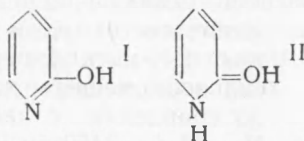


Ю. Н. ШЕЙНКЕР и В. М. РЕЗНИКОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ 2- И 4-ОКСИПИРИДИНОВ И ИХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 16 XII 1954)

2- и 4-оксипиридины считаются классическим примером соединений, способных к «лактим-лактамной» таутомерии, и общепринятым является представление о существовании их в зависимости от условий в форме I или II



Именно с этим связывается и их двойственная реакционная способность.

Однако спектроскопические исследования Бэккера и Бейли ⁽¹⁾ и особенно Шпеккера и Гавроша ⁽²⁾ показали, что в спиртовых растворах 2- и 4-оксипиридины существуют лишь в форме пиридонов (форма II) и что оксипиридиновую форму этих соединений в таких условиях обнаружить не удастся. Одним из нас ⁽³⁾ было показано, что это положение должно быть распространено и на ряд других растворителей (вода, диоксан, хлороформ, четыреххлористый углерод, гексан и др.).

Оставалось неясным, является ли такое строение оксипиридинсв характерным лишь для растворов и, значит, обусловлено воздействием растворителя или же эти соединения и в свободном состоянии вне такого воздействия построены в форме пиридонов, а не оксипиридинов.

Этот вопрос решается в настоящей работе при помощи инфракрасных спектров поглощения.

Были получены инфракрасные спектры 2-оксипиридина, 4-оксипиридина и двух соединений с зафиксированным строением — N-метил-2-пиридоны (зафиксированная пиридоновая форма) и 2-этоксипиридина (зафиксированная оксипиридиновая форма). Спектры снимались на инфракрасном регистрирующем спектрометре ИСП-14⁶ с призмой из NaCl в области 2,5—7,5 μ . Кристаллические оксипиридины снимались в виде суспензии в полифторуглероде (не имеющем полос поглощения в исследуемой области), жидкие алкильные производные — в виде тонких слоев ($\sim 0,02$ мм). Вещества перед измерениями подвергались надлежащей очистке, константы веществ соответствовали приведенным в литературе.

Из рассмотрения полученных данных (см. рис. 1) видно, что в спектре N-метил-2-пиридоны в области частот двойных связей содержится характерная полоса поглощения 1670 см^{-1} , отвечающая колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -группы, находящейся в сопряженном положении с двойными связями кольца, которые в свою очередь характеризуются полосами 1600 и 1540 см^{-1} .

В отличие от этого спектр 2-этоксипиридина, естественно, не содержит полос в области 1650—1670 см^{-1} (отсутствует $\text{C}=\text{O}$ -группа), а характеризуется сильной полосой 1600 см^{-1} (асимметричное колебание кольца; аналогичная полоса наблюдается у пиридина, бензола и их производных). Последующие 2 полосы — 1480 и 1440 см^{-1} — обусловлены как колебаниями кольца (присутствуют в спектре пиридина), так и деформационными колебаниями групп CH_2 этильного радикала.

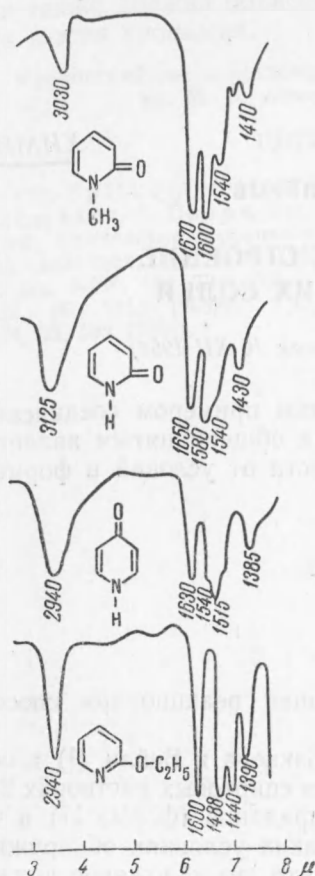


Рис. 1

Спектр 2-оксипиридина чрезвычайно близок к спектру N-метильного производного. Наблюдается наличие той же системы полос — карбонильной 1650 см^{-1} и полос двойных связей 1580 и 1540 см^{-1} . В спектре отсутствуют полосы в области 1480 см^{-1} , которые могли бы в этом случае характеризовать пиридиновое кольцо. Следовательно, и в свободном кристаллическом состоянии 2-оксипиридин является 2-пиридоном. Молекулы 2-пиридона в этих условиях связаны сильными межмолекулярными водородными связями типа $>\text{N}-\text{H}\cdots\cdots\text{O}=\text{C}<$, о чем свидетельствует как снижение частоты $\text{C}=\text{O}$ в 2-пиридоне по сравнению с N-метил-2-пиридоном на 20 см^{-1} , так и сильное смещение частот $\text{N}-\text{H}$ (до 3125 см^{-1}) по сравнению с частотами свободных групп $\text{N}-\text{H}$ ($\sim 3450 \text{ см}^{-1}$).

