

ЛИТЕРАТУРА

[1] R. W. Moncrieff, *Perfum essent. Oil. Rec.*, 40, 320 (1949); *Zbl.*, (1950), I, 1541. — [2] L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz, M. Pfeiffer, P. Bächli, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1143 (1933); 23, 188 (1942); 32, 1739, 1744 (1949). — [3] V. R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1151 (1949). — [4] H. Günthard, C. F. Seidel, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1820, 1826 (1952); V. R. Naves, *Bull. Soc. Chim.*, 29, 551 (1953). — [5] G. Merlling, R. Welde, *Lieb. Ann.*, 366, 119 (1909). — [6] O. Diels, K. Alder, *Lieb. Ann.*, 470, 62 (1928). [7] L. Ruzicka, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 23, 959 (1940). — [8] L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz, C. Tavel, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1810 (1947); 32, 2102 (1949). — [9] V. R. Naves и др., *Helv. Chim. Acta*, 30, 1599 (1947); 32, 2552 (1949). — [10] M. Stoll, A. Comarmon, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1354 (1949). — [11] C. Tavel, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1266 (1950). — [12] H. Grütter, R. Helg, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 35, 771 (1952). — [13] H. Favre, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1627 (1952). — [14] см.: Г. И. Самохвалов, М. А. Миропольская, Л. А. Вакулова, Н. А. Преображенский, *ЖОХ*, 25, 545 (1955). — [15] R. W. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 72 (1942). — [16] Г. И. Самохвалов, Э. И. Генкин, И. М. Лебедев, Н. А. Преображенский, *Автор. свид. № 95726 (21 VIII 1953)*.

Поступило в Редакцию
2 ноября 1954 г.

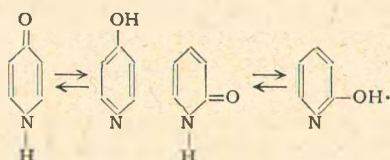
Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОЛИНА, СЛУЖАЩИХ ИСХОДНЫМИ ПРОДУКТАМИ ДЛЯ ПРОТИВОМАЛЯРИЙНЫХ СРЕДСТВ

III. О ТАУТОМЕРИИ 2- И 4-ОКСИПИРИДИНОВ

В. И. Близнюков и В. М. Резников

Химическое строение 2- и 4-оксипиридинов являлось предметом многочисленных исследований. Однако ни одна из предложенных структурных формул удовлетворительно не описывает их свойства. Общепринято считать эти соединения таутомерными:



I. Спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в нейтральных растворителях

Впервые спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов исследовались в ультрафиолетовой области^[1]. Была найдена одна полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс.}}$ 3000 Å у 2-оксипиридина и $\lambda_{\text{макс.}}$ 2560 Å у 4-оксипиридина. Ригель и Рейнгард^[2] описали кривую поглощения 4-оксипиридина в воде; однако их данные должны быть приняты с осторожностью, так как препарат был недостаточно чист (т. пл. 120° вместо 148°).

Шпеккер и Гаврош^[3] изучали спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в метаноле и обнаружили у 2-оксипиридина две полосы с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2970 Å и $\lambda_{\text{макс.}}$ 2270 Å, а у 4-оксипиридина одну полосу с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2560 Å.

В работах^[1, 3] отмечается, что в этанольных растворах 2- и 4-оксипиридины и их N-алкильные производные обладают тождественными спектрами поглощения. Это дало повод считать, что 2- и 4-оксипиридины существуют в кетонной форме.

Однако N-алкилпиридоны, принимаемые в качестве „эталоны“ кетонной формы, не обладают химическими свойствами ненасыщенного кетона; так, например, с пятихлористым фосфором они образуют хлорпиридины, с бромной водой 3,5-дибромзамещенные, не полимеризуются, не дают окрашенных продуктов в растворах серной кислоты, обладают спектрами поглощения и молекулярной рефракцией, отличными от таковых у ненасыщенных кетонов и т. д. Одним словом, сама „кетонная форма“ является необычным кетоном, обладающим особыми свойствами.

В свете вышеизложенного изучение строения 2- и 4-оксипиридинов следует расчленить на три самостоятельных вопроса.

1) Где находится протон — у кислорода или у азота (мы умышленно не употребляем термин кетонная и энольная формы)?

2) Если протон находится у азота, то каково электронное строение этого необычного „кетона“?

3) Имеется ли налицо таутомерное равновесие?

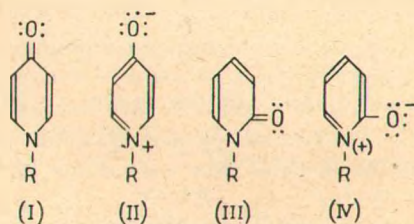
Спектры поглощения 2-оксипиридина были исследованы нами в воде, хлороформе, этаноле, диоксане, гексане и четыреххлористом углероде (рис. 1, кривые 1—5). 2-Оксипиридин изучался в воде и этаноле в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м., в диоксане и четыреххлористом углероде от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м., в гексане и хлороформе от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м.

В хлороформе, четыреххлористом углероде и диоксане найдена только одна широкая полоса с $\lambda_{\text{макс}}$ в области 2925—3040 Å, а в воде, этаноле и гексане найдена вторая полоса с $\lambda_{\text{макс}}$ 2190—2280 Å.

Спектры поглощения 4-оксипиридина были исследованы в этаноле, воде, хлороформе, диоксане и бензоле (рис. 1, кривые 12—16). 4-Оксипиридин изучался в этаноле и воде в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м., в диоксане от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м., в хлороформе от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м. В гексане и четыреххлористом углероде 4-оксипиридин исследовать не удалось, вследствие чрезвычайно плохой растворимости (не растворяется при концентрации 10^{-4} м.). Во всех растворителях найдена одна полоса с максимумом в области 2520—2570 Å.

Сопоставление кривых поглощения 2- и 4-оксипиридинов с кривыми поглощения соответствующих O-алкильных эфиров (рис. 1, кривые 9—11 и 17) и N-метилпиридонов (рис. 1, кривые 7, 8 и 16) показывает, что в нейтральных растворителях спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов обладают большим сходством со спектрами их N-метильных производных. Спектры же поглощения эфиров смещены к более коротким волнам на 250—300 Å и значительно отличаются по своему оптическому характеру.

