

Органическая химия

УДК 547.824

СИНТЕЗЫ 1-АЛЛИЛ-2-ПИРИДОНА

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова

Осуществлены синтезы 1-аллил-2-пиридона аллилизированием 2-пиридона, гидролизом бромида 1-аллил-2-аминопиридиния и иодида 1-аллил-2-бромпиридиния, одnoreакторными синтезами из 2-аминопиридина и из иодида 1-аллипиридиния.

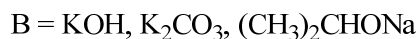
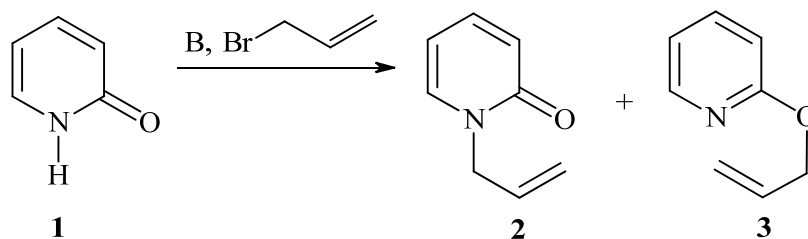
Ключевые слова: 2-пиридон, 2-аминопиридин, 1-аллил-2-пиридон, одnoreакторный синтез, межфазный катализ, аллилизирование, масс-спектры.

Введение

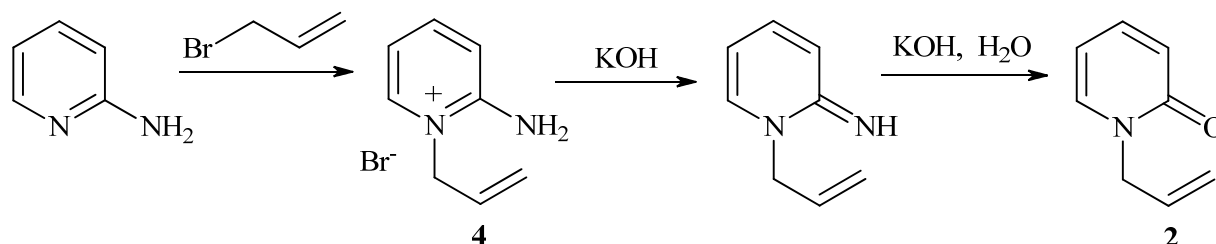
Ранее [1] было показано, что натриевая соль 2-пиридона, полученная из 2-пиридона (**1**), реагирует с хлористым аллилом в этаноле с образованием 1-аллил-2-пиридона (**2**) с выходом 64 %. В более поздней работе [2] показано, что 2-пиридон реагирует с аллилгалогенидами в присутствии фторида цезия в диметилформамиде (ДМФА) с образованием смеси соединения **2** и 2-аллилоксипиридина (**3**). Основным продуктом является соединение **2**, для которого наиболее высокий выход (85 %) наблюдается в случае аллилхлорида. Соотношение 1-аллил-2-пиридона к 2-аллилоксипиридину составляет для аллилхлорида 91:9, для аллилбромаида 89:11 и для аллилиоидида 87:13.

Обсуждение результатов

В настоящей работе нами разработаны различные методы получения соединения **2**. Найдено, что 2-пиридон реагирует с бромистым аллилом в системе спирт – вода – КОН, ДМФА- K_2CO_3 или в присутствии изопропилата натрия в изопропиловом спирте с образованием соединения **2**. Методом хроматомасс-спектрометрии в реакционной смеси нами помимо соединения **2** обнаружен 2-аллилоксипиридин.

