

СИНТЕЗЫ 1-ВИНИЛ-2-ПИРИДОНА

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова

Осуществлены синтезы 1-винил-2-пиридон винилированием 2-пиридон ацетиленом, реакцией 2-пиридон с 1,2-дигалогенэтаном, окислением бромида 1-(2-бромэтил)пиридиния.

Ключевые слова: 2-пиридон, 1-винил-2-пиридон, 2-винилоксипиридин, бромид 1-(2-бромэтил)пиридиния, 1-(2-гидроксиэтил)-2-пиридон, амбидентный анион, оксазоло[3,2-а]пиридиниевая система, винилирование, масс-спектр.

Введение

Впервые [1] 1-винил-2-пиридон (**1**) получен взаимодействием 2-пиридон (2-оксипиридин) с ацетиленом под давлением в присутствии щелочи. В присутствии эквимольного количества ацетата кадмия выход 1-винил-2-пиридон составил меньше 10 %, а основным продуктом являлся 2-винилоксипиридин (**2**) [2]. В работе [3] соединение **1** получено взаимодействием 2-аминопиридина с ацетиленом под давлением, а в работе [4] – реакцией 2-триметилсилилоксипиридина с винилацетатом в присутствии ацетата ртути.

Целью настоящей работы является синтез 1-винил-2-пиридон винилированием 2-пиридон ацетиленом под действием различных катализаторов, реакцией 2-пиридон с 1,2-дигалогенэтаном и окислением бромида 1-(2-бромэтил)пиридиния.

Обсуждение результатов

В настоящей работе нами изучено взаимодействие 2-пиридон с ацетиленом под давлением в присутствии различных катализаторов при 170–180 °С в диоксане (схема 1). В присутствии оксидов, гидроксидов, хлоридов кадмия, ацетатов, оксидов, гидроксидов, хлоридов ртути, цинка и меди всегда образуется смесь N- и O-изомеров и общий выход не превышает 50 %, из которого выход соединения **1** составляет не более 20 %. Смесь N- и O-изомеров удается разделить вакуумной перегонкой, так как их температуры кипения сильно различаются (120 °С/9 мм рт. ст. и 54 °С/9 мм рт. ст.).

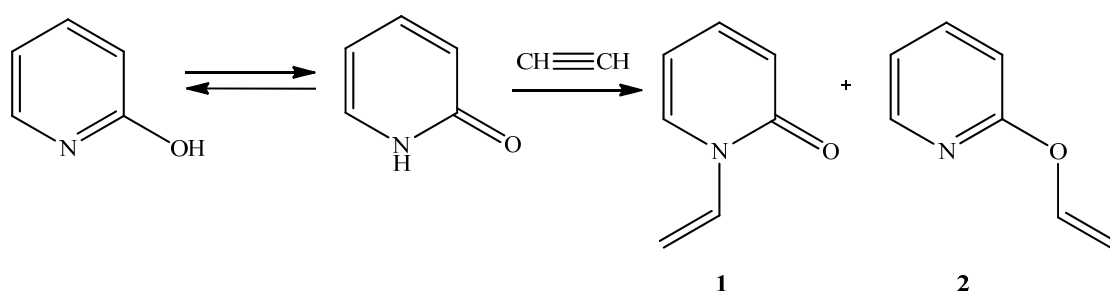


Схема 1. Винилирование 2-пиридон ацетиленом

В присутствии гидроксида калия с высоким выходом (90 %) образуется практически только 1-винил-2-пиридон.

Различное поведение 2-пиридон в реакции винилирования ацетиленом под действием щелочи или других катализаторов можно объяснить с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [5, 6]. 2-Пиридон под действием щелочи образует амбидентный анион и катион щелочного металла (жесткая кислота) будет предпочтительно координироваться с атомом кислорода (жесткое основание). В результате этого происходит экранирование атома кислорода, что затрудняет реакцию с его участием. В случае соединений кадмия, ртути, цинка и меди, которые являются мягкими кислотами, координация происходит как по атому азота, так по атому кислорода, поэтому реакция протекает по двум реакционным центрам.

Нами установлено, что при 170–180 °С в диоксане не происходит изомеризации 2-винил-оксипиридина в 1-винил-2-пиридон под действием КОН и ацетилен и изомеризации 1-винил-2-пиридона в 2-винилоксипиридин под действием ацетата кадмия и ацетилен.

