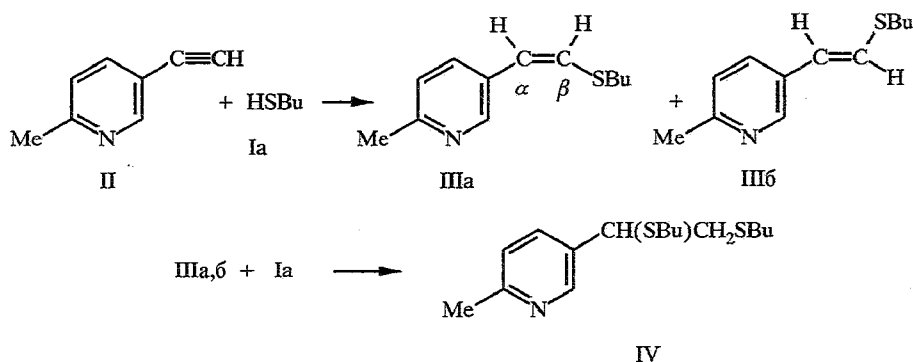


Е. А. Ильясов, Г. Г. Галустьян

ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1-АЛКАНТИОЛОВ К 2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛПИРИДИНУ

Изучено гомолитическое присоединение 1-бутан- и 1-гептантиола к 2-метил-5-этилпиридину. Показано, что варьированием условий реакции можно направить процесс в сторону образования продуктов моно- или диприсоединения.

Присоединение алкантиолов к пиридилацетиленам изучено мало [1]. Представляло интерес исследовать гомолитическое присоединение 1-алкантиолов к связи $C \equiv C$ пиридилацетилена, выяснить его селективность и выявить факторы, влияющие на ход процесса. В качестве источника тиильных радикалов были выбраны 1-бутан- (Ia) и 1-гептантиолы (Iб). Нами детально было изучено в разных условиях взаимодействие тиола Ia с 2-метил-5-этинилпиридином (II) в присутствии пероксидов ди-*tert*-бутила (ПДТБ) или бензоила (ПБ). При этом было показано (см. таблицу), что при 140 °С (4 ч) и 10-кратном избытке тиола процесс не останавливается на стадии моноприсоединения, а протекает глубже по приведенной ниже схеме.

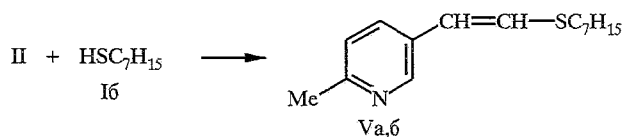


В указанных условиях изомерные 5-(2-бутилтиоэтенил)-2-метилпиридины (IIIa,б) образуются с выходом не более 20%, так как легко реагируют со второй молекулой тиола, что приводит к 5-[1,2-ди(бутилтио)этил]-2-метилпиридину (IV), выход которого достигает 70%. Понижение температуры и уменьшение избытка тиола сдерживают образование аддукта 1 : 2. Так, при 100...110 °С (5 ч) и соотношении Ia : II : ПБ равном 1,5 : 1 : 0,015 с выходом 76% образуются винилпроизводные IIIa,б, а продукта диприсоединения IV в реакционной смеси обнаружено всего 1,5...2%.

Как видно из таблицы, присоединение протекает нестереоспецифично: во всех опытах винилпроизводные образуются в виде смеси *цис*- (IIIa) и *транс*- (IIIб) изомеров, причем всегда с большим или меньшим преобладанием последнего. Стереоселективность повышается со снижением температуры реакции и в отсутствие инициатора. При температуре 30...35 °С выходы продуктов достигают 90%.

Следует отметить, что в присутствии ингибитора радикальных реакций — гидрохинона — процесс присоединения к связи $C \equiv C$ протекает менее активно, что указывает на гомолитический характер реакции.

Взаимодействие 1-гептантиола с 2-метил-5-этинилпиридином (II) в сходных условиях (30...35 °С) происходит аналогично, при этом с выходом 87% образуется смесь (1 : 3) двух непредельных продуктов моноприсоединения — *цис*-, *транс*-изомеров 5-(2-гептилтиоэтенил)-2-метилпиридина (Va,б).



V а *цис*-V, б *транс*-V

В реакционных смесях помимо основных продуктов в незначительных количествах обнаружены продукты рекомбинации тиольных радикалов — дисульфиды VIa,б.



VIa,б

а R = C₄H₉, б C₇H₁₅

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК, масс-спектров и ПМР.