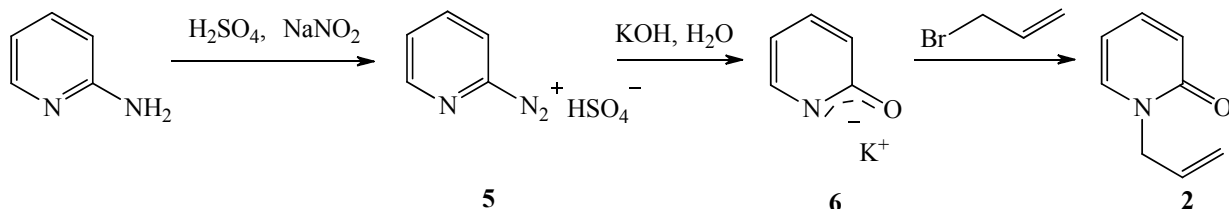


Соединение **2** получено нами щелочным гидролизом бромида 1-аллил-2-аминопиридиния (**4**), который в свою очередь получен реакцией 2-аминопиридина с аллилбромидом в ацетоне по методу [3]:

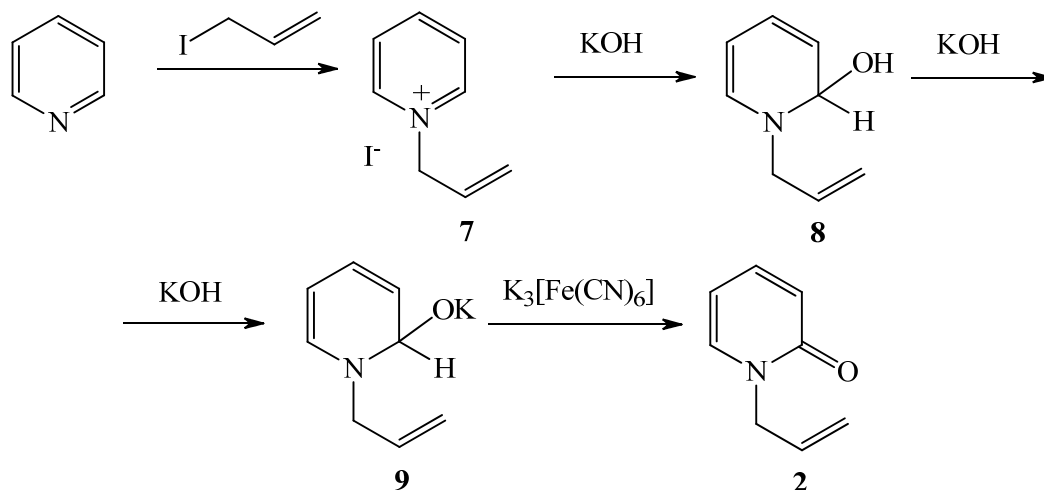


Органическая химия

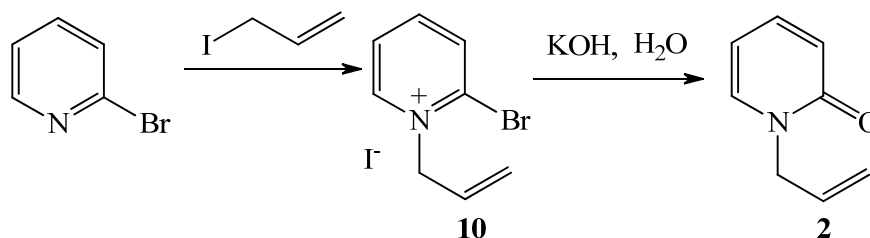
Из 2-аминопиридина соединение **2** получено нами также одnoreакторным синтезом. Сущность данного способа заключается в том, что по методу Чичибабина – Розанцева [4] через соль диазония (**5**) была получена калиевая соль 2-оксипиридина (**6**), которая без выделения подвергалась реакции с аллилбромидом в присутствии межфазного катализатора тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ):



Другой метод заключается во взаимодействии иодида 1-аллилпиридиния (**7**) с KOH с образованием псевдооснования (**8**) и калиевой соли псевдооснования (**9**) и последующим окислением гексацианоферратом калия (III) до 1-аллил-2-пиридона. Ранее [5] аналогичное окисление осуществлено для галогенида 1-метилпиридиния, протекающее с образованием 1-метил-2-пиридона. По литературным данным [6] окислению подвергается анион псевдооснования.