Такой же вывод может быть сделан и относительно строения 4-оксипиридина, спектр которого аналогичен спектру 2-пиридона. Правда, положение полос в спектре 4-пиридона несколько отлично — все они сдвинуты в сторону меньших частот (карбонильная полоса до 1630 см^{-1} , полосы двойных связей до 1540—1515 см^{-1}). Повидимому, главную роль в этом сдвиге играет несколько отличный характер взаимодействия π -электронов в молекулах 2- и

4-пиридонов. С другой стороны, для смещения $\text{C}=\text{O}$ -полосы существенным может быть и усиление водородных связей между молекулами при пара-положении взаимодействующих групп; действительно, в 4-пиридоне центр полосы $\text{N}-\text{H}$ сместился еще дальше в низкочастотную область — до 2940 см^{-1} . Однако, несмотря на это смещение, на рисунках четко видна аналогия спектров 2- и 4-пиридонов и N-метил-2-пиридона и отличие их от спектра этоксипиридина.

Таким образом, можно считать установленным, что 2- и 4-оксипиридины во всех исследованных к настоящему времени условиях (т. е. в кристаллическом состоянии, как это показано в настоящей работе, и в растворах разной природы, что было установлено В. И. Близиновым и В. М. Резниковым ⁽³⁾) существуют в форме пиридонов, и наличия таутомерной оксипиридиновой формы не наблюдается (в количествах, определяемых спектроскопически).

В связи с этим мы считаем возможным поставить под сомнение правильность представления о том, что химическое поведение оксипиридинов обусловлено их таутомерией.

При дальнейшем изучении этого круга вопросов мы сочли целесообразным получить данные о строении металлических производных — солей этих соединений, имея при этом в виду, что такие соли можно рассматривать как промежуточные вещества при реакциях, ведущих к двум рядам

производных. Были сняты инфракрасные спектры натриевой и серебряной солей 2-пиридона (в кристаллическом состоянии, суспензия с полифторуглеводородом). Na-соль была получена взаимодействием эквивалентных количеств 2-пиридона и безводного алкоголята Na в спиртовой среде с последующим удалением спирта до начала кристаллизации; Ag-соль — при взаимодействии 2-пиридона в аммиачном водном растворе с избытком AgNO_3 .

Как видно из рис. 2, спектры солей совершенно аналогичны между собой и почти совпадают (в области частот двойных связей) со спектром 2-этоксипиридина, обладая всеми характерными полосами пиридинового ядра. Следовательно, как Na-, так и Ag-соли пиридона построены по типу оксипиридоновых производных и в обоих случаях атом металла находится при кислороде.

Таким образом, известная в органической химии способность рассматриваемых соединений давать при реакциях в присутствии Na-щелочи преимущественно N-замещенные производные, а в присутствии Ag_2O — O-замещенные производные не может быть связана с соответствующим различием в строении солей, рассматриваемых в качестве промежуточных продуктов в этих реакциях.

Мы считаем, что полученные данные о строении оксипроизводных пиридина (в кристаллическом состоянии и растворах) и их солей подтверждают представления о том, что причиной двойственной реакционной способности подобных соединений является возможность переноса реакционного центра по цепи сопряженных связей, а не явления таутомерии или различие в строении их солей.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе и
Харьковский фармацевтический институт

Поступило
13 XII 1954

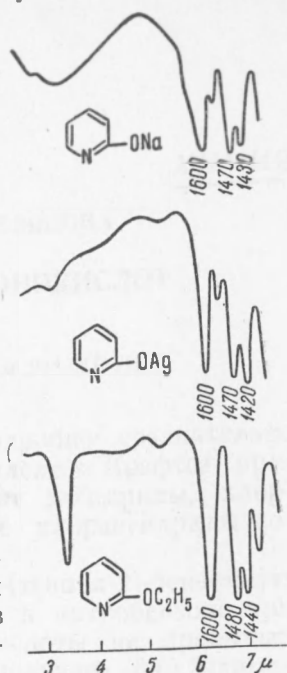


Рис. 2

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 F. Becker, E. Baly, J. Chem. Soc., 1124 (1907). 2 H. Specker, H. Gawrosch, Ber., 75, 1341 (1942). 3 В. М. Резников, Канд. диссертация, Харьков, 1954.