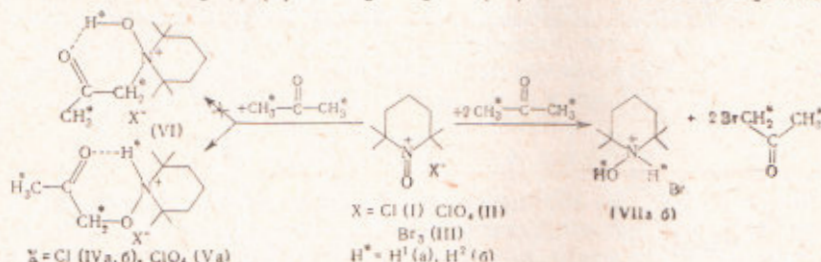


В. А. ГОЛУБЕВ, Р. И. ЖДАНОВ, И. Т. ПРОЦИШИН, Э. Г. РОЗАНЦЕВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ОКСОПИПЕРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ
С АЦЕТОНОМ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 VI 1970)

При изучении взаимодействия 1-оксопиперидиниевых солей с ацетоном мы обнаружили, что направление реакции и характер продуктов определяется анионом. Хлорид (I) и перхлорат (II) количественно присоеди-



ют ацетон по оксоазониевой группе (4), а трибромид (III) бромнрует ацетон и восстанавливается до 1-оксипиперидина.

Реакция I с избытком ацетона экзотермична и протекает быстро даже при 20°. II реагирует значительно медленнее. Из данных элементарного анализа, величины эквивалентного веса и количества прореагировавшего ацетона следует, что продукты реакции представляют собой аддукты 1-оксопиперидиниевых солей (I и II) и ацетона. Поскольку у.ф. и и.к. спектры этих веществ содержат полосы поглощения C=O-группы и не содержат полос, характерных для N=O-связи, продукт такого присоединения может иметь лишь одну из структур: IV—V или VI.

Выбор между структурами был сделан при помощи и.к. и я.м.р. спектроскопии. И.к. спектры аддуктов по числу полос, их форме и частоте идентичны (за исключением двух полос 633 и 1145 см⁻¹, присутствующих в спектре перхлората и обусловленных анионом ClO₄⁻) и содержат систему сильных и плохо разрешенных полос в области 2300—2700 см⁻¹. Эта система так называемых аммониевых полос характерна для всех солей аминов и гидросиламинов. В и.к. спектре продукта взаимодействия (I) с дейтероацетоном частоты этих полос уменьшились в 1,3 раза, следовательно они обусловлены составными колебаниями >N—H-группы (интересно отметить, что система составных полос зависит от агрегатного состояния и несколько сдвигается в растворе в сторону меньших частот). Отсюда можно сделать вывод, что продукты присоединения являются солями 2,2,6,6-тетраметил-1-ацетоноксипиперидиния (структура IV—V), а структуру VI соли N-окиси третичного амина надо отбросить.

Спектры я.м.р. IVa и его дейтеро-аналога IVб (рис. 1) также согласуются со структурой соли эфира гидросиламина (IV—V). Протоны пиперидинового кольца (2,40 м.д., мультиплет) и метильного экрана (1,55 м.д. (аксиальные CH₃) и 1,75 м.д. (экваториальные CH₃)) неэквивалентны из-за уменьшения скорости инверсии, обусловленного объемным заместителем у азота и фиксацией конформации водородной связью. Широкий сигнал в слабом поле (13,5 м.д.) (рис. 1а) принадлежит водороду аммонийной группы с сильной водородной связью.

