

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Я. Л. ДАНЮШЕВСКИЙ

О ДЕЙСТВИИ ДИФЕНИЛБРОММЕТАНА НА α -АМИНОПИРИДИН

(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 IX 1952)

Недавно появилось краткое сообщение Холла и Буркхалтера (1), в котором, в частности, описывается опыт получения α -бензгидриламинопиридина III. Приведенные там данные могут быть истолкованы таким образом, что III является единственным продуктом взаимодействия α -аминопиридина I и бензгидрилбромида II; во всяком случае, в сообщении ничего не говорится о возможности течения процесса и в сторону образования α -пиридоиминной формы IV.

Известно, однако, что при алкилировании или аралкилировании α -аминопиридина получается смесь алкил-(аралкил)-аминопиридина и алкил-(аралкил)-пиридонимина с количественным преобладанием последнего, и только в немногих случаях (2) было констатировано наличие лишь аминформы.

Причины того явления, что процесс идет в сторону образования, главным образом, пиридониминных структур IV ($R =$ алкил или аралкил), по нашему мнению, лежат в том, что в момент атаки галоидным алкилом молекула I поляризуется в единственно возможном направлении накопления электронной плотности у кольцевого атома азота; наличие в числе продуктов реакции и аминопиридиновых структур III во многих случаях, вероятно, является следствием вторичного процесса изомеризации (3) IV в III или влияния пространственных факторов.

В свете этих воззрений и данных фактического характера (см. выше) представлялось вполне вероятным, что в условиях Холла и Буркхалтера наряду с III образуется изомерный N-бензгидрил- α -пиридонимин IV. Так как данные о действии галоидных алкилов на α -аминопиридин представляют для нас интерес в связи с вопросом об относительной основности атомов азота в амидиновых системах, мы решили воспроизвести опыт этих исследователей и путем тщательного изучения первичного продукта реакции I с II убедиться в наличии или отсутствии основания IV.

Гидробромид, полученный нами по способу Холла и Буркхалтера, т. е. простым смешением I с II, после перекристаллизации из спирта плавился при 189—191° (в цитированной работе указана т. пл. 190—191°). Дальнейшее исследование этой соли показало, что, несмотря на относительно высокую резкость температуры плавления, она представляет собой не индивидуальное вещество, как полагали Холл и Буркхалтер, а смесь. Обработкой щелочью под слоем эфира из нее было выделено основание. При пропускании тока углекислоты в полученный при этом эфирный раствор выпал кристаллический, устойчивый на воздухе карбонат. Подобное свойство присуще, как это было установлено нами ранее (4), заме-

щенным α -пиридонимина и, благодаря этому обстоятельству, их удается отделить от изомерных α -аминопиридиновых оснований.

Состав упомянутого карбоната и выделенного из него основания с т. пл. 115—116° (после перекристаллизации из гептана или бензола), характер кривой поглощения в ультрафиолете для раствора основания в гептане ($\lambda_{\max} = 3550 \text{ \AA}$, $\lg \epsilon = 3,56$) * вполне согласуются с представлением о его строении как N-бензгидрил- α -пиридонимина IV.

При отгонке эфира из фильтрата, полученного при отделении карбоната (см. выше), остались кристаллы в количестве, приблизительно в 2,5 раза превышающем количество основания IV. После перекристаллизации из метанола вещество плавилось при 101—102°; при этой же температуре плавилась смешанная проба его с III, полученным из бензил-иден- α -аминопиридина и фенилмагнийбромидом (5); по спектру поглощения оно резко отличается от IV ($\lambda_{\max} = 3000 \text{ \AA}$, $\lg \epsilon = 3,54$). Путем добавления бромистоводородной кислоты к спиртовым растворам III и IV можно легко получить их бромгидраты с температурой плавления после перекристаллизации из спирта, соответственно, 199—200° и 198—200°; смешанная проба их расплавилась при 189—193°.

Проводя реакцию между I и II в других условиях, мы получили дополнительные данные относительно происходящих здесь превращений. Вещества эти растворялись в бензоле и смесь оставалась при комнатной температуре. Из раствора постепенно выпадали кристаллы (осадок «а»); после того как увеличение количества осадка становилось малозаметным, кристаллы отделялись и фильтрат кипятился на водяной бане; при этом получалась новая порция кристаллов (осадок «б»). Обработка этих осадков (смеси солей) производилась описанным выше путем. Из смеси оснований, полученных из осадка «а», было выделено основание IV в значительно большем количестве, чем основание III, и вещество V, которое после перекристаллизации из гептана или спирта плавилось при 153—154° (на 0,8 г III 2,3 г IV и 0,7 г V). Последнее соединение было обнаружено совместно с III в фильтрате, полученном при осаждении IV углекислотой. Из осадка «б» были получены эти же три соединения, но в ином количественном соотношении (на 3,6 г III 0,5 г IV и 1,8 г V).