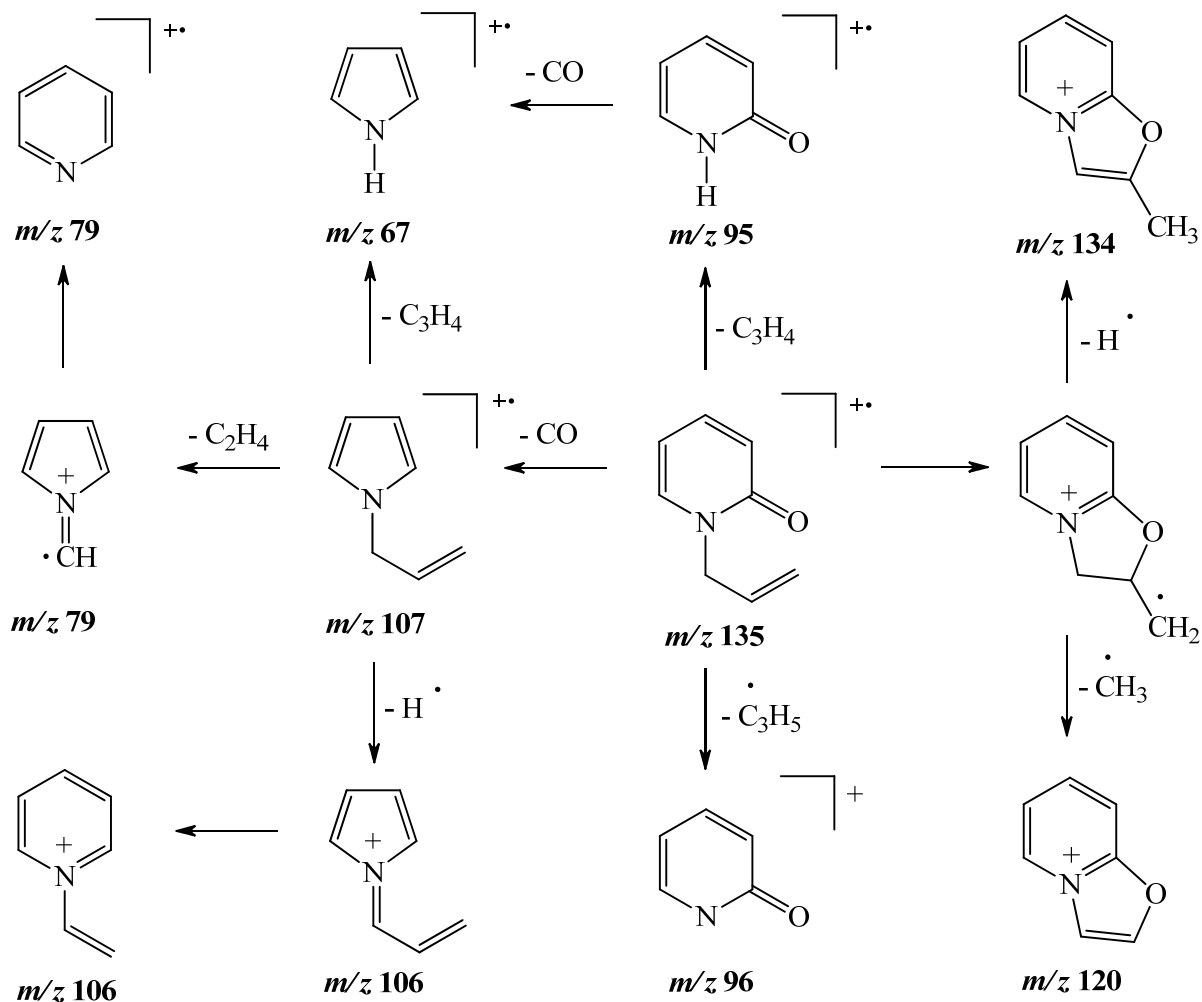


Следующий метод основан на щелочном гидролизе иодида 1-аллил-2-бромпиридиния (**10**), который получен реакцией 2-бромпиридина с аллилиодидом. Сравнительно легкое замещение атома брома обусловлено влиянием пиридиниевого атома азота, обладающего электроакцепторными свойствами.



