

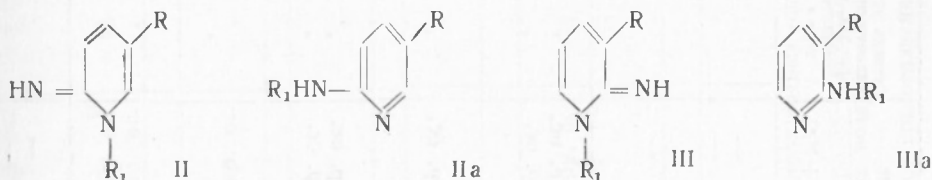
Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Я. Л. ДАНИШЕВСКИЙ

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ОСНОВАНИЙ И ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ
ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ С УГЛЕКИСЛОТОЙ**

ПРОИЗВОДНЫЕ НИКОТИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 17 IV 1951)

Одним из нас и М. С. Кондаковой было показано (1), что некоторые основания ряда пиридина и никотина с α -пиридониминной системой связей (I, II и III), в противовес их изомерам строения Ia, IIa и IIIa, легко осаждаются углекислотой из эфирного или бензольного растворов.



I — R = H; Ia — R = H;

II, IIa, III и IIIa — R =

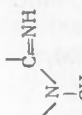
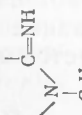
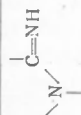
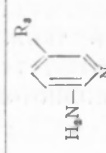
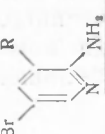
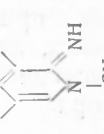
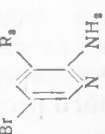
Это обстоятельство дало возможность выделить производные строения II из их смеси с изомерными производными IIa. Указанные основания, как соединения, заключающие амидиновую группировку атомов, имеют элементы общности с собственно амидинами, имидазолами и т. д. В связи с этим представляло интерес изучить осаждаемость углекислотой на более широком ряде оснований, ее зависимость от структурных факторов, а также природу образующихся продуктов присоединения.

В настоящем сообщении излагаются данные, относящиеся к производным никотина, позднее будут освещены результаты почти законченного нами изучения в указанном разрезе амидинов и оснований ряда пиридина.

Для опытов действия угольного ангидрида, когда имелась необходимость избежать проникновения атмосферной влаги, применялась стеклянная «утка», снабженная микробюреткой для дозирования воды, отростком со стеклянным фильтром, позволявшим отделить выпавший осадок, и двумя кранами, из которых один служил для подвода газа; вещество вносилось в ампуле, которая раздавливалась внутри «утки» в атмосфере сухого азота. Насыщение CO_2 происходило под давлением небольшого столба раствора поваренной соли, при непрерывном взбалтывании. Осаждение при низких температурах производилось в широкой пробирке, снабженной пробкой, соединенной с осушительной системой, и доходившей до дна пробирки трубкой для углекислоты;

Таблица 1

№	Основание	Растворитель	Кол-во веш. на 100 мл растворителя в г	Т-ра осадения в °	Осаждение		Степень устойчивости про-д. при компати-т-ре *	Реакция с Ba ⁺⁺ и HCl	Найдено в %		Вычислено в %
					P	P + H ₂ O			C	H	
1	$\begin{array}{c} \text{C-NH}_2 \\ \\ \text{N} \end{array}$ IIIa	Э А	1,20 1,00	-14 -40	— —	— —					
2	$\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ III	Э	0,30	-50	—	—					
3	$\begin{array}{c} \text{C=NH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ III	Э А	0,50 3,00	комн. "	— —	кр. ос. кр. ос.	у "	++ ++	56,57 56,69	7,37 7,44	56,9 C ₁₁ H ₁₇ N ₃ · H ₂ CO ₃ 7,51
4	$\begin{array}{c} \text{C=NH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ III	А	1,50	"	—	кр. ос.	"	+	54,47 54,82	8,03 8,11	54,73 C ₁₂ H ₁₀ N ₃ · H ₂ CO ₃ · H ₂ O 8,07
5	$\begin{array}{c} \text{C=NH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$ III	Э А	3,50	" "	— —	кр. ос. кр. ос.	" "	++ ++	65,67 65,74	7,06 6,98	65,65 C ₁₇ H ₂₁ N ₃ · H ₂ CO ₃ 7,00
6	$\begin{array}{c} \text{C-NH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$ III	А	1,00	"	кр. ос.	—	"	±	59,67 59,48	7,05 6,97	59,73 C ₁₀ H ₁₅ N ₃ · CO ₂ 6,78
7	$\begin{array}{c} \text{C-NH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$ IIIa	Э	1,30	-50	кр. ос.	—	ну	(+)			
8	$\begin{array}{c} \text{C-NHR}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$ IIIa	Э А	0,70 2,00	-10 -10	— —	— —					

