cl 12,19; 11,89; для C₁₁H₉O₄N₄Cl вычислено %: N 18,88; Cl 11,97). Это же соединение мы получили из хлординитрофенилата β-ацетаминопиридина путем омыления последнего соляной кислотой. Очевидно, что полученное соединение



является хлординитрофенилатом β-аминопиридина (II). Следовательно, реакция β-аминопиридина с 2,4-динитрохлорбензолом, в отличие от анилина, протекает не по аминогруппе.

Направление описанной реакции, в которой электронофильный динитрофенильный радикал должен присоединяться по месту наибольшей электронной плотности в молекуле, указывает на большую основность кольцевого азота в β-аминопиридине по сравнению с основностью его аминогруппы. Это было нами подтверждено также и реакцией с иодистым метилом, которая протекает совершенно аналогично. При этом легко образуется не описанный до сих пор иодметилат β-аминопиридина IV (т. пл. 123°), идентичный продукту омыления соляной кислотой иодметилата β-ацетаминопиридина V (т. пл. 213–214°).



Таким образом, по отношению к иодистому метилу все три аминопиридина ведут себя одинаково, как гетероциклические азотсодержащие основания (1).

Следует отметить, что хлординитрофенилат β-аминопиридина не удалось проацетилировать даже в сравнительно жестких условиях (нагревание в ледяной уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида), в то время как соответствующий иодметилат ацетилировался сравнительно легко. Точно так же окончилась неудачей и попытка ввести в аминогруппу динитрофенильный остаток (взаимодействием β-аминопиридина с двумя молекулами 2,4-динитрохлорбензола). Такая инертность аминогруппы в хлординитрофенилате β-аминопиридина обусловлена, очевидно, сильной оттяжкой электронов за счет динитрофенильного радикала, в результате чего основность аминогруппы сильно понижена.

Реакция с динитрохлорбензолом была перенесена нами на γ-аминопиридин. Это основание присоединяет динитрохлорбензол еще легче, чем β-аминопиридин. Хлординитрофенилат γ-аминопиридина VI (т. пл. 263°) образуется с почти количественным выходом уже при комнатной температуре, сразу же после смешения ацетоновых рас-

тволов компонент. (Найдено %: N 18,74; Cl 12,00; 11,97; для $C_{11}H_9O_4N_4Cl$ вычислено %: N 18,88; Cl 11,97). Его строение было доказано нами по предыдущему — идентификацией с продуктом омыления соответствующего γ -ацетаминопроизводного. При осторожном действии на хлординитрофенилат VI едких щелочей он переходит в N-динитрофенил- γ -пиридонимин VII (красные кристаллы, быстро темнеющие на воздухе).

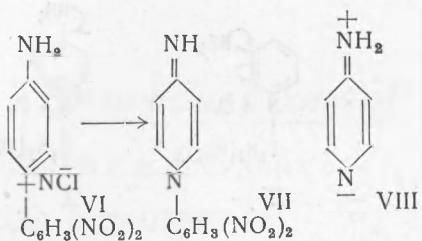
При взаимодействии пиридина с 2,4-динитрохлорбензолом в ацетоновом растворе при 17—18° выход хлординитрофенилата достигает через 6 час. лишь 3,5%. Выход хлординитрофенилата β -аминопиридина в этих же условиях составляет $\sim 70\%$ уже через 3 часа, а для γ -аминопиридина $\sim 95\%$ через 1—2 мин. Отсюда следует, что введение аминогруппы в β - и особенно в γ -положение значительно увеличивает реакционную способность кольцевого атома азота.

В случае γ -аминопиридина направление этой реакции и ее большая скорость, очевидно, связаны с мезомерным смещением электронов от аминогруппы к кольцевому атому азота (структура VIII). Действительно, дипольный момент γ -аминопиридина свидетельствует в пользу такого смещения (^{2,3}).

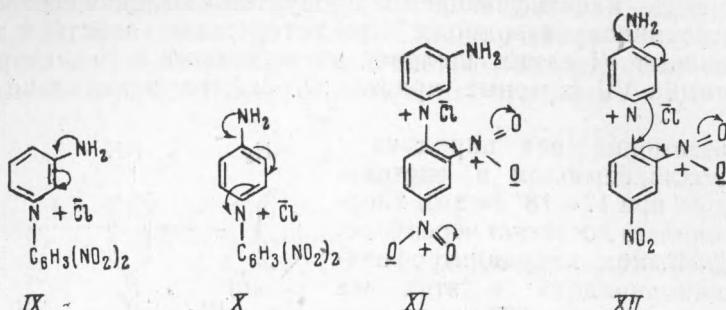
У β -аминопиридина заметное смещение электронов отсутствует, что следует из совпадения его дипольного момента с рассчитанным по аддитивной схеме (²). Отсюда понятна некоторая обособленность аминогруппы в β -аминопиридине, обусловливающая ее способность к солеобразованию, а также и меньшая основность β -аминопиридина по сравнению с γ -производным (⁶). Увеличение реакционной способности кольцевого азота в β -аминопиридине, по сравнению с самим пиридином, как будто можно отнести за счет повышения электронной плотности на кольцевом азоте β -аминопиридина в момент реакции, так как влияние аминогруппы в β - положении пиридинового кольца прямо противоположно действию электроотрицательных заместителей (NO_2 , $COOC_2H_5$ и др.) в том же положении (⁷).