1-Винил-2-пиридон получен нами взаимодействием 2-пиридона с 1,2-дибромэтаном или с 1,2-дихлорэтаном в системе изопропилат натрия-изопропиловый спирт при кипячении и в системе ДМФА–K₂CO₃ (схема 2), но выходы составляют меньше 10 %. По-видимому, вначале происходит алкилирование с образованием 1-(2-галогенэтил)-2-пиридона (3), а затем дегидрогалогенирование.

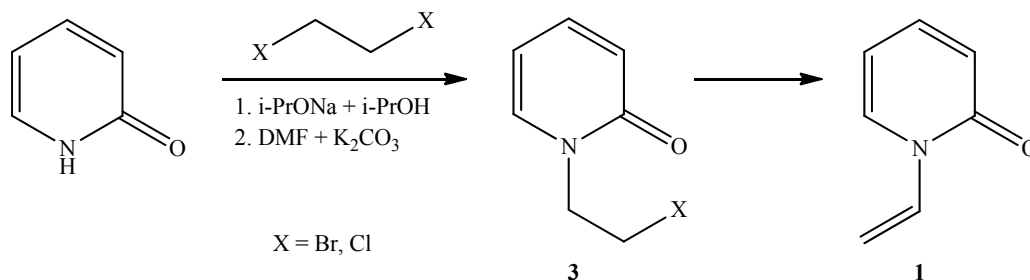


Схема 2. Синтез из 2-пиридона и 1,2-дигалогенэтана

Нами 1-винил-2-пиридон с низким выходом (5 %) получен последовательным действием на бромид 1-(2-бромэтил)пиридиния изопропилатом натрия, гидроксидом калия и гексацианоферратом (III) калия (схема 3). Вначале, по-видимому, образуется бромид 1-винилпиридиния (4), затем калиевая соль псевдооснования (5), которая окисляется до 1-винил-2-пиридона. Ранее [7], аналогичный способ осуществлен для иодида 1-аллилпиридиния, протекающий с образованием 1-аллил-2-пиридона с выходом 40 %.

