

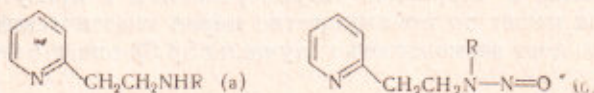
УДК 541.490+547.415+678.675

ХИМИЯ

И. Е. ИЛЬЧЕВ, Е. Г. РУХАДЗЕ,
член-корреспондент АН СССР | А. П. ТЕРЕНТЬЕВ |

ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИЕ НИТРОЗАМИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

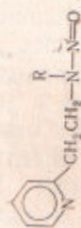
Алкиламиноэтилпиридины (а) являются бидентатными хелатообразующими лигандами и с галогенидами Cu и Zn дают комплексные соединения состава металл — лиганд 1 : 1 (1). Замена атома водорода алифатической аминогруппы нитрозогруппой с переходом к соединениям типа (б) в принципе не должна менять дентатность лиганда, так как диалкилни-



трозаминны также дают аддукты с галогенидами меди и цинка, причем координация в этом случае осуществляется через кислородный атом нитрозаминной группы (2). В случае соединений типа (б), необходимо, однако, учитывать малую вероятность образования восьмизвенного хелатного цикла, что, тем не менее, не исключает возможности координации нитрозаминной группы по межмолекулярному типу с образованием димеров или линейных полимеров.

Для изучения комплексообразующей способности мы синтезировали по методике, известной для родственных соединений (3), ряд нитрозаминов типа (б) (табл. 1) и выделили на их основе комплексные соединения с галогенидами Cu и Zn (табл. 2). Все нитрозаминны получают со значительными выходами (табл. 1), несколько уменьшающимися с увеличением объема алкильного заместителя. Они представляют собой устойчивые светло-желтые вязкие жидкости, не изменяющиеся при хранении. Первая же перегонка в вакууме дает хроматографически чистые нитрозаминны, причем хроматографическая подвижность значительно увеличивается по сравнению с соответствующими исходными аминами. Отсутствие в и.к. спектрах соединений полосы N — H-валентных колебаний доказывает их строение. Спектры поглощения нитрозаминов в метаноле (рис. 1, а) существенно не отличаются от спектров диалкилни-трозаминов (4), имея полосу $\pi - \pi^*$ -переходов в области 235 м μ и $n - \pi^*$ -переходов в области 350 м μ . В спектрах п.м.р. обнаружены сигналы протонов пиридинового кольца, имеющие обычные химические сдвиги и расщепления (5). Резонансные сигналы протонов метиленовых групп, как правило, представляют собой сложные, трудно интерпретируемые мультиплеты. Однако по сигналам метильных групп, как и для ранее описанных несимметричных диалкилни-трозаминов (6), удалось наблюдать существенную зависимость соотношения син-анти-изомеров от объема заместителя; при этом интересно отметить, что наличие пиридинового кольца, связанного с β -углеродным атомом этильной группы, существенно не меняет соотношения изомеров по сравнению с незамещенной этильной группой.

Таблица 1

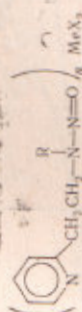


Свойства соединений

Соединение	R	Выход, %	R _f *	Т. кип., °С (мм.рт.ст.)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
I	-CH ₃	86-90	0,75 (0,29)	129,5-130(2)	57,92	7,04	—	C ₉ H ₁₁ N ₂ O	58,17	6,67	—
II	-C ₂ H ₅	90	0,78 (0,34)	141,5-142(2-3)	—	—	23,40	C ₉ H ₁₃ N ₂ O	—	—	23,47
III	-C(CH ₃) ₃	77	0,85 (0,53)	156-156,5(5)	63,72	8,29	—	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O	63,7	8,21	20,28
IV	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	79,2	0,84 (0,55)	180-192(2-3)	70,68	6,64	—	C ₁₂ H ₁₉ N ₂ O	70,62	6,67	—

* Тонкий незакрепленный слой Al₂O₃ второй степени активности по Бромману; бензол — хлороформ — метанол 5:5:1; в скобках приведены значения R_f соответствующих вторичных аминов в тех же условиях хроматографирования. Проявление хроматографирования.