Методом масс-спектрометрии [7] нами исследован 1-аллил-2-пиридон. В масс-спектре его (рис. 1) имеется пик молекулярного иона, интенсивность которого меньше, чем пик $[M-H]^+$ и пик $[M-CH_3]^+$. По-видимому, это обусловлено тем, что при элиминировании H и CH_3 радикалов образуются оксазоло[3,2-*a*]пиридиниевые системы (m/z 134 и m/z 120), которые обладают ароматичностью. При фрагментации молекулярного иона $[M]^{++}$ также происходит элиминирование CO

с образованием катион-радикала N-аллилпиррола (m/z 107), элиминирование аллена с образованием катион-радикала 2-пиридона (m/z 95). В свою очередь катион-радикал N-аллилпиррола распадается с образованием катион-радикалов пиридина (m/z 79) и пиррола (m/z 67). Основные процессы фрагментации 1-аллил-2-пиридона приведены на схеме:



Масс-спектры изомеров **2** и **3** (рис. 2) очень близки, но есть и различия. Так, пик молекулярного иона в соединении **2** составляет 31 %, а в соединении **3** – 69 % от максимального пика, а пик с m/z 79 в соединении **2** составляет 31 %, а в соединении **3** – 82 %.

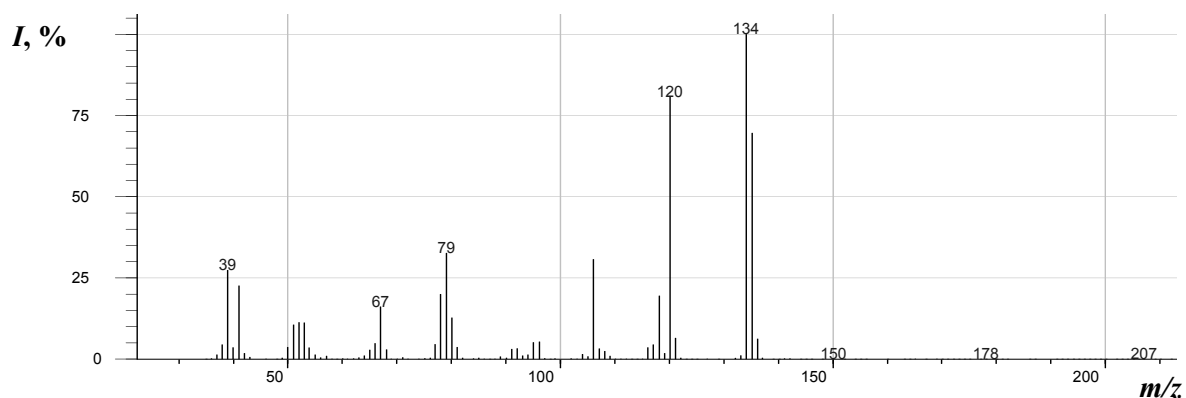


Рис. 1. Масс-спектр 1-аллил-2-пиридона

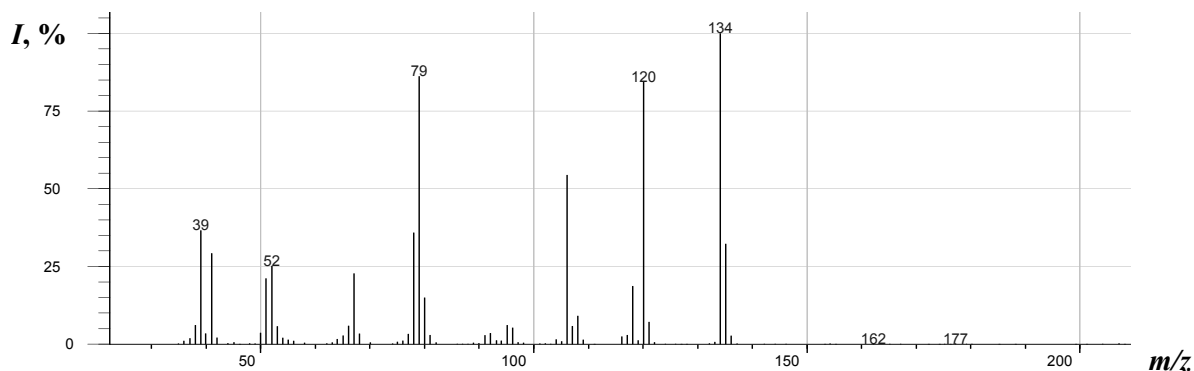


Рис. 2. Масс-спектр 2-аллилоксипиридина

Следует отметить, что время удерживания на хроматограмме 1-аллил-2-пиридона (5,28 мин) больше, чем 2-аллилоксипиридина (4,56 мин). Такое отнесение сделано путем сравнения с индивидуальным 1-аллил-2-пиридоном, который был выделен вакуумной перегонкой. По литературным данным [8] О-аллильные производные 2-хинолонов также имеют меньшее время удерживания, чем N-аллильные производные.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H записан на спектрометре Tesla (80 МГц), внутренний стандарт ТМС, растворитель ДМСО-*d*₆. Масс-спектры электронного удара сняты на хроматомасс-спектрометре ГХ/МС-ЭВМ фирмы Hewlett Packard, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор MSD-5972 при энергии ионизации 70 эВ, а также на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu при энергии ионизации 70 эВ.