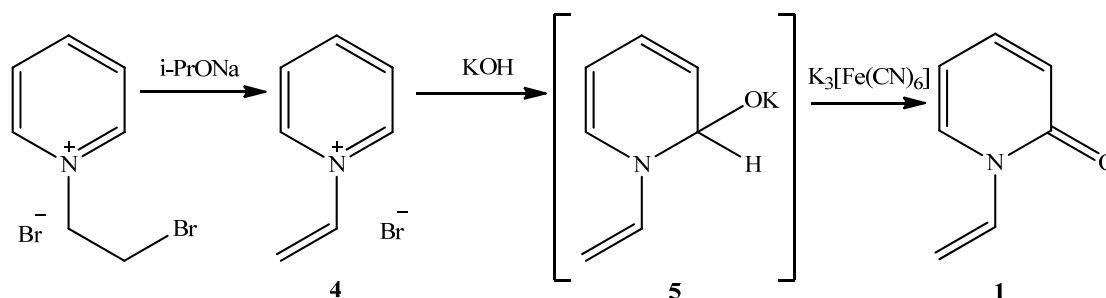
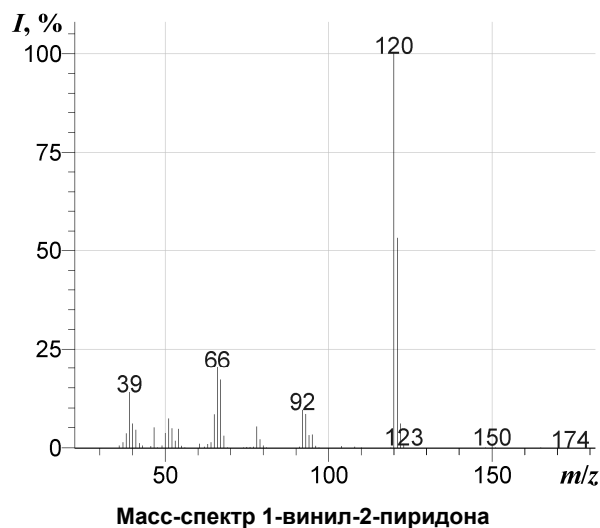
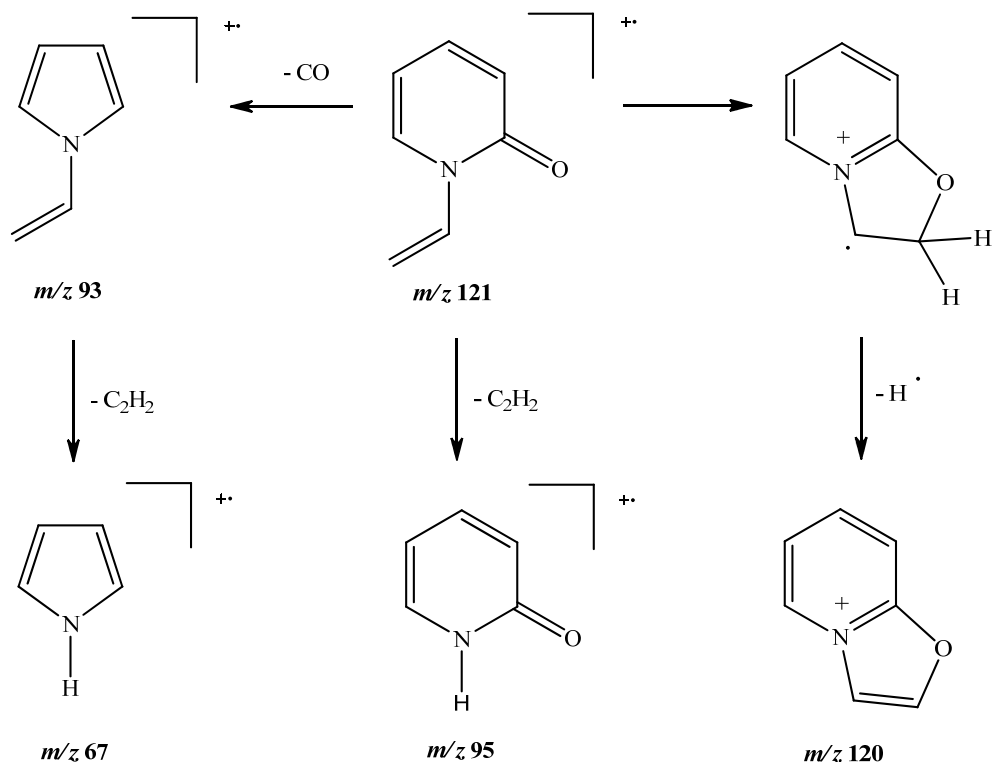


Схема 3. Синтез из бромида 1-(2-бромэтил)пиридиния

Методом масс-спектрометрии [8] нами исследован 1-винил-2-пиридон. В масс-спектре его (см. рисунок) имеется пик молекулярного иона, интенсивность которого меньше, чем интенсивность максимального пика [M–H]⁺. По-видимому, это обусловлено тем, что при элиминировании атома водорода образуется оксазо[3,2-а]пиридиновая система (*m/z* 120), которая обладает ароматичностью. При фрагментации молекулярного иона [M]⁺⁺, также происходит элиминирование CO с образованием катион-радикала N-винилпиррола (*m/z* 93). В свою очередь, катион-радикал N-винилпиррола распадается с образованием катион-радикала пиррола (*m/z* 67). Основные процессы фрагментации 1-винил-2-пиридона приведены на схеме:





Экспериментальная часть

1-Винил-2-пиридон

Способ 1

В автоклав, емкостью 1 л загружают 19 г (0,2 моль) 2-пиридона, 90 мл диоксана и 0,1 моль катализатора и подают ацетилен под давлением 15 атм, нагревают при 170–180 °С в течение 1 ч. После охлаждения отгоняют диоксан, остаток перегоняют в вакууме.

Способ 2

Смесь 0,285 г (0,003 моль) 2-пиридона, раствор 0,173 г (0,0075 моль) натрия в 5 мл изопропилового спирта и 0,388 мл (0,0045 моль) 1,2-дибромэтана или 0,511 мл (0,006 моль) 1,2-дихлорэтана кипятят в течение 4 ч. Через 12 ч фильтруют, испаряют, остаток экстрагируют дихлорметаном. После испарения CH_2Cl_2 остаток экстрагируют эфиром. Выход соединения **1** – 9 %.