Таким образом, спектры поглощения говорят в пользу того, что действительно во всех нейтральных растворителях строение 2- и 4-оксипиридинов подобно их N-алкильным производным, и, следовательно, протон находится у кольцевого азота. При данном расположении атомных ядер для названных соединений можно представить электронные конфигурации, соответствующие двум структурным формулам:



где $R = H, CH_3, C_2H_5$ и т. д.

Формулы (I) и (III) соответствуют ненасыщенному кетону. Спектр поглощения в этом случае должен быть обусловлен сопряженной систе-

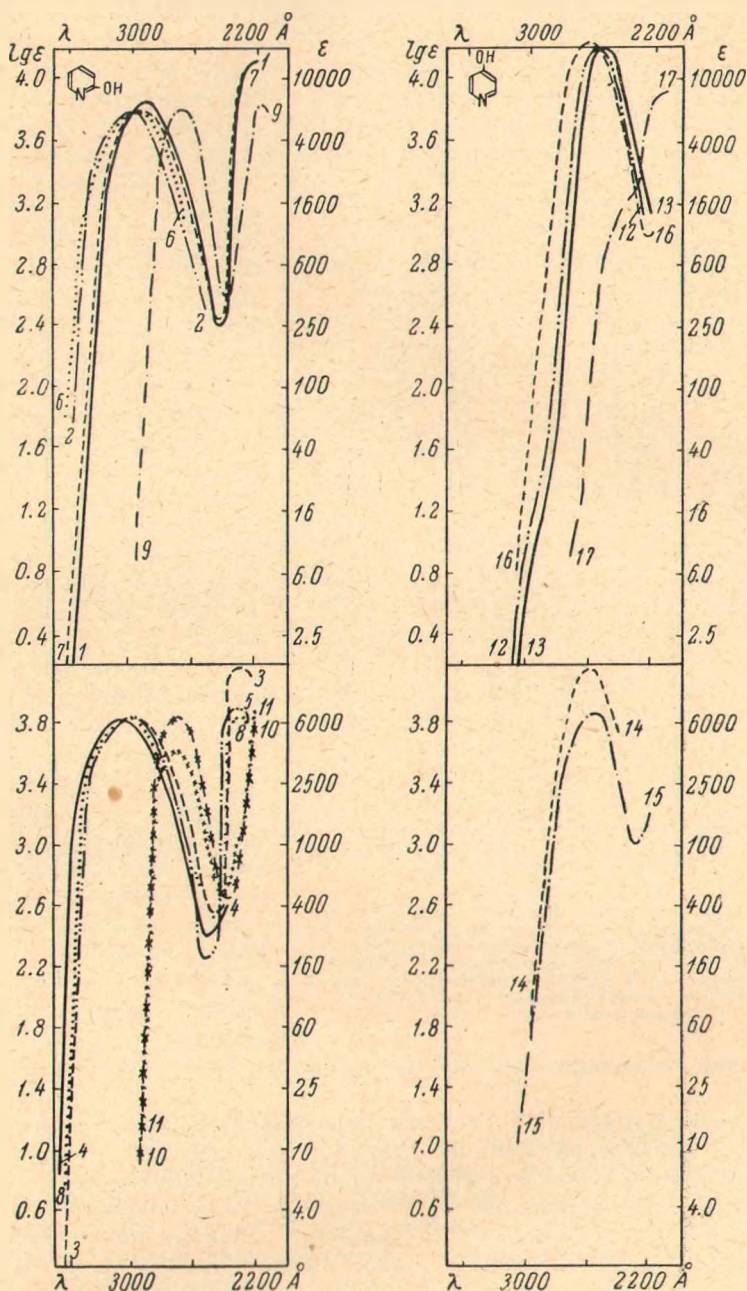


Рис. 1.

2-Оксипиридин: 1 — в воде, 2 — в хлороформе, 3 — в этаноле, 4 — в диоксане, 5 — в гексане, 6 — в четыреххлористом углеороде; 1-метил-2-пиридон: 7 — в воде, 8 — в этаноле; 2-метоксипиридин: 9 — в воде, 10 — в этаноле, 11 — в гексане; 4-оксипиридин: 12 — в этаноле, 13 — в воде, 14 — в хлороформе, 15 — в диоксане; 1-метил-4-пиридон: 16 — в метаноле [2]. 4-метоксипиридин: 17 — в метаноле [2].

мой двойных связей. Формулы (II) и (IV) соответствуют замещенному пиридину, спектр поглощения должен быть обусловлен взаимодействием

кольцевого азота с заместителем как у орто- или пара-двузамещенных бензолов, например *o*- или *p*-оксиацетофенонов, т. е. должен быть спектром „орто“ или „пара“-типа соответственно. Из сопоставления кривых, приведенных на рис. 2 (а и б), можно сделать выбор между двумя рассматриваемыми формулами. На рис. 2а приведены кривые спектров поглощения в этаноле 2-оксипиридина и 1-метил-2-пиридона (кривые 1, 2). Там же для сравнения приведены спектры поглощения 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-она* (кривая 4) и *o*-оксиацетофенона (кривая 3).

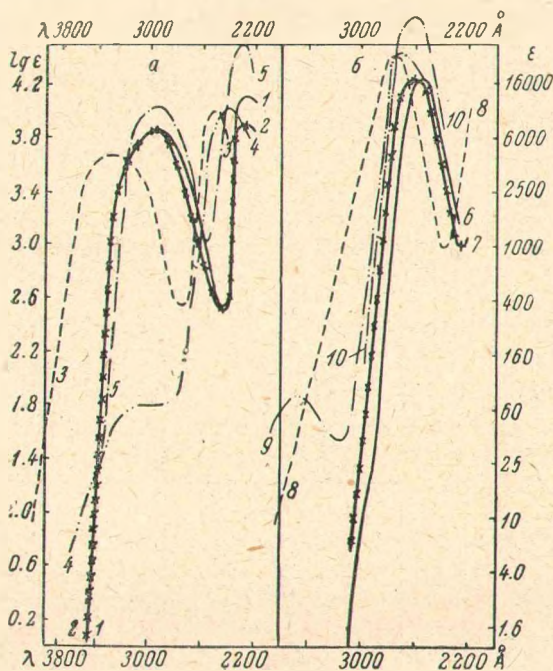


Рис. 2.