В дальнейшем нами было исследовано взаимодействие хлординитрофенилатов β - и γ -аминопиридина с анилином. Оказалось, что пиридиновое кольцо в этих соединениях очень устойчиво. При 0—10° в среде этилового спирта протекает лишь очень медленная реакция расщепления внекольцевой связи с образованием 2,4-динитродифениламина. При комнатной температуре в случае β -аминопроизводного появление первых кристаллов динитродифениламина было замечено в реакционной смеси лишь через месяц (через полтора года выход составил 83% теории). Реакция ускоряется при нагревании. Взаимодействие хлординитрофенилата γ -аминопиридина с анилином протекает с еще меньшей скоростью (в отличие от β -аминопроизводного в этом случае после нагревания реакционной смеси не удалось выделить динитродифениламина, при комнатной же температуре образование первых кристаллов этого соединения наблюдалось только по истечении полугода).

Как нами отмечалось ранее (⁷), скорость реакции расщепления хлординитрофенилатов пиридина и его производных ароматическими аминами определяется плотностью положительных зарядов, возникающих на α, α' -углеродных атомах пиридинового кольца в результате оттяжки электронов динитрофенильным радикалом. В соответствии с этим увеличение прочности кольцевой N—C связи в хлординитрофенилатах β - и γ -аминопиридинах можно приписать повышению электронной плотности на α, α' -углеродах пиридинового ядра, или на самом



атоме циклического азота под влиянием β - или γ -аминогрупп, что может быть изображено формулами IX, X и XII.



Возможность протекания реакции по внекольцевой связи $N-C$ обусловлена, повидимому, некоторым ослаблением этой связи в результате значительной поляризации динитрофенильного остатка (см. XI). В хлордinitрофенилатах β - и γ -аминопиридинов кольцевые связи настолько упрочнены, что расщепление по ним вовсе не происходит и медленно протекает лишь реакция по внекольцевой связи. У γ -производного эта связь несколько прочнее (по сравнению с β -производным), повидимому, благодаря увеличению степени ее двоесвязности в результате смещения электронов от γ -аминогруппы к динитрофенильному остатку (формула XII).

Что касается α -аминопиридина, то он не образует хлордinitрофенилата, так же как и α -метоксипроизводное (⁷), в силу, повидимому, пространственных затруднений. При взаимодействии компонент как в мягких, так и в более жестких условиях удается получить лишь продукт с т. пл. 156°, которому Морган и Стюарт (⁸) приписывают (не приводя никаких доказательств этому) строение динитрофенил- α -пиридиниламина. Это соединение образуется с элиминированием хлористого водорода за счет избытка основания, взятого в реакцию. То же вещество было получено нами при конденсации натриевого производного α -аминопиридина (⁹) с 2,4-динитрохлорбензолом. В пользу того, что при взаимодействии α -аминопиридина с 2,4-динитрохлорбензолом образуется действительно динитрофенил- α -пиридиниламин, а не изомерный ему N-динитрофенил- α -пиридинимин, свидетельствует прежде всего легкость отщепления хлористого водорода при получении данного вещества. Ряд реакций α -аминопиридина, аналогичных описываемому взаимодействию с 2,4-динитрохлорбензолом, протекает именно по аминогруппе (фенилирование по Ульману, реакция с α -хлорпиридином, с 4-хлор-3,5-динитропиридином и т. п. (¹⁰)).

Всесоюзный научно-исследовательский
кинотехникум

Поступило
12 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Чичибабин, Р. А. Коновалова и А. А. Коновалова, ЖРХО, **58**, 193 (1924); А. Е. Чичибабин и Е. Д. Осетрова, Бер., **58**, 1708 (1925).
- ² С. Б. Барденштейн и Я. К. Сыркин, ДАН, **56**, 945 (1947).
- ³ D. G. Leis and B. C. Curran, Journ. Am. Ch. Soc., **67**, 79 (1945); C. Goethals, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **54**, 299 (1935).
- ⁴ А. Е. Чичибабин и А. В. Кирсанов, ЖРХО, **60**, 339 (1928).
- ⁵ A. Kíral and B. Wojnárt, Ber., **71**, 1261 (1938).
- ⁶ A. Albert, R. Goldakge and J. Phillips, Journ. Chem. Soc., **1948**, 2240.
- ⁷ А. Ф. Вомпе и Н. Ф. Турицына, ДАН, **64**, 341 (1949).
- ⁸ G. Morgan and I. Stewart, Journ. Chem. Soc., **1938**, 1232; **1939**, 1057.
- ⁹ А. Е. Чичибабин и И. Л. Кнуниц, ЖРХО, **60**, 675 (1928).
- ¹⁰ А. Е. Чичибабин, ЖРХО, **50**, 497 (1918); А. Е. Чичибабин и В. А. Преображенский, ЖРХО, **60**, 641 (1928); V. A. Petrov and J. Saper, Journ. Chem. Soc., **1946**, 588.