1-Аллил-2-пиридон

Метод А. В круглодонную колбу помещают 9,51 г (0,1 моль) 2-пиридона в 50 мл 2-пропанола, раствор 8,55 г (0,15 моль) КОН в 5 мл воды, 12,98 г (0,15 моль) бромистого аллила и кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. После охлаждения отфильтровывают КВг, отгоняют 2-пропанол, остаток подвергают вакуумной перегонке. Выход 10,75 г (79 %). Т. кип. 124°C (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4,51 (дт, J=5,50; 1,50; NCH₂); 5,10 (м, =CH₂); 5,90 (м, CH=); 6,20 (тд, J=6,60; 1,10; H-5); 6,40 (д, J=9,10; H-3); 7,40 (м, H-4); 7,60 (дд, J=6,80; 1,10; H-6).

Метод Б. Смесь 2,07 г (15 ммоль) K₂CO₃, 7 мл ДМФА и 0,95 г (10 ммоль) 2-пиридона нагревают на водяной бане в течение 15 мин. Затем добавляют раствор 1,3 мл (15 ммоль) бромистого аллила в 2 мл ДМФА и нагревают на водяной бане в течение 2 ч. После охлаждения фильтруют, фильтрат испаряют, остаток обрабатывают CH₂Cl₂ и отфильтровывают. После испарения CH₂Cl₂ остается вещество в виде масла. Выход 1,24 г (92 %).

Метод В. В колбу помещают 2,62 г (0,01 моль) гидроиодида 1-аллил-2-иминопиридина в 10 мл воды. Добавляют 3 мл 20 %-ного раствора NaOH и нагревают с обратным холодильником в течение 13 ч (до исчезновения 1-аллил-2-иминопиридина, контроль ТСХ). Экстрагируют диэтиловым эфиром. Выход 1,02 г (76 %).

Метод Г. К раствору 0,94 г (0,01 моль) 2-аминопиридина в 5 мл воды прибавляют 1 мл (0,18 моль) концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до 0–5 °С. Затем при перемешивании приливают раствор 0,725 г (0,18 моль) NaNO₂ в 5 мл воды в течение 20 мин. К полученному раствору при комнатной температуре добавляют раствор 1,6 г (0,04 моль) NaOH в 5 мл воды, 0,1 г тетрабутиламмоний бромид и раствор 0,91 мл (0,01 моль) бромистого аллила в 10 мл CH₂Cl₂ и перемешивают в течение 30 мин. Отделяют органический слой, сушат хлористым кальцием, фильтруют, отгоняют CH₂Cl₂. Выход 0,78 г (51 %).