При действии оснований, например поташа, на соли (IV—Va, б) образуется жидкий 2,2,6,6-тетраметил-1-ацетоноксипиридин (VIIIa) или его

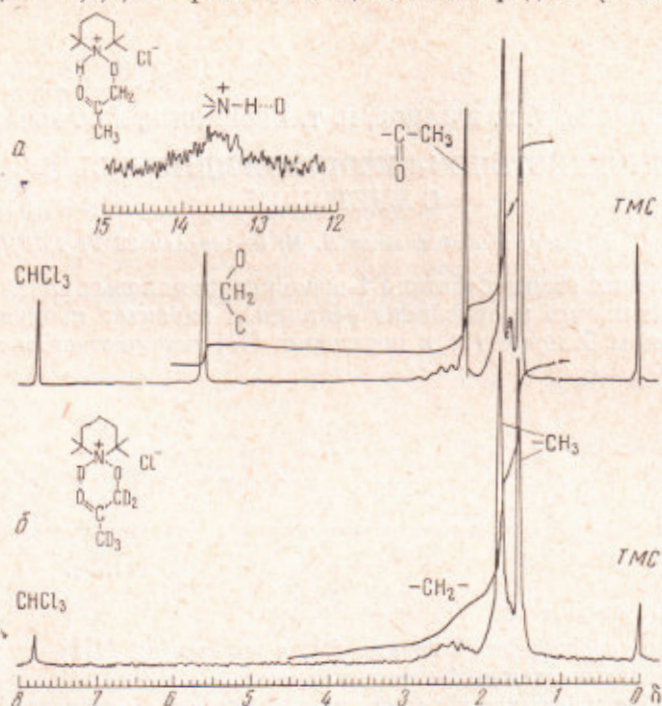
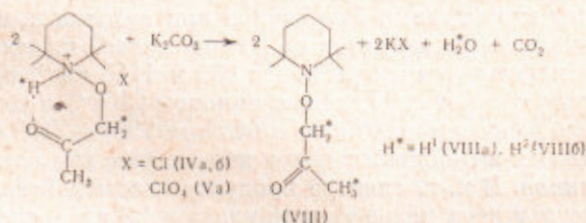


Рис. 1. Спектры я.м.р. (CDCl₃). 2,2,6,6-тетраметил-1-ацетоноксипиридинийхлорида (а) и 2,2,6,6-тетраметил-1-ацетонокси-Н²-пиперидиний-1-Н²-хлорида (IVб) (б)

дейтероаналог (VIIIб). Структура соединения VIII также дает информацию о направлении присоединения и подтверждается величиной молеку-



лярной рефракции ($MR_{\text{эксп}}^{\text{VIIIa}} 61,4; MR_{\text{теор}}^{\text{VIIIa}} 62,1$)⁽⁵⁾, а также спектрами и.к., я.м.р. и масс-спектрами. И.к. спектры VIII а — б содержат сильную полосу ν (C=O) при 1740 см⁻¹ и полосы колебаний пиперидинового фрагмента, а спектр VIIIб-полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями C—H². Спектры я.м.р. VIIIa, б также согласуются со структурой основания VIII и свидетельствуют, кроме того, об эквивалентности протонов пиперидинового кольца и метильных групп экрана. Наиболее весомое подтверждение структуры VIII было получено из масс-спектров VIIIa и VIIIб. В них присутствовали пики молекулярных ионов с m/e 213 и m/e 218 соответственно, и не было ионов M⁺ — 16 и M⁺ — 17, характерных для масс-спектров N-оксидов третичных ароматических и алифатических аминов^(6, 7).

Как отмечалось выше, трибромид III реагирует с ацетоном иначе. При взаимодействии III с большим избытком ацетона при температурах от 20 до 56° с количественным выходом образуется 2,2,6,6-тетраметил-1-оксиперидинийбромид (VIIa) и бромацетон. Строение гидробромида VIIa подтверждено данными элементарного анализа, и.к. спектрами и превращением в тетраметил-1-оксиперидин при действии основания (поташ) (8). Для и.к. спектра VIIa также характерна система составных полос в области 2400—2800 см⁻¹ и полосы валентных и деформационных колебаний N—H- и O—H-связей. При замещении водорода на дейтерий частоты этих полос уменьшаются в ~1,3 раза, что делает возможным их однозначное отнесение.

Вероятно, восстановление трибромида (III) также протекает через присоединение ацетона по $\overset{+}{N}=O$ -связи. Но, поскольку среди продуктов реакции не удалось обнаружить даже следов 1-ацетонокси-пиперидинийтрибромида и соли тетраметилпиперидина, присоединение происходит по атому азота оксоазониевой группы в III. Образующаяся соль N-окиси третичного амина типа VI лабильна и в результате нуклеофильной атаки анионом Br₃⁻ распадается на гидросиламин, бромацетон и бром.