Способ 3

Смесь 0,285 г (0,003 моль) 2-пиридона, 0,388 мл (0,0045 моль) 1,2-дибромэтана, 0,621 г (0,0045 моль) K_2CO_3 , 10 мл ДМФА нагревают на водяной бане в течение 4 ч. После охлаждения фильтруют, фильтрат испаряют, остаток обрабатывают CH_2Cl_2 и отфильтровывают. После испарения CH_2Cl_2 остаток экстрагируют эфиром. Выход соединения **1** – 8 %.

Способ 4

В плоскодонную колбу помещают 0,213 г (0,0008 моль) бромида 1-(2-бромэтил)пиридиния, раствор 0,0184 г (0,0008 моль) натрия в 5 мл изопропилового спирта и перемешивают на магнитной мешалке в течение 1 ч. Затем, при охлаждении льдом добавляют 0,134 г (0,024 моль) КОН в 3 мл воды и 0,526 г (0,0016 моль) гексацианоферрата (III) калия, в 5 мл воды, перемешивают в течение 3 ч и оставляют стоять. Через 24 ч проводят экстракцию эфиром, эфир испаряют, получают соединение **1**. Выход 5 %.

Заключение

1-Винил-2-пиридон получен реакцией 2-пиридона с ацетиленом под давлением в присутствии катализаторов в диоксане, взаимодействием 2-пиридона с 1,2-дибромэтаном или 1,2-дихлорэтаном в системе ДМФА– K_2CO_3 или в присутствии изопропилата натрия в изопропиловом спирте, а также последовательным действием на бромид 1-(2-бромэтил)пиридиния изопропилата натрия, гидроксида калия и гексацианоферрата (III) калия на бромид 1-(2-бромэтил)пиридиния.

Литература

1. Федоров, В.И. Винилирование 2-оксипиридина и его некоторых хлор- и бромпроизводных / В.И. Федоров, Б.И. Михантьев, Г.И. Хорошавина // Химия гетероцикл. соединений. – Рига, 1967. – Сб. 1. – С. 215–219.
2. Скворцова, Г.Г. Синтез 2-винилоксипиридина / Г.Г. Скворцова, С.М. Тырина // Химия гетероцикл. соединений. – 1968. – № 6. – С. 1132–1133.
3. Андриянков, М.А. 1-Винил-2-пиридон из 2-аминопиридина / М.А. Андриянков, Г.Г. Скворцова // Журнал органической химии. – 1984. – Т. 20. – Вып. 9. – С. 2030–2031.
4. Kaye, H. N-vinilation of heteroaromatic O-trimethylsilyl lactims / H. Kaye, S-H. Chang // Tetrahedron. – 1970. – Vol. 26. – P. 1369–1376.
5. Гомпер, Р. Связь между строением и реакционной способностью амбифункциональных нуклеофильных соединений / Р. Гомпер // Успехи химии. – 1967. – Т. 36, № 5. – С. 803–823.
6. Шевелев, С.А. Двойственная реакционная способность амбидентных анионов / С.А. Шевелев // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, № 10. – С. 1773–1800.
7. Ким, Д.Г. Синтезы 1-аллил-2-пиридона / Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 9. – № 24 (283). – С. 13–17.
8. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 496 с.

Поступила в редакцию 09 октября 2012 г.

THE SYNTHESIS OF 1-VINYL-2-PYRIDONE

1-Vinyl-2-pyridone was synthesized by the vinylation of 2-pyridone, by the reaction of 2-pyridone with 1,2-dihalogenethane, by the oxidation of 1-(2-bromoethyl)pyridine-1-ium bromide.

Keywords: 2-pyridone, 1-vinyl-2-pyridone, 2-vinyloxy-pyridine, 1-(2-bromoethyl)pyridine-1-ium bromide, 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyridone, ambident anion, oxazolo[3,2-a]pyridine-1-ium, vinylation, mass spectrum.

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

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой 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 – Postgraduate Student, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Бердникова Елена Владимировна – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: berdnik_lena@mail.ru