1 — 2-Оксипиридин в этаноле, 2 — 1-метил-2-пиридон в этаноле, 3 — *o*-оксиацетофенон в этаноле [2], 4 — 2-аминопиридин в этиленгликоле [7], 5 — 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1 в метаноле [7], 6 — 4-оксипиридин в этаноле, 7 — 1-метил-4-пиридон в метаноле [7], 8 — *p*-оксиацетофенон [6], 9 — форон в этаноле [2], 10 — 4-аминопиридин в этиленгликоле [7].
Остальные объяснения в тексте.

поглощения *p*-оксиацетофенона представляет бензольный спектр „пара-типа“.

Если для сопряженной системы перекрещивающихся двойных связей в спектре характерно наличие двух полос, — одной малоинтенсивной в длинноволновой области и второй более интенсивной в среднем ультрафиолете (рис. 2б, кривая 9), то в спектрах 4-оксипиридина и 1-метил-4-пиридона (рис. 2б, кривые 6, 7) подобно спектру поглощения *p*-оксиацетофенона имеется только одна интенсивная полоса в среднем ультрафиолете, типичная для бензольных производных с двумя заместителями, расположенными в пара-положении (полоса „пара-типа“). В связи с тем, что при анализе спектров оксипиридинов нами для сравнения взяты соединения бензольного ряда, в которых возможны другие закономерности, здесь же, на рис. 2, приведены кривые поглощения 2- и 4-аминопиридинов в этиленгликоле (рис. 2, кривые 5, 10).

* Спектр поглощения 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-она дан по [4].

** Спектр поглощения форона дан по [2].

*** Спектр поглощения *o*- и *p*-оксиацетофенонов дан по [6].

3,5,5-триметил-2-циклогексенон-1 обладает спектром, характерным для сопряженной системы: кетогруппа — двойная связь в цикле. Спектр поглощения *o*-оксиацетофенона представляет бензольный спектр „орто-типа“.

Спектры 2-оксипиридина и 1-метил-2-пиридона имеют в среднем ультрафиолете две интенсивные хорошо развитые полосы такие же, как и полосы поглощения в спектре *o*-оксиацетофенона, т. е. являются спектрами „орто-типа“ (рис. 2а, кривые 1, 2, 3). Спектр же сопряженной системы резко отличен (рис. 2а, кривая 4).

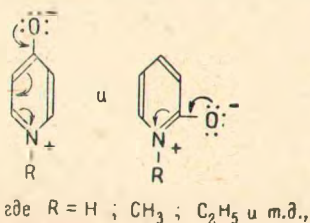
На рис. 2б приведены спектры поглощения 4-оксипиридина и 1-метил-4-пиридона (кривые 6, 7) в сравнении со спектрами форона** и *p*-оксиацетофенона*** (кривые 8, 9). Форон обладает спектром, характерным для сопряженной системы перекрещивающихся двойных связей, а спектр

Как показано одним из нас [7], основные полосы поглощения 2- и 4-аминопиридинов в этиленгликоле являются пиридиновыми полосами орто- или пара-типов и обусловлены взаимодействием кольцевого азота с π -электронами пиридинового кольца и с аминогруппой.

Сравнение кривых поглощения 2-оксипиридина и 1-метил-2-пиридона в этаноле с кривой поглощения 2-аминопиридина в этиленгликоле (рис. 2, кривые 1, 2 и 5), а также сравнение кривых поглощения 4-оксипиридина и 1-метил-4-пиридона в этаноле с кривой поглощения 4-аминопиридина в этиленгликоле (рис. 2, кривые 6, 7 и 10) показывает их вполне удовлетворительное сходство.

Таким образом, из рассмотрения спектров поглощения видно, что кольцевой азот в молекуле 2- и 4-оксипиридинов является электронопритягивающим, а кислород электроноотдающим атомом; причем между ними и кольцом устанавливается взаимодействие типа π -сопряжения, которое в спектрах узнается по образованию интенсивных „орто“- и „пара“-полос поглощения. В согласии с этим для 2- и 4-оксипиридинов следует принять формулы, соответствующие оксипиридиновому строению, и отвергнуть формулы ненасыщенного кетона.

Следует отметить, что из сравнения спектров поглощения 2- и 4-оксипиридинов со спектрами поглощения соответствующих аминопиридинов видно, что интенсивность „орто“- и „пара“-полос поглощения 2- и 4-оксипиридинов в 3,5—4 раза меньше, чем у соответствующих полос аминопиридинов. Это говорит о том, что кислород несет частичный (δ^-) отрицательный заряд, т. е. молекула поляризована только частично. (Известно, что отрицательно заряженный фенольный кислород в оптическом отношении подобен аминогруппе). Частичная поляризация молекулы подтверждается уменьшением дипольного момента 4-оксипиридина, равного по литературным данным $6 D$ [8]. Если же принять для 4-оксипиридина внутрionoидную формулу (II), то рассчитанный дипольный момент должен быть равен $19.9 D$. Анализ химических, физико-химических и оптических свойств 2- и 4-оксипиридинов и их *N*-алкильных производных позволяет предложить для них следующую формулу строения:



в которой отражено: во-первых, то, что протон находится у азота; во-вторых, что электронная конфигурация 2- и 4-оксипиридинов и *N*-алкилпиридонов соответствует пиридиновому, а не кетонному строению; в-третьих, что кольцевой азот является электронопритягивающим, а кислород электроноотдающим атомом, и, в-четвертых, что поляризация молекулы произошла частично.

В зависимости от условий реакции — среды, действующего агента — электронная система молекулы может деформироваться с образованием реакционного центра как на кислороде, так и на азоте, результатом чего является двойственная реакционная способность 2- и 4-оксипиридинов. Следует отметить, что еще в 1930 г. Ауверс [9] на основании спектрохимических исследований пришел к аналогичным выводам.

Изучение спектров поглощения 2- и 4-оксипиридинов в большом числе нейтральных растворителей было проведено в целях обнаружения двух гипотетических таутомерных форм. Если бы имелось в данном слу-

чае сильно смещенное таутомерное равновесие, можно было надеяться, что при изменении полярности растворителя оно будет смещаться в ту или другую сторону. Однако обнаружить в ультрафиолетовых спектрах этот эффект не удалось. Во всех нейтральных растворителях характер спектров поглощения 2- и 4-оксипиридинов сохраняется неизменным.

II. Спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в кислотах

Спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в этанольном растворе хлористого водорода впервые исследовали Беккер и Бэли [1]. Они нашли у хлористоводородной соли 2-оксипиридина одну полосу с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2850 Å и у соли 4-оксипиридина две полосы, — одну малоинтенсивную с $\lambda_{\text{макс.}}$ 3225 Å и вторую высокоинтенсивную с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2325 Å.

При исследовании 4-оксипиридина в 0.1 м. этанольном растворе хлористого водорода обнаружена только одна полоса с максимумом при λ 2350 Å. Наконец, Адамс [10] при рассмотрении строения лейцидина попутно приводит небольшую часть кривой 2-оксипиридина в 0.1 м. метанольном растворе хлористого водорода с максимумом при λ 2800 Å.

Нами 2- и 4-оксипиридины подробно изучены в водных растворах серной кислоты различной концентрации и в концентрированной серной кислоте. В связи с тем, что спектры поглощения 4-оксипиридина в растворе хлористого водорода, приведенные в литературе [1, 3], противоречивы, последний нами был подвергнут тщательной очистке. При спектрографическом исследовании этого препарата в растворах серной кислоты найдена одна высокоинтенсивная полоса поглощения; малоинтенсивная полоса с $\lambda_{\text{макс.}}$ 3225 Å не обнаруживается, что согласуется с литературными данными [3]. Попутно было проведено исследование в растворах серной кислоты спектров поглощения 2-этоксипиридина и 1-метил-2-пиридона. На рис. 3а представлены спектры поглощения 2-оксипиридина в серной кислоте различной концентрации. Все спектры получены в интервале концентрации от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м. При соотношениях 1 и 10 м. серной кислоты на 1 моль 2-оксипиридина (кривая 1) его спектр поглощения остается неизменным — таким же, как в воде (кривая поглощения при соотношении 1:10 м. для краткости не приводится). При соотношении 1:100 и 1:1000 м. серной кислоты на 1 моль вещества (кривая 2) кривая поглощения смещается к более коротким волнам на 100—120 Å; однако характер кривой в целом не меняется (кривая при соотношении 1:100 м. не приводится). Добавление 25000 м. серной кислоты на 1 моль оксипиридина (кривая 3) приводит к дальнейшему смещению кривой в сторону ультрафиолета. Полоса становится уже, и минимум понижается в 4 раза. Наконец, в концентрированной серной кислоте (кривая 4) кривая еще немного смещается к более коротким волнам.

На рис. 3б представлены спектры поглощения 4-оксипиридина в серной кислоте различной концентрации. Все кривые сняты в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м. Добавление 0.5 м. серной кислоты на 1 моль 4-оксипиридина совершенно не сказывается на его спектре поглощения (кривая на рис. 3 не приводится). Однако уже при добавлении 1 м. серной кислоты (рис. 3б, кривая б) кривая поглощения смещается к более коротким волнам; добавление 2 м. серной кислоты вызывает дальнейшее резкое смещение в том же направлении (кривая б). 10 м. серная кислота (кривая не приводится) и даже концентрированная 98% серная кислота (кривая 8) не вызвали дальнейших существенных изменений в спектре поглощения 4-оксипиридина.

На рис. 4а представлены кривые спектров поглощения 1-метил-2-пиридона в водных растворах серной кислоты (при соотношениях

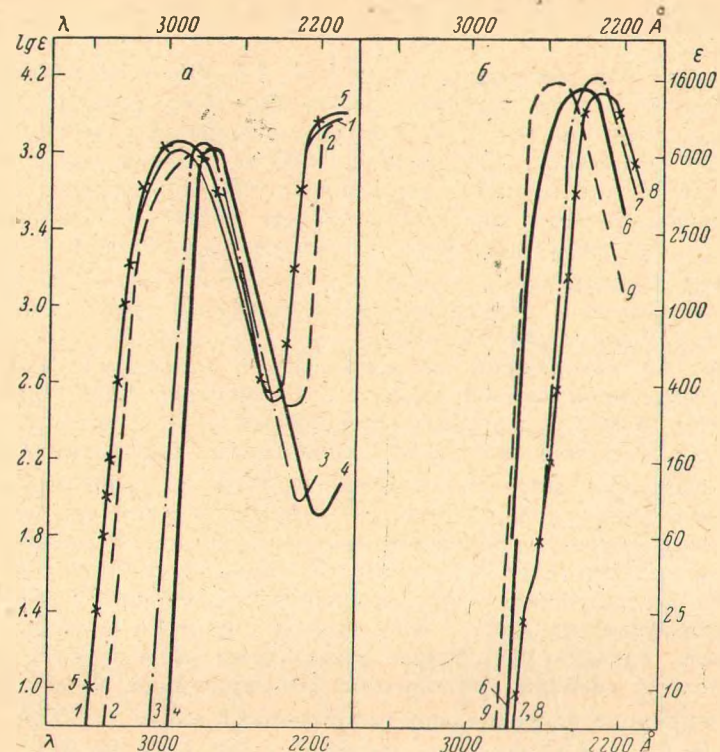


Рис. 3.

2-Оксипиридин: 1 — в водном растворе H_2SO_4 (1:1), 2 — в водном растворе H_2SO_4 (1:100), 3 — в водном растворе H_2SO_4 (1:25000), 4 — в 98% H_2SO_4 , 5 — в воде; 4-оксипиридин: 6 — в водном растворе H_2SO_4 (1:1), 7 — в водном растворе H_2SO_4 (1:2), 8 — в 98% H_2SO_4 , 9 — в воде. Остальные объяснения в тексте.

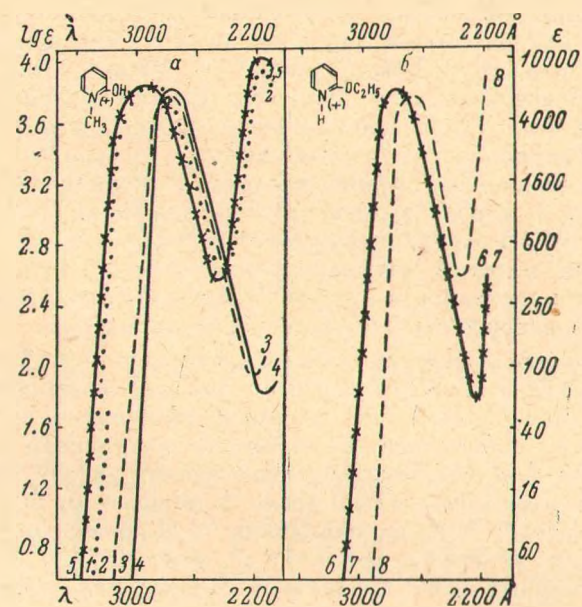


Рис. 4.

