

# 4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物的合成 及其重排反应的研究

周成栋      徐贤恭

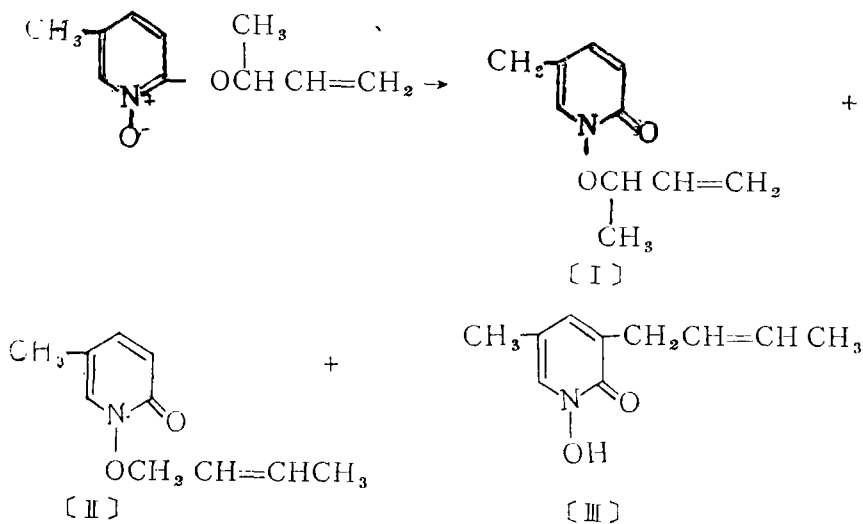
(湘潭大学化学系)    (中山大学化学系)

## 摘 要

在烯丙醇中用4-氯吡啶-1-氧化物与烯丙醇钠于温和的条件下作用,以很好的收率合成出4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物,并在真空中研究了它的热重排。我们发现:除生成正常的克莱森重排产物3-烯丙基-4-羟基吡啶-1-氧化物外,另一重排产物是N-烯丙基-4-吡啶酮。

## 前 言

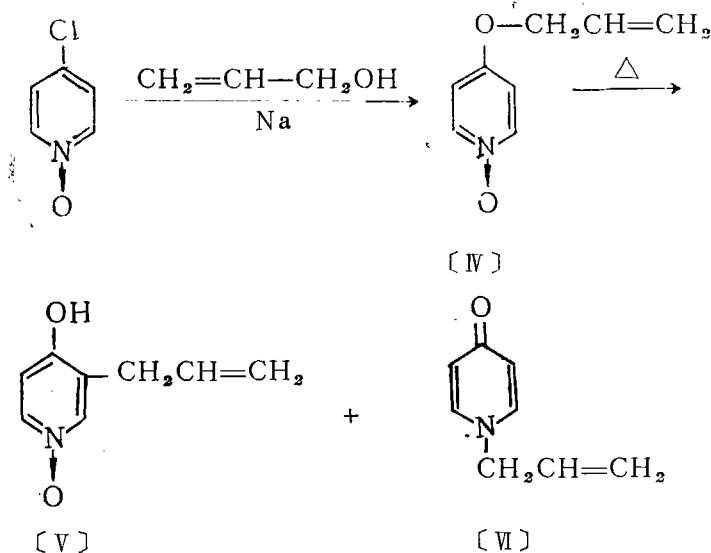
自1912年发现克莱森重排以来,许多研究者对它进行了大量实验研究工作。但是,对于吡啶-1-氧化物体系,直到1964年才有F.J.Dinan等研究了2-烯丙氧基吡啶-1-氧化物的热重排<sup>[1]</sup>,可是并未得到正常的克莱森重排产物,而是以几乎定量的收率得到N-烯丙氧基-2-吡啶酮。1968年J.E.Litster等重新研究了 this 体系的热重排<sup>[2]</sup>,结果如下:



作者指出, 在较高的温度下以生成邻位克莱森重排产物Ⅲ为主。

到现在为止, 尚未见到 4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物克莱森重排反应研究成功的报导。虽然1966年 B.S.Thyagarajan 等报导说已合成出 4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物<sup>[3]</sup>, 但对该化合物的性状未加描述, 对它进行克莱森重排反应的研究并未成功。