Экспериментальная часть

И.к. спектры были сняты на спектрометре UR-20, у.-ф. спектры — на приборе СФД-2, спектры я.м.р. в CDCl₃ регистрировались на радиоспектрометре СВОНЛ (сдвиги измерены в миллионных долях от ТМС), масс-спектры — на приборе RMU-6 при ионизирующем напряжении 70 эв. Газовые хроматограммы получены на хроматографе «Цвет-64» (газ-носитель гелий, колонка 15% твина-21 на носителе ТНД — ТС — М).

Взаимодействие 2,2,6,6-тетраметил-1-оксиперидинийхлорида (I) и перхлората с ацетоном. К 0,02 мол 1-оксиперидиниевой соли при 20° добавили 0,6 мол ацетона. После обесцвечивания смеси избыток ацетона отогнали под уменьшенным давлением. Осталось 0,02 мол продукта присоединения.

2,2,6,6-тетраметил-1-ацетонокси-пиперидинийхлорид (IVa). Получен из I и ацетона. Бесцветные призмы (из смеси хлороформ — гексан); начинают разлагаться выше 80°, при 125° разлагаются с плавлением, расплав закристаллизовывается в бесцветные призмы, которые разлагаются при 220°. У.-ф. спектр, λ_{max} мμ (ε) (в CH₃CN): 272—276(20) (*n* → *π*^{*}); в (CHCl₃) 274(20) (*n* → *π*^{*}). Спектр я.м.р., δ (м.д) от ТМС: 1,55 (2CH₃); 1,75 (2CH₃); 2,20 (O=C—CH₃); 2,40 (мультиплет, 3CH₂); 5,58 (O—CH₂—C); 13,5 ($\overset{+}{N}-H \dots O=$). И.к. спектр (в KBr), см⁻¹: 1490 δ (N—H), 1748 ν (C=O), 24750 ош ν (N—H) + ν_z; (0,5 мол/л в CH₂Cl₂): 1495 δ (N—H); 1750 ν (C=O), 2265 ош ν (N—H) + ν_x.

Найдено %: С 61,85; Н 10,46; N 5,67
C₁₂H₂₃ClNO₂. Вычислено %: С 61,63; Н 10,35; N 5,61

Эквивалентный вес (титрование щелочью) 251. Мол. вес вычислен 249,8.

2,2,6,6-тетраметил-1-ацетонокси-пиперидинийперхлорат (Va). Получен из перхлората II и ацетона. Бесцветные призмы (из смеси хлороформ — гексан); начинают разлагаться при 100°, выше 160° плавятся с разложением. И.к. спектр (в KBr), см⁻¹: 633 δ_o (ClO₄), 1145 ν_o (ClO₄), 1490 δ (N—H), 1750 ν (C=O), 2470 ош ν (N—H) + ν_x.

Найдено %: С 45,75; Н 7,69; N 4,57
C₁₂H₂₁ClNO₆. Вычислено %: С 45,93; Н 7,73; N 4,46

2,2,6,6-тетраметил-1-ацетонокси-Н₃⁺-пиперидиний-1-Н⁻-хлорид (IVб). Получен из хлорида I и ацетона-Н₃⁺. Выход 98%.

Бесцветные призмы, плавятся с разложением выше 120° , расплав закристаллизовывается в бесцветные кристаллы с т. разл. 210° . И.-к. спектр (в CH_2Cl_2), cm^{-1} : 1006 и 1043 δ_s (CH_3^2), 1110 δ_{as} (CH_3^2), 1152 δ (NH^2), 1748 ν ($\text{C}=\text{O}$), 1785 ош ν (NH^2) + ν_x , 2040, 2090, 2115 и 2225 ν (CH^2). Спектр я.м.р., δ (м.д.) от ТМС: 1,55 (2CH_3); 1,75 (2CH_3), 2,40 (мультиплет, 3CH_2).