1-Метил-2-пиридон: 1 — в водном растворе H_2SO_4 (1:1), 2 — в водном растворе H_2SO_4 (1:1000), 3 — в водном растворе H_2SO_4 (1:25000), 4 — в 98% H_2SO_4 , 5 — в воде; 2-этоксипиридин: 6 — в водном растворе H_2SO_4 (1:1), 7 — в 98% H_2SO_4 , 8 — в воде. Остальные объяснения в тексте.

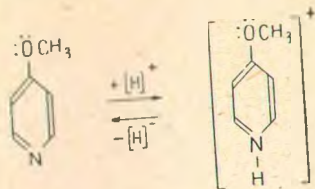
вещества и серной кислоты в молях 1:1, 1:1000 и 1:25 000) и в концентрированной серной кислоте. Добавление 1 м. серной кислоты на 1 моль вещества (кривая 1) на спектр поглощения 1-метил-2-пиридона влияния не оказывает. Добавление 1000 м. серной кислоты (кривая 2) приводит к некоторому смещению кривой поглощения в сторону более коротких волн. При добавлении же 25000 м. серной кислоты полоса поглощения суживается, минимум понижается в 4 раза, и вся кривая гипсохромно смещается на 200 \AA (рис. 4а, кривая 3). В концентрированной серной кислоте (кривая 4) кривая еще немного смещается к более коротким волнам.

На рис. 4б изображены кривые спектров поглощения 2-этоксипиридина в разведенной серной кислоте [соотношение вещества и серной кислоты 1:1 (в мол.)] и в концентрированной серной кислоте (рис. 4б, кривые 6, 7). При соотношении 1:1 наблюдается батохромное смещение кривой поглощения 2-этоксипиридина на 100 \AA по сравнению с его же кривой поглощения в воде (рис. 4б, кривые 6 и 8); при этом полоса суживается, и минимум понижается почти в 6 раз. В концентрированной серной кислоте (рис. 4б, кривая 7) характер поглощения более не изменяется по сравнению с поглощением в разведенной серной кислоте.

Рассмотренные на рис. 3 и 4 кривые спектров поглощения дают возможность сделать следующее заключение: а) в водных растворах серной кислоты спектры поглощения 2-оксипиридина, 4-оксипиридина и 1-метил-2-пиридона претерпевают гипсохромный сдвиг на 200 \AA , а спектр поглощения 2-этоксипиридина батохромно смещается на 100 \AA ; б) изменения, наблюдаемые в спектрах поглощения 2-оксипиридина при изменении соотношения между веществом и серной кислотой, с исключительным единообразием повторяются в спектрах 1-метил-2-пиридона; в) из сопоставления спектров поглощения 2-оксипиридина и 4-оксипиридина вытекает, что если у 4-оксипиридина при соотношении 1:1 происходит смещение максимума поглощения в сторону ультрафиолета, а соотношение 1:2 оказывает такой же эффект, как и концентрированная серная кислота, то у 2-оксипиридина не только 1 м., но и 1000 м. серной кислоты незначительно изменяют спектр поглощения и только 25 000 м. серной кислоты на 1 моль 2-оксипиридина оказывают действие, подобное концентрированной серной кислоте; г) кривые спектров поглощения в разведенной серной кислоте 2-оксипиридина (соотношение 1:1000, рис. 3, кривая 2), 1-метил-2-пиридона (соотношение 1:1000, рис. 4, кривая 2) и 4-оксипиридина (соотношение 1:1, рис. 3, кривая 6) содержат разрыв, который вызывается разведением растворов при переходе от одной концентрации к другой. Причиной этих разрывов является гидролиз образовавшихся в растворе солей пиридиния.

На рис. 5 изображены спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в сопоставлении с соответствующими кривыми поглощения их О- и N-алкильных производных. Из сравнения кривых видно, что поглощение всех трех типов соединений в кислотах совершенно тождественно (кривые 1, 2, 3 и 7, 8, 9). Под действием кислот спектр О-производных претерпевает батохромный сдвиг (рис. 5, кривые 6, 2 и 12, 9), в то время как кривые 2- и 4-оксипиридинов и N-производных смещаются к более коротким волнам (кривые 4, 6, 1, 3 и 10, 11, 7, 8). Все смещения кривых указанных выше соединений рассматриваются по отношению к поглощению в этанольном растворе.

Батохромное смещение кривой спектра поглощения 4-метоксипиридина говорит о том, что происходит солеобразование по кольцевому азоту, и, очевидно, характер поглощения обусловлен поглощением катиона „метоксипиридиния“.



Смещение кривых поглощения 4-оксипиридина и 1-метил-4-пиридона к более коротким волнам указывает на то, что при добавлении кислоты

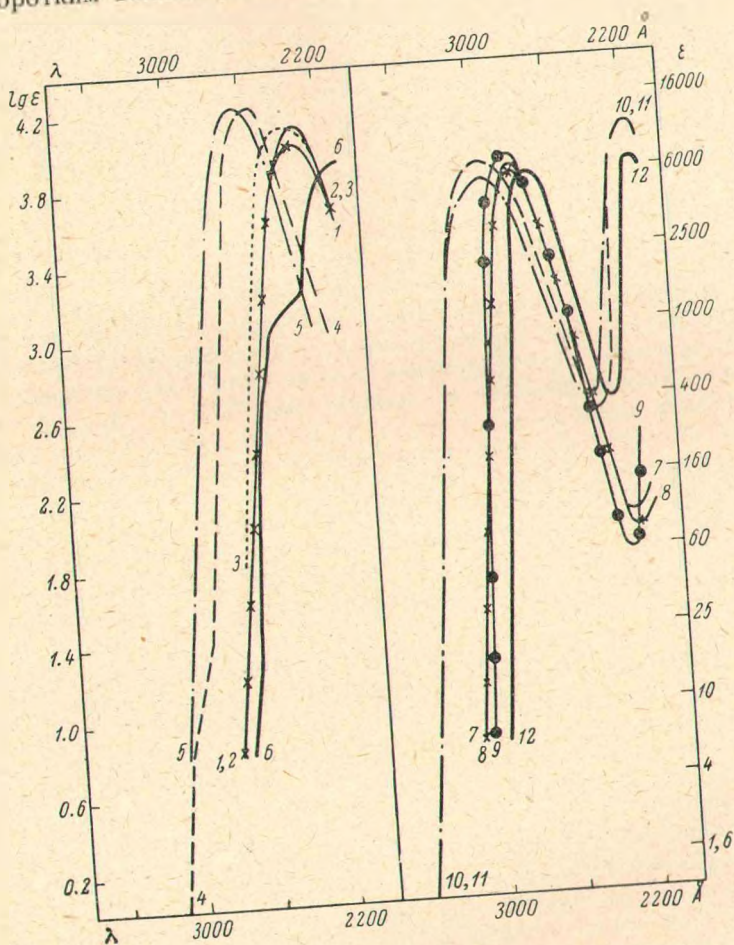
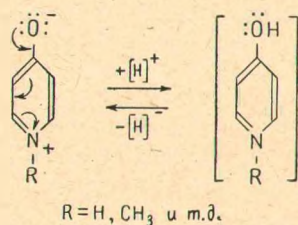