Таблица 2



Свойства соединений

Соединение	R	n	Me	X	Выход, %	Внешний вид	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
							C	H	N		C	H	N
V	-CH ₃	2	Cu	Cl	81,2	Фиолетовые иголки	41,28	4,90	—	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ CuCl ₂	41,3	4,83	18,08
VI	-CH ₃	2	Cu	Br	92,6	Темно-зеленые кристаллы	35,71	4,07	—	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ CuBr ₂	34,68	3,97	15,16
VII	-CH ₃	1	Zn	Cl	75,1	Желтоватый порошок	—	—	—	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ ZnCl ₂	—	—	13,94
VIII	-C ₂ H ₅	1	Zn	Cl	78,2	То же	—	—	—	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ ZnCl ₂	—	—	13,40
IX	-C(CH ₃) ₃	2	Cu	Cl	77,2	Фиолетовые пластинки	48,68	6,06	—	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ CuCl ₂	48,19	6,19	15,30
X	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	2	Cu	Cl	95,3	Фиолетовые кристаллы	—	—	—	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ CuCl ₂	—	—	13,02
XI	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	2	Cu	Br	84	Темно-зеленые кристаллы	49,06	4,88	—	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ CuBr ₂	49,1	4,63	11,43
XII	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	2	Zn	Cl	84	Светло-желтые кристаллы	55,84	5,25	—	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ ZnCl ₂	55,65	5,25	12,96

Сопряжение неподеленной пары электронов аминного азота с двойной связью нитрозогруппы приводит к перераспределению электронной плотности (7), аналогичному тому, которое имеет место в изоцианатах, изотиоцианатах и кетенах:

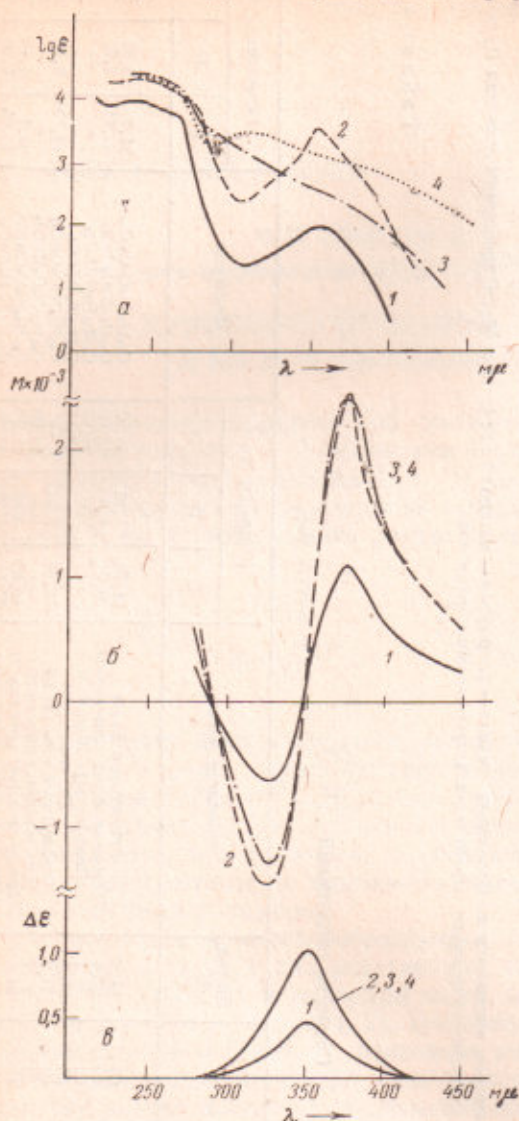
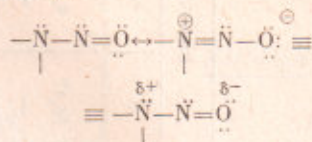