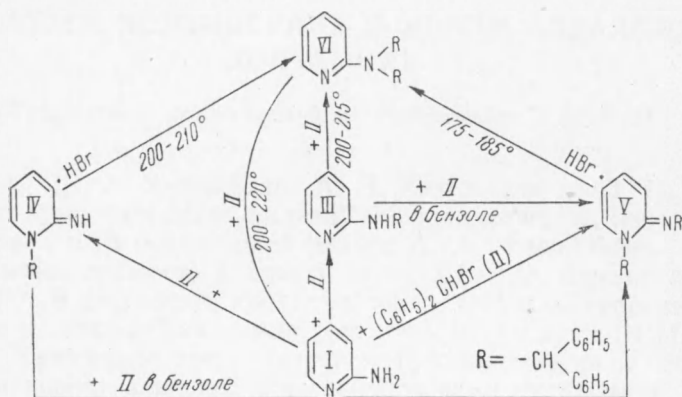
Соединение с т. пл. 153—154° имеет состав $C_{31}H_{26}N_2$; оно окрашено в лимонно-желтый цвет; λ_{\max} в ультрафиолете для его раствора в гептане равно 3750 \AA ($\lg \epsilon = 3,42$), т. е. лежит в области поглощения N-алкил-(аралкил)- α -пиридониминов. Основание это может быть получено нагреванием в бензоле α -бензгидриламинопиперидина или N-бензгидрил- α -пиридонимина с бензгидрилбромидом. Из этих данных вытекает, что оно представляет собой N-бензгидрил- α -бензгидрилпиридонимин V. В этаноле V мало растворим, благодаря чему его удается отделить от III.

В процессе выполнения настоящей работы нами был получен изомер V, представляющий α -дибензгидриламинопиперидин VI или продукт миграции одной бензгидрильной группы последнего в ядро. При попытке получить III по П. Г. Сокову (6), т. е. нагреванием I с II при 200—220°, у нас после длительного стояния спиртового раствора плава выпала соль с т. пл. 257—262°, а не 196°**. Полученное из нее обычным путем основание четко плавилось при 181—182°. По составу и свойствам (белые кристаллы, $\lambda_{\max} = 2980 \text{ \AA}$, $\lg \epsilon = 3,82$) оно представляет собой α -дибензгидриламинопиперидин VI или, как указано выше, продукт его внутримолекулярной перегруппировки.

* Спектры поглощения были сфотографированы К. А. Жуковой в лаборатории Э. В. Шпольского в Пединституте им. В. И. Ленина. Авторы считают своим долгом принести Э. В. Шпольскому и К. А. Жуковой свою благодарность.

** Для нас остаются неясными причины наших неудач, не позволявших нам получить α -бензгидриламинопиперидин в условиях П. Г. Сокова.

Рассматривая изложенные данные, можно прийти к выводу, что при относительно низких температурах образуются (или устойчивы) пиридониминные (IV и V), а при повышенных — аминопиридиновые (III и VI) структуры. В настоящий момент остается, однако, открытым вопрос — можно ли этот вывод распространить на другие случаи, так же как и вопрос о том, образуются ли вторые в результате внутримолекулярной изомеризации α -пиридониминных структур или же в результате непосредственной атаки внекольцевого атома азота α -аминопиридина (или аралкиламинопиридина) бензгидрилбромидом, получающимся при распаде бромгидратов бензгидриламинопроизводных (1, 7). В некоторых случаях (см. схему) можно осуществить, нагревая НВг-соли, хотя и с незначительным выходом, превращение первых во вторые. Этот факт, не раскрывая механизма процесса, говорит о большой устойчивости систем типа α -аминопиридина при повышенных температурах.



Уже после того, как основные данные, относящиеся к настоящей работе, были нами получены, вопрос о превращениях, происходящих при действии бензгидрилбромида на α -аминопиридин, был рассмотрен Кей, Когон и Перрис (7). Придя к правильному выводу, что в этом случае наряду с α -бензгидриламинопиридином должно получиться изомерное основание IV, они сделали попытку подтвердить это экспериментально. Однако им удалось выделить лишь α -бензгидриламинопиридин, ранее описанный П. Г. Соковым (6) и позднее другими исследователями.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. A. R. Hall, J. H. Burckhalter, J. Am. Soc., 73, 473 (1951).
- ² А. Е. Чичибабин, В. А. Преображенский, ЖРФХО, 60, 641 (1928); R. Dahlbom, T. Ekstrand, Chem. Abstr., 40, 3415 (1946).
- ³ Я. Л. Данюшевский, Я. Л. Гольдфарб, ДАН, 72, 899 (1950).
- ⁴ Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский, ДАН, 79, 245 (1951).
- ⁵ F. J. Villani, M. C. King, D. Pava, J. Am. Soc., 73, 5916 (1951).
- ⁶ П. Г. Соков, ЖОХ, 10, 1457 (1940).
- ⁷ J. A. Kaye, J. C. Kogon, C. L. Parris, J. Am. Soc., 74, 403 (1952).