Рис. 5.

1 — 4-Оксипиридин в 98% серной кислоте, 2 — 4-метоксипиридин в 0.1 м. метанольном растворе HCl [3], 3 — 1-метил-4-пиридон в 0.1 м. метанольном растворе HCl [3], 4 — 4-оксипиридин в этаноле, 5 — 1-метил-4-пиридон в метанольном растворе [1], 6 — 4-метоксипиридин в метаноле [1], 7 — 2-оксипиридин в водном растворе H₂SO₄ (1 : 25 000), 8 — 1-метил-2-пиридон в водном растворе H₂SO₄ (1 : 25 000), 9 — 2-этоксипиридин в водном растворе H₂SO₄ (1 : 2), 10 — 2-оксипиридин в воде, 11 — 1-метил-2-пиридон в воде, 12 — 2-этоксипиридин в воде.

протон присоединяется не к азоту, а к кислороду, как правильно на это указывалось ранее [11, 12] и что следовало ожидать в соответствии с принятыми нами формулами строения.



Таким образом, поглощение всех трех соединений обусловлено одним и тем же катионом „пиридиния“, в котором наиболее существенным является взаимодействие заместителя с π -электронами кольца и положительно заряженным кольцевым азотом. Отсюда и тождество спектров в кислой среде. (Подобным же образом могут быть интерпретированы спектры поглощения 2-оксипиридина в кислых растворах).

Аномальное смещение кривых спектров поглощения 2- и 4-оксипиридинов под действием кислот и щелочей являлось одним из важнейших аргументов в пользу их таутомерии. Выше мы дали объяснение этому явлению без привлечения понятия таутомерии, однако, для большей уверенности, проблема таутомерии нами была исследована более тщательно. Как известно, таутомерные превращения совершаются уже при каталитическом воздействии водородных или гидроксильных ионов и происходят во времени. В соответствии с этим нами были изучены спектры поглощения 4-оксипиридина в присутствии 0.1 м. серной кислоты и 0.5 м. серной кислоты на 1 моль 4-оксипиридина. Такие небольшие количества кислоты никаких изменений в спектре 4-оксипиридина не вызвали; он остался таким же, как в воде (поэтому кривые поглощения на рис. 3б не приведены); только при соотношении 4-оксипиридина и серной кислоты 1:1 обнаруживаются некоторые изменения в его спектре (рис. 3б, кривая б). Это изменение свидетельствует о том, что начинается процесс солеобразования по отрицательно заряженному кислороду.

Затем нами было проверено влияние фактора времени. Были исследованы спектры поглощения 4-оксипиридина в водном растворе серной кислоты (при соотношениях 0.1 и 0.5 м. серной кислоты на 1 моль 4-оксипиридина через одни и двое суток после разведения). Спектры поглощения остались неизменными — такими же, как в воде. Аналогичное исследование 2-оксипиридина не производилось, так как из рассмотрения кривых на рис. 3а, видно, что 2-оксипиридин взаимодействует лишь со значительными количествами серной кислоты (100 м. и более концентрированная серная кислота на 1 моль 2-оксипиридина), и, следовательно, каталитическое влияние кислоты здесь исключено.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что взаимодействие оксипиридинов с кислотами является обычной реакцией солеобразования. Особенность этой реакции заключается лишь в том, что атака протоном происходит не по азоту, как можно было ожидать и как считали Беккер и Бэли [1], а по кислороду, так как кислород несет на себе частичный отрицательный заряд и, следовательно, является наиболее основным местом молекулы.

III. Спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в растворах этанолята натрия

Спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в щелочной среде впервые изучались Беккером и Бэли [1], а затем Шпеккером и Гаврош [3]. Первые качественно исследовали 2- и 4-оксипиридины в этаноляте натрия и нашли у 2-оксипиридина одну

полосу с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2940 Å и у 4-оксипиридина две, намечающиеся в виде изгибов с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2770 Å и 2440 Å. Вторые описали спектры поглощения этих соединений в 0.01 и 0.1 м. растворах метилата натрия. Они нашли у 2-оксипиридина одну полосу с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2940 Å и у 4-оксипиридина две полосы — одну полосу в виде изгиба с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2640 Å и вторую, хорошо развитую полосу с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2400 Å.