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (а), дисперсия оптического вращения (б) и циркулярный дихроизм (в). 1 — соединение IV, 2 — X, 3 — XI, 4 — XII

сравнению с некоординированным лигандом, позволяет предположить, что во всех соединениях, за исключением VIII и VIII, координация осуществляется только через пиридиновое кольцо. Действительно, в спектре п.м.р. единственного растворимого в хлороформе цинкового соединения XII наблюдаются два дублета метильной группы того же соотношения интенсивностей сигналов, что и в исходном лиганде. При координации же нитрозаминной группы должен наблюдаться единственный дублет R-анти-изомера. Участие нитрозаминной группы в координации не исключается в случае соединений VII и VIII, где R представляет собой малообъемистые заместители. Однако эти предположения требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Действительно, сравнение нитрозамина IV с известными оптически активными α-фенилэтилизотиоцианатом (8), α-фенилэтилизотиоцианатом (9) α-бензилэтилизотиоцианатом (10), показывает, что во всех этих случаях происходит сдвиг кривой дисперсии оптического вращения в положительную сторону, вплоть до перевода ее в положительную область по сравнению с исходными аминами. На основании электронного спектра поглощения соединения IV можно было ожидать появления эффекта Коттона в области π — π*-перехода, который и был обнаружен (рис. 1, б), будучи центрирован при 355 мμ, как это следует из данных циркулярного дихроизма (рис. 1, в). Вторым эффектом Коттона должен находиться в области π — π*-переходов, но его не удалось наблюдать из-за сильного поглощения образца.

Комплексные соединения в большинстве случаев имеют состав металл — лиганд 1 : 2 (табл. 2). Тот факт, что для соединений X и XI ход кривых д.о.в. не изменяется по

Экспериментальная часть

Все медные комплексы получены сливанием метанольных растворов лиганда и соли металла; перекристаллизованы из метанола. Соединение XII получено аналогично из изопропилового спирта. Соединения VII и VIII получены упариванием досуха раствора реагентов в изопропиловом спирте с последующим часовым кипячением порошков в бензоле.

Электронные спектры поглощения снимали в метанольном растворе на приборе Cary-14 (210—750 мμ) и СФ-4а (видимая область). Дисперсию оптического вращения изучали в метанольных растворах на приборе ORD-UV-5 (JASCO). Спектры и.м.р. изучали на приборе РС-60.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Krämer, M. Maaser et al., *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **354**, 242 (1967); А. П. Терентьев, И. Е. Ильичев, Е. Г. Рухадзе, *ЖОХ*, **40**, 1607 (1970).
² A. Schmidpeter, *Ber.*, **96**, 3275 (1963). ³ А. Н. Кост, Е. В. Виноградова, В. Козлер, *ЖОХ*, **33**, 3602 (1963). ⁴ W. S. Laune, H. H. Jaffe, H. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 435, 1816 (1963). ⁵ Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, **2**, М., 1969, стр. 122. ⁶ С. Е. Лоопеу, W. D. Phillips, E. L. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6136 (1957); G. J. Karabatsos, R. A. Taller, *ibid.*, **86**, 4373 (1964); H. W. Brown, D. P. Hollis, J. Molek. Spectry, **13**, 305 (1964); P. K. Harris, R. A. Spragg, *ibid.*, **23**, 158 (1967). ⁷ J. W. Linnett, R. M. Rosenberg, *Tetrahedron*, **20**, 53 (1964). ⁸ А. П. Терентьев, Р. А. Грачева, В. Т. Безручко, *ДАН*, **172**, 622 (1967). ⁹ А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Дунина, *ДАН*, **187**, 1328 (1969). ¹⁰ В. М. Потанов, В. М. Демьянович и др., *ДАН*, **182**, 607 (1968).