我们合成了4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物, 测定了它的若干性质, 并研究了它的热重排反应。发现热重排的产物是3-烯丙基-4-羟基吡啶-1-氧化物和 N-烯丙基-4-吡啶酮:



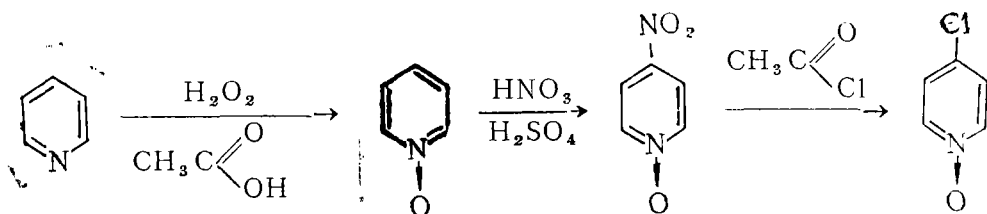
在重排条件下, 未观察到邻位克莱森重排产物发生互变异构。看来, 4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物与2-烯丙氧基吡啶-1-氧化物的热重排是不同的。

化合物Ⅵ曾由 Henri J.M.Dou 等用其它方法制备过<sup>[4]</sup>。

## 实 验 部 分

### 1. 4-氯吡啶-1-氧化物的合成

据文献〔5〕、〔6〕的方法进行:



### 2. 4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物Ⅳ的合成<sup>[1,7]</sup>

在圆底烧瓶中加入 230 毫升烯丙醇, 慢慢加入 5.3 克 (0.23 摩尔) 钠, 待钠完全反应后加入 30 克 (0.23 摩尔) 4-氯吡啶-1-氧化物, 在 58—60°C 水浴上加热一小时, 析出白色氯化钠, 液体呈棕黄色, 吸滤除去固体, 蒸出烯丙醇, 用水溶解残留物, 用氯仿提取, 再以无水碳酸钾干燥, 滤出碳酸钾后蒸出氯仿, 得白色固体。粗产物 26 克 (75%)。

用苯重结晶, 得到针状结晶, 熔点 $102^{\circ}\text{C}$ — $104^{\circ}\text{C}$  (文献[3]中未报导熔点), 易吸水。在真空中有升华现象。易溶于水、乙醇、氯仿, 在苯中有中等溶解度, 不溶于乙醚。

因产物易吸水, 不易直接分析, 所以制备成产物的苦味酸盐。用乙醇重结晶, 熔点 $127.5^{\circ}\text{C}$ — $128.5^{\circ}\text{C}$  (文献[3]为 $126^{\circ}\text{C}$ )。

元素分析:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_9$  (4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物苦味酸盐)

计算值(%): C:44.22, H:3.18, N:14.74;

实验值(%): C:44.24, H:3.32, N:14.53.

红外光谱( $\text{cm}^{-1}$ ) 850 和 1230 (N $\rightarrow$ O强)。

### 3. 4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物的热重排

在烧瓶中加入1.2克(0.008摩尔)提纯过的4-烯丙氧基吡啶-1-氧化物, 在减压蒸馏装置中, 保持真空度2.5mmHg于浴温 $80^{\circ}\text{C}$ — $90^{\circ}\text{C}$ 抽空半小时, 浴温升高到 $145^{\circ}\text{C}$ — $150^{\circ}\text{C}$ 开始反应, 体系由无色变成棕黄色, 两个半小时后反应瓶中出现白色固体, 三小时停止反应。在接收瓶中得到的是粗品N-烯丙基-4-吡啶酮, 而3-烯丙基-4-羟基吡啶-1-氧化物粗产物则留在反应瓶中, 分别进行提纯和鉴定如下。

N-烯丙基-4-吡啶酮 VI:

接收瓶中得到黄色带刺激性臭味油状物0.2克(18.5%)。再减压蒸馏得无色油N-烯丙基-4-吡啶酮。沸点 $64^{\circ}\text{C}/2.5\text{mmHg}$ 。  $n_D^{20} = 1.5206$ 。在室温下放置易变为棕红色, 同时折光率下降。易溶于甲醇、乙醇、氯仿, 不溶于水。

元素分析:  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$

计算值(%): C:71.11, H:6.66, N:10.36;

实验值(%): C:71.09, H:6.81, N:10.15.