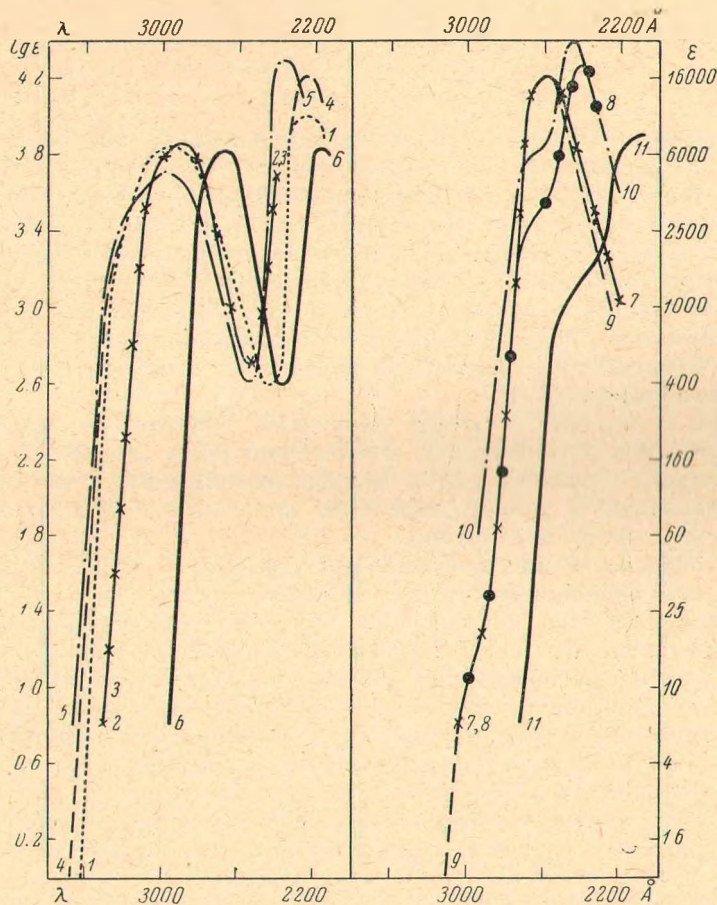
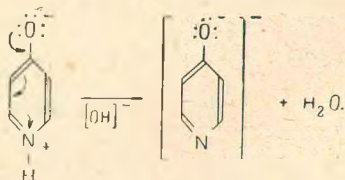


Рис. 6.

2-Оксипиридин: 1 — в C_2H_5ONa (1:1), 2 — в C_2H_5ONa (1:10), 3 — в 2 м. растворе C_2H_5ONa , 4 — в этаноле; 2-аминопиридин: 5 — в этаноле [7]; 2-токсипиридин: 6 — в этаноле; 4-оксипиридин: 7 — в C_2H_5ONa (1:1), 8 — в 2 м. растворе C_2H_5ONa , 9 — в этаноле; 4-аминопиридин: 10 — в этаноле [7]; 4-метоксипиридин: 11 — в метаноле [8].

Спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в растворах этанолята натрия нами изучены при соотношениях вещества и этанолята натрия в молях: 1:0.1; 1:1, 1:100 и в 2 м. растворе этанолята натрия. В щелочных растворах оксипиридины должны образовывать феноляты. Однако если обычно у фенолов образование фенолятов в спектрах характеризуется смещением кривой к более длинным волнам, то у 2- и 4-оксипиридинов в 2 м. растворе этанолята натрия кривая поглощения смещается в область более коротких волн (рис. 6, кривые 1, 3 и 9, 8). Причина такого аномального смещения кривых поглощения оксипиридинов под действием щелочи до настоящего времени не выяснена. Этот факт находит естественное объяснение в предложенной нами формуле

строения 2- и 4-оксипиридинов. При взаимодействии 2- и 4-оксипиридинов со щелочами проходит реакция по следующей схеме:



Как выше указывалось, у производных пиридина присоединение протона по кольцевому азоту сопровождается bathochromным смещением кривой поглощения. В щелочной среде солеобразование происходит с отщеплением протона от кольцевого азота, и кривая спектра поглощения естественно смещается в коротковолновую область спектра.

Фенольное строение 2- и 4-оксипиридинов в щелочной среде подтверждается и сопоставлением спектров поглощения 2- и 4-оксипиридинов со спектрами соответствующих аминопиридинов, так как по литературным данным известно, что в оптическом отношении аминогруппа подобна фенолят-иону^[13].

На рис. 6 (кривые 5 и 10) приведены спектры поглощения 2- и 4-аминопиридинов в этаноле и 2- и 4-оксипиридинов (кривые 3, 8) в этаноляте натрия. Сравнение этих кривых поглощения показывает большое сходство как в общем характере кривых, так и в положении и интенсивности полос поглощения.

Таким образом, химические данные о фенольном строении натриевых солей 2- и 4-оксипиридинов подтверждаются спектрами поглощения в ультрафиолете. Что же касается таутомерии 2- и 4-оксипиридинов в щелочной среде, то, как видно из рассмотрения кривых на рис. 6, при действии на оксипиридины этанолята натрия изменение спектров поглощения наблюдается только при соотношении оксипиридина и этанолята натрия 1:100 (рис. 6, кривые 2, 3). Меньшие концентрации этанолята натрия оказались неэффективными, поэтому о каталитическом действии щелочных ионов не может быть речи.

Кроме того, нами были исследованы спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов при соотношении оксипиридина и этанолята натрия в молях 1:0.1 и 1:1 через 1, 2 и 5 суток после приготовления раствора. Изменение спектров поглощения во времени не было отмечено (кривые поглощения на рис. 6 не приводятся, так как они полностью совпадают с кривыми поглощения в этаноле).

Таким образом, важнейшие факторы, характерные для таутомерных превращений — каталитическое действие щелочных ионов и прохождение процесса во-времени, — отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Оксипиридин получался диазотированием 2-аминопиридина^[14]. Затем выделялась натриевая соль, которая перекристаллизовывалась из спирта и в спиртовом растворе разлагалась угольной кислотой. После отделения осадка маточный раствор упаривался до начала кристаллизации. Полученный продукт дважды перекристаллизовывался из бензола. Бесцветные иглы с т. пл. 107°.

2-Этоксипиридин получался действием на серебряную соль 2-оксипиридина иодистым этилом^[15]. Препарат очищался перегонкой. После двукратной дистилляции собиралась средняя фракция с т. кип. 158—159°. По^[15], т. кип. 155—156°.

1-Метил-2-пиридон получался окислением иодметилата пиридина красной кровяной солью^[16]. Препарат очищался дистилляцией. После двукратной перегонки в вакууме собиралась средняя фракция с т. кип. 121° (10 мм). По^[17], т. кип. 121° (10 мм). Для спектрографического исследования применялся каждый раз свежеперегранный препарат.

4-Оксипиридин получался декарбоксилированием хелидамовой кислоты^[18]. Препарат, очищенный, по^[19], перегонкой в вакууме с последующим кипячением в бензоле, несмотря на хорошую температуру плавления, при спектрографическом исследовании, давал полосу с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2880 Å и ϵ 28, которая отсутствовала в спектрах 4-оксипиридина, описанных Шпеккером и Гаврош. В связи с этим нами был разработан метод более тщательной очистки 4-оксипиридина.