2,2,6,6-тетраметил-1-ацетоноксипиперидин (VIIIa). К раствору 2,50 г (10 ммол) IVa в 10 мл воды добавили 2,8 г поташа. Отделившееся основание VIIIa проэкстрагировали эфиром, эфирные вытяжки высушили над сульфатом натрия, растворитель испарили, а остаток перегнали в воронковую колбочку при $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре бани 50° . Выход VIIIa 2,04 г (96%). Бесцветная жидкость с характерным запахом; n_D^{20} 1,4635; d_4^{20} 0,9576. Спектр я.м.р., δ (м.д.) от ТМС: 1,15 (4CH_3), 1,45 (3CH_2); 2,17 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$); 4,40 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$). И.-к. спектр (жидкая пленка), cm^{-1} : 1740 ν ($\text{C}=\text{O}$).

Найдено %: С 67,28; Н 10,82; N 6,36
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 67,60; Н 10,88; N 6,55

МР найдено 61,4, вычислено 62,1 m/e 213 (M^+), вычислено 213,3.

2,2,6,6-тетраметил-1-ацетонокси- H_5^2 -пиперидин (VIIIб). Получен с 98% выходом из IVб при взаимодействии IVб с поташом по приведенной выше методике. Бесцветная жидкость с характерным запахом. Спектр я.м.р., δ (м.д.) от ТМС: 1,15 (4CH_3); 1,45 (3CH_2). И.-к. спектр (жидкая пленка), cm^{-1} : 1026 δ_s (CH_3^2), 1120 и 1140 δ_{as} (CH_3^2) и δ (CH_2^2), 1736 ν ($\text{C}=\text{O}$), 2092, 2150, 2224 и 2263 ν (CH^2), m/e 218 (M^+).

Взаимодействие 2,2,6,6-тетраметилпиперидиний-трибромид (III) с ацетоном. Раствор 0,01 мол. трибромида III в 73,5 мл (1 мол.) ацетона кипятили до обесцвечивания, после чего непрореагировавший ацетон и летучие продукты реакции отогнали. Осталось 0,01 мол. гидробромида (VII). Из дистиллята перегонкой получили 2,4 г (17,5 ммол.) бромацетона с т. кип. $62^{\circ}/50$ мм, газовая хроматограмма которого содержит только один пик с временем удерживания 7,35 мин. при 140° .

2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиперидинийбромид (VIIa). Получен из III и ацетона. Бесцветные иглы (из смеси хлороформ — гептан), возгоняются 140° в виде призм, которые при $200-225^{\circ}$ разлагаются, не плавясь. И.-к. спектр (в KBr), cm^{-1} : 1337 δ (OH), 1500 δ (NH), 2650 ош. ν (NH) + ν_x , 2866 и 2945 ν (NH), 3130, 3230 и 3300 пл. ν (OH).

2,2,6,6-тетраметил-1-окси- H^2 -пиперидиний-1- H^2 -бромид (VIIб). Получен из III и ацетона- H_5^2 . Бесцветные иглы (из смеси хлороформ — гептан), возгоняются $>140^{\circ}$ в виде призм, которые при $200-225^{\circ}$ разлагаются, не плавясь. И.-к. спектр (в KBr), cm^{-1} : 965 δ (OH^2), 1150 δ (NH^2) 2050 ош ν (NH^2) + ν_x , 2195 и 2234 ν (NH^2) 2365 и 2442 ν (OH^2).

Авторы выражают благодарность Н. М. Сергееву (МГУ) за снятие спектров я.м.р.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Голубев, Р. И. Жданов, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 184. ² Р. И. Жданов, В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 186. ³ В. А. Голубев, Р. И. Жданов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 12. ⁴ В. А. Голубев, Р. И. Жданов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 9. ⁵ Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы в химии, Л., 1960. ⁶ Т. Н. Вруссе, J. R. Maxwell, Chem. Commun., № 11, 206 (1965). ⁷ К. Mura-yama, S. Morimura, T. Yoshioka, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (6), 1642 (1969). ⁸ В. А. Голубев, Диссертация, ИХФ АН СССР, 1966.