9		Э	Э	комн.	кр. ос.	у	+			
10		Э А	Э А	" "	кр. ос. кр. ос.	" "	++ ++	59,77 59,81	8,26 8,41	57,78 C ₁₀ H ₂₁ N ₃ · H ₂ CO ₃
11		Э	Э	"	кр. ос.	"				
12		А	А	"	кр. ос.	"	+	60,35 60,14	7,04 6,98	59,73 C ₁₀ H ₁₆ N ₃ · CO ₂
13		Э А	Э А	-20 -20	— —	— —				
14		Э А	Э А	комн. "	кр. ос. кр. ос.	у "	++ ++	41,73 41,76	5,69 5,48	41,14 C ₁₁ H ₁₆ N ₃ Br · H ₂ CO ₃ · H ₂ O
15		А	А	"	кр. ос.	"	+	44,40 44,41	4,99 5,16	44,00 C ₁₀ H ₁₄ N ₃ Br · CO ₂

Примечания: Для краткости изображены нижние части формул производных никотина; в развернутом виде они показаны под № II, III и IIIa на стр. 257.
 Р — сухой растворитель; Э — эфир, А — ацетон; — не осаждается; кр. ос. — кристаллический осадок (жирным шрифтом — быстрое, обычным шрифтом — медленное осаждение); у — устойчив; ну — неустойчив, на воздухе быстро разлагается с выделением CO₂; + положительная.
 R₆ — CH₂C₆H₅, R₃ — CH = CH — CH₂ — CH₂NHCH₃.
 * Критерий неустойчивости — выделение пузырьков CO₂ из продуктов присоединения на воздухе.
 ** Основание мало растворимо в эфире.

пробирка погружалась в лед или смесь твердой углекислоты с ацетоном.

Осаждаемость констатировалась по образованию кристаллического осадка или маслянистого слоя на стенках сосуда, появление которых наблюдалось незамедлительно после начала поступления углекислоты или спустя иногда довольно длительный ($1/2$ — 1 час) промежуток времени. Здесь может быть сразу отмечено, что все соединения строения I, II и III, где R_1 представляет собою алкил, относятся к той категории, скорость образования которой велика.

Выделившийся осадок испытывался с помощью соляной кислоты; кроме того, часть его растворялась в воде и раствор контролировался на содержание CO_3^{2-} путем добавления соли бария. В тех случаях, когда для этого представлялась возможность, осадок взвешивался; в других случаях количество образовавшейся соли устанавливалось путем растворения ее в воде и титрования в присутствии бромфенол-синего. Этот же способ (титрование) иногда применялся для определения содержания свободного основания в растворе, не осевшего при действии углекислоты. Соли алкилированных никотининов при осаждении их из эфирных растворов получались в количестве 80—90% от теоретического, исключая соль основания 5, выход которой достигал лишь примерно 20%. При нагревании в капилляре углекислые соли постепенно разлагались с выделением углекислоты. По этой причине для них нельзя указать определенную температуру плавления.

Данные, полученные при изучении действия углекислоты на производные никотина, сведены в табл. 1.

Эти данные позволяют прийти к следующим выводам.

1. Все перечисленные основания с α -пиридониминной группировкой атомов осаждаются из их растворов в эфире или ацетоне. Весьма существенно при этом является то обстоятельство, что образующиеся соли устойчивы при обычной температуре.

2. Основания с аминопиридинной системой связей строения IIa и IIIa, исключая α' -аминоникотин 7, образующий очень нестойкий продукт присоединения, не осаждаются углекислотой.

Основания типа IIa, как таковые, менее растворимы в эфире или ацетоне, чем изомерные основания типа II. Так как, с другой стороны, нельзя ожидать обратных отношений в растворимости в эфире и ацетоне соответствующих им солей, то неосаждаемость оснований строения IIa нельзя объяснить большей растворимостью соответствующих им углекислых солей, а она должна быть приписана тому, что в выбранных условиях они неустойчивы или не образуются.

3. В углекислых солях, образуемых основаниями типа II и III, солеобразующим центром, повидимому, является внекольцевой двое-связанный атом азота. Это подтверждается нашими наблюдениями, сделанными при изучении производных пиридина.

4. Продукты присоединения углекислоты к никотиниминам строения II и III, судя по тому, что они образуются с участием воды, представляют собою углекислые соли, а не карбаматы. Соединения последнего типа, не содержащие конституционной воды, образуются при действии углекислоты на аминопроизводные метаникотина (см. 6, 12 и 15).

При оценке данных, приведенных в табл. 1, необходимо еще учесть, что в тех случаях, когда констатируется образование соли в ацетоновом растворе, всегда с большей полнотой наблюдается осаждение из эфирного раствора.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, ДАН, 48, 511 (1945); 49, 431 (1945).