Полученный после декарбоксилирования 4-оксипиридин растворялся в воде, и раствор кипятился с активированным углем в течение 15 минут. Затем бесцветный фильтрат после отделения угля упаривался и нейтрализовался щелочью. К раствору натриевой соли 4-оксипиридина добавлялся 50% едкий натр в большом избытке до начала кристаллизации натриевой соли 4-оксипиридина. Через сутки полученный кристаллический осадок отфильтровывался на полотняном фильтре и после высушивания перекристаллизовывался из спирта. Перекристаллизованная натриевая соль 4-оксипиридина растворялась в спирте и разлагалась угольной кислотой. Осадок отделялся фильтрованием, а маточный раствор упаривался до начала кристаллизации. Полученный гидрат 4-оксипиридина обезвоживался в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора. Безводный 4-оксипиридин растворялся при нагревании в хлороформе, а затем к нему при хорошем помешивании добавлялась по каплям вода до появления мути. Как только появилась муть, добавление воды приостанавливалось, а размешивание продолжалось до начала кристаллизации. Кристаллизуется гидрат 4-оксипиридина в виде красивых, блестящих, сильно преломляющих свет пластинок. После отделения хлороформа и высушивания на воздухе гидрат 4-оксипиридина плавился при 67°. Для получения безводного 4-оксипиридина гидрат высушивался над пятиокисью фосфора в вакуум-эксикаторе. Получался бесцветный порошок с т. пл. 148°. По литературным данным^[19], т. пл. 148°. Очищенный таким способом 4-оксипиридин не давал малоинтенсивной полосы при $\lambda_{\text{макс.}}$ 2880 Å.

Выводы

1. Изучены спектры поглощения в ультрафиолете 2- и 4-оксипиридинов, 1-метил-2-пиридона и 2-этоксипиридина в нейтральных растворителях, серной кислоте различной концентрации и этаноляте натрия различной концентрации.

2. Установлено, что спектры поглощения 2- и 4-оксипиридинов в нейтральных растворителях тождественны спектрам их N-алкильных производных и в то же время являются подобными спектрам орто- и пара-двузамещенных бензола.

3. Предложена формула электронного строения 2- и 4-оксипиридинов и их N-алкильных производных.

4. Найдено, что 2- и 4-оксипиридины образуют соли по кислороду как с кислотами, так и со щелочами; причем 2-оксипиридин взаимодействует с кислотами при более высоких концентрациях кислоты, чем 4-оксипиридин.

5. Явление таутомерии в спектрах 2- и 4-оксипиридинов не обнаружено.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Becker a. E. Baly, *J. Chem. Soc.*, 97, 1124, 1126 (1907). — [2] E. Riegel a. M. Reinhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1334 (1936). — [3] H. Specker u. H. Gawrosch, *Ber.*, 75, 1341 (1942). — [4] R. Rasmussen, D. Tunnidill a. R. Bertain, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1069 (1949). — [5] G. Scheibe, *Ber.*, 58, 599 (1925). — [6] Н. Валяшко и Ю. Розум, *ЖОХ*, 78, 756 (1948). — [7] В. Близиюков, *ЖОХ*, 22, 1207 (1952). — [8] D. Leis a. B. Carran, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 80 (1945). — [9] K. Auwers, *Ber.*, 63, 2114 (1930). — [10] R. Adams, W. Jones, J. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1812 (1947). — [11] Гетероциклические соединения. ИЛ., 338 (1953). — [12] М. Гольдфарб и М. Данюшевский, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1953, 157. — [13] Н. Валяшко и М. Болтина, *ЖРХО*, 46, 1743 (1914); Состояние теории химического строения в органической химии. Стенографический отчет. Изд. АН СССР, 166 (1952). — [14] А. Чичибабин и М. Рязанцев *ЖРХО*, 47, 1580 (1915). — [15] H. Pechman u. O. Beltzer, *Ber.*, 24, 3146 (1891). — [16] *Синт. орг. преп.*, Сб. 2, 333 (1949). — [17] O. Fischer u. M. Chur, *J. pr. Ch.*, 93, [2], 366 (1916). — [18] М. Рубцов и В. Клишко, *ЖОХ*, 76, 1861 (1946). — [19] F. Arndt u. A. Kalischek, *Ber.*, 63, 593 (1930).

Поступило в Редакцию
25 июня 1954 г.

Харьковский
фармацевтический институт

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОВ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Б. И. Степанов, Е. А. Винников и Е. С. Лисицына

Вопрос о природе первичных продуктов взаимодействия аминов с азотистой кислотой имеет первостепенное значение для выяснения механизма реакции диазотирования. Начиная от Бамбергера^[1], ряд исследователей считали одной из стадий этой реакции образование различных продуктов присоединения молекул диазотирующего агента к молекулам аминов.

В серии работ Ирла и сотр.^[5] по изучению продуктов взаимодействия хлористоводородных солей первичных и вторичных аминов с нитритом натрия в отсутствие свободной кислоты допускается возможность рассматривать первичную реакцию диазотирования и нитрозирования как простое присоединение свободного амина к недиссоциированной азотистой кислоте по уравнению: $\text{HO} - \text{N} = \text{O} + \text{NHR}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{N} - \text{NR}_2$, т. е. первичным продуктам взаимодействия аминов с азотистой кислотой приписывается строение N-диоксигидразинов. В упомянутой работе^[4] И. В. Грачев отождествляет эти продукты с амин-нитритами, хотя сам Ирл этого не делает.

Нам представлялось интересным проверить правильность такого отождествления, тем более, что из работ Ирла не вполне ясно, в каком отношении амин-нитриты находятся к первичным продуктам взаимодействия аминов с азотистой кислотой, т. е. к N-диоксигидразинам.

Все изученные Ирлом амин-нитриты оказались веществами крайне нестойкими, разлагающимися на воздухе даже при температурах ниже 0°. Изучение их Ирл производил исключительно физико-химическими методами (дилатометрия и т. п.). Пытаясь получить устойчивые производные этих веществ, мы подвергли приготовленный, по Ирлу, анилин-нитрит взаимодействию с диазометаном; при этом мгновенно происходило обильное выделение газа, и образовывалась темная маслообразная жидкость, которая без разложения перегонялась в вакууме. Полученное вещество