红外光谱( $\text{cm}^{-1}$ ): 1600 (C=O强), 2990 (C—H强)。

苦味酸盐的制备:

产物与苦味酸乙醇溶液作用, 得到棕黄色针状结晶苦味酸盐, 用无水乙醇重结晶, 熔点 $108^{\circ}\text{C}$ — $109^{\circ}\text{C}$ 。

元素分析:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$

计算值(%): C:46.16, H:3.29;

实验值(%): C:45.81, H:3.48.

2,4-二硝基苯腈的制备:

产物与2,4-二硝基苯腈作用, 得到黄色针状结晶2,4-二硝基苯腈衍生物。再用乙酸乙酯-乙醇重结晶。熔点 $147^{\circ}\text{C}$ — $148^{\circ}\text{C}$  (分解)。

3-烯丙基-4-羟基吡啶-1-氧化物 V:

反应瓶中残留物冷却后成固体, 用4毫升氯仿洗涤, 滤去氯仿得深棕色固体, 用3毫升水溶解, 滤去不溶物, 水溶液呈黄色, 慢慢蒸发水得黄色粗产物3-烯丙基-4-羟基吡啶-1-氧化物0.2克(16.6%)。用无水乙醇洗涤, 再用乙醇-水重结晶, 得无色针状结晶。熔点 $234^{\circ}\text{C}$ — $236^{\circ}\text{C}$  (分解)。不溶于氯仿、乙酸乙酯、苯、1,4-二氧六环。在甲醇、乙醇中有中等溶解度, 在水中比醇中溶解度大。

溴代物的制备:

产物与含有溴化钾的溴水作用,得到白色固体。吸滤后用1%硫酸洗涤,再用甲醇—水重结晶,得白色针状结晶。熔点 $300^{\circ}\text{C}$ 以上。

元素分析:  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br}_3$

计算值(%): C:24.61, H:2.05, N:3.58;

实验值(%): C:24.63, H:2.09, N:3.42.

红外光谱( $\text{cm}^{-1}$ ):850和1300 (N→O强), 3580 (O—H强)。

于1952年 H. J. den Hertog 等就确定<sup>[8]</sup>, 4-羟基吡啶-1-氧化物与溴反应生成3,5-二溴代物。现在待定的3-烯丙基-4-羟基吡啶-1-氧化物  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$  与溴反应得  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br}_3$ , 即表明环上在 OH 两旁只有一个邻位被溴代, 因此烯丙基在3-位。

### 参 考 文 献

- [1] Dinan, F.J., Tieckelmann, H., *J. Org. Chem.*, **29**, 1650 (1964).  
 [2] Litster, J.E., Tieckelmann, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4361-4366 (1968).  
 [3] Thyagarajan, B.S., Balasubramanian, K.K., Rao, R. B., *Chem. Ber.*, **99**, 368-370 (1966).  
 [4] Dou, H. J. M., Hassanaly, P. et Metzger, J., *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 321 (1977).  
 [5] Ochiai, E., *J. Org. Chem.*, **18**, 548-549 (1953).  
 [6] den Hertog, H.J., Combà, W.P., *Rec. Trav. Chim.*, **70**, 586-587 (1951).  
 [7] Мухантьев, Б. И., Федоров, Е. И., Куперова, А. И., Потапова, В. П., *ЖОХ.*, **29**, 1874 (1959).  
 [8] den Hertog, H. J., Combà, W. P., *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 754 (1952).

## THE SYNTHESIS AND REARRANGEMENT OF 4-ALLYLOXYPYRIDINE-1-OXIDE

Zhou Chengdong

(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan)

Hsu Xiangong

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou)

### ABSTRACT

4-Allyloxypyridine-1-oxide(IV) has been synthesized in good yield by treating 4-chloropyridine-1-oxide with sodium allyloxide in allyl alcohol under mild condition. On heating under vacuum, (IV) is found to be transformed into N-allyl-4-pyridone (V) and 3-allyl-4-hydroxypyridine-1-oxide(VI) by Claisen rearrangement.