Метод Д. В колбу помещают раствор 25 г (0,1 моль) иодида 1-аллилпиридина в 70 мл воды и при 0°C добавляют раствор 16,8 г (0,3 моль) КОН в 30 мл воды, а затем раствор 65,8 г (0,2 моль) K₃[Fe(CN)₆] в 150 мл воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч. Через сутки проводят экстракцию хлороформом (160 мл), сушат хлористым кальцием. Хлороформ отгоняют, а остаток подвергают вакуумной перегонке. Выход 13,50 г (40 %).

Метод Е. В колбе растворяют 0,48 г (0,0015 моль) иодида 1-аллил-2-бромпиридиния в 20 мл воды. Добавляют 5 мл 20 %-ного раствора NaOH и перемешивают в течение 1 ч. К раствору добавляют 20 мл диэтилового эфира, перемешивают и через 1 ч отделяют эфирный слой, который сушат CaCl₂. Эфир отгоняют. Выход 84 %.

Заключение

1-Аллил-2-пиридон получен аллилизацией 2-пиридона аллилбромидом в системе спирт – вода – КОН, ДМФА – K₂CO₃ или в присутствии изопропилата натрия в изопропиловом спирте, щелочным гидролизом бромида 1-аллил-2-аминопиридиния и иодида 1-аллил-2-бромпиридиния, одnoreакторными синтезами из 2-аминопиридина и иодида 1-аллипиридиния.

Литература

1. N-Аллилпиридон-2 и 2-аллоксипиридин и продукты их гидрирования / Б.И. Михантьев, Е.И. Федоров, А.И. Кучерова, В.И. Потапова // Журнал общей химии. – 1959. – Т. 29. – С. 1874-1875.
2. Sato, T. CsF in Organic Synthesis. Tuning of N- or O-Alkylation of 2-Pyridone / T. Sato, K. Yoshimatsu, J. Otera // SYNLETT. – 1995. – P. 845-846.
3. Ким, Д.Г. Взаимодействие гидрогалогенидов 1-аллил-2-имино-1,2-дигидропиридина с галогенами / Д.Г. Ким, С.Е. Успенская // Известия вузов. Химия и хим. технол. – 1993. – Вып. 9. – С. 121-123.
4. Чичибабин, А.Е. Натриевая соль α-пиридона / А.Е. Чичибабин, М.Д. Розанцев // Журнал русского физико-химического общества. – 1915. – Т. 47. – С. 1571-1572.
5. Mohrle, H. Oxidation von 1-methyl- und 1,3-dimethylpyridinimsalzen / H. Mohrle, H. Weber // Tetrahedron. – 1970. – Vol. 26. – P. 2953-2958.
6. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский. – М.: Химия, 1985. – 255 с.
7. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 496 с.
8. Вершинина, Е.А. Синтез и исследование свойств производных 2-хинолона / Е.А. Вершинина, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31 (207). – С. 10-17.

Поступила в редакцию 3 мая 2012 г.

THE SYNTHESIS OF 1-ALLYL-2-PYRIDONE

1-Allyl-2-pyridone has been synthesized by allylation of 2-pyridone, by hydrolysis of 1-allyl-2-aminopyridinium bromide and 1-allyl-2-bromopyridinium iodide, and by one-pot synthesis from 2-aminopyridine and 1-allylpyridinium iodide.

Keywords: 2-pyridone, 2-aminopyridine, 1-allyl-2-pyridone, one-pot synthesis, phase transfer catalysis, allylation, mass spectrum.

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

Berdnikova Elena Vladimirovna – fifth-year Student, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Бердникова Елена Владимировна – студентка 5 курса, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: berdnik_lena@mail.ru