Таким образом, изучение гомолитической реакции 1-алкантиолов Ia,б с пиридилацетиленом II позволило выявить условия, позволяющие получать с высоким выходом продукты присоединения одной или двух молекул тиола по связи C≡C. Выявлено также, что одним из основных факторов, влияющих на стереоселективность процесса присоединения, является температура. Показано, что моноприсоединение тиолов к связи C≡C пиридилацетилена при температуре 30...35 °С приводит к высокому выходу непредельных аддуктов, 1 : 1 (80...90%), с преимущественным образованием *транс*-изомера. В отсутствие инициаторов (ПДТБ и ПБ) высокие выходы этих аддуктов связаны, очевидно, с наличием следовых количеств перекисных соединений, легко образующихся в присутствии кислорода воздуха [2].

Присоединение алкантиолов Ia,б к 2-метил-5-этилпиридину (II)

Алкан-тиол	Инициатор/ингибитор (In)	Мольное соотношение I : II : In	Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход, мол. %	
					моноаддукт III (<i>цис/транс</i>)	диаддукт IV
1-Бутантиол	ПДТБ	10 : 1 : 0,1	140	4	18 (1/2)	69
"	—	10 : 1 : —	140	4	20 (1/1,8)	65
"	ПБ	1,5 : 1 : 0,15	100...110	5	76 (1/1,5)	1,5
"	—	1,5 : 1 : —	100...110	5	72 (1/3)	2,4
"	—	1,5 : 1 : —	30...35	50	90 (1/3)	—
"	Гидрохинон	1,5 : 1 : 0,3	30...35	50	30 (1/1,2)	—
1-Гептантиол	—	1,5 : 1 : —	30...35	50	84 (1/3)	—

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре MX-1310. Спектры ПМР получены на приборе Tesla-567A (100 МГц) в CDCl₃. ГЖХ анализ реакционных смесей проводили на хроматографе Биохром-1 с использованием стеклянной колонки (200×0,3 см) с 5% СКТФТ-50 на инертоне AW (0,100...0,125 мм).

Исходный 2-метил-5-этилнипиридин синтезировали по известной методике из 2-метил-5-винилпиридина [3]. ПДТБ получали по методике работы [4], ПБ — по методике [5].

Присоединение 1-алкантиолов Ia,б к 2-метил-5-этилнипиридину II. (Общая методика). Стеклообразную ампулу объемом ~30 или 15 мл на 1/2...1/3 заполняют 20 ммоль пиридилацетилена II, а также рассчитанными количествами тиола I и инициатора. После запаивания ампулы реакционную смесь выдерживают определенное время при соответствующей температуре (см. таблицу). После охлаждения удаляют избыток тиола I, остаток анализируют методами ГЖХ и ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (ацетон—гексан, 1 : 2), затем перегоняют в вакууме. Фракцию, содержащую смесь *цис*- и *транс*-изомеров продукта III (165...169 °C/6 мм рт. ст.) или V (187...190 °C/2 мм рт. ст.), разделяют на колонке, заполненной силикагелем.

цис-5-(2-Бутилтиозенил)-2-метилпиридин (IIIa). В ИК спектре отсутствует полоса поглощения при 970 см⁻¹ [6]. Масс-спектр, *m/z*: 207 (M⁺). Спектр ПМР: 0,85 (3H, т, CH₃); 1,15...1,75 (4H, м, 2CH₂); 2,45 (3H, с, CH₃ в Нет); 2,72 (2H, т, SCH₂); 6,30 (1H, д, *J* = 10,0 Гц, β-H); 6,73 (1H, д, *J* = 10,0 Гц, α-H); 7,00 (1H, д, 3-H_{Нет}); 7,42 (1H, д, 4-H_{Нет}); 8,35 (1H, с, 6-H_{Нет}). Найдено, %: C 69,2; H 8,1; N 6,3. C₁₂H₁₇NS. Вычислено, %: C 69,5; H 8,2; N 6,7.

транс-5-(2-Бутилтиозенил)-2-метилпиридин (IIIб). ИК спектр 945 см⁻¹ (деформационные колебания C—H для *транс*-дизамещенной двойной связи) [6]. Масс-спектр, *m/z*: 207 (M⁺). Спектр ПМР: 0,88 (3H, т, CH₃); 1,20...1,70 (4H, м, 2CH₂); 2,46 (3H, с, CH₃ в Нет); 2,71 (2H, т, SCH₂); 6,35 (1H, д, *J* = 16,0 Гц, β-H); 6,76 (1H, д, *J* = 16,0 Гц, α-H); 7,05 (1H, д, 3-H_{Нет}); 7,41 (1H, д, 4-H_{Нет}); 8,35 (1H, с, 6-H_{Нет}). Найдено, %: C 69,3; H 8,1; N 6,4. C₁₂H₁₇NS. Вычислено, %: C 69,5; H 8,2; N 6,7.

цис-5-(2-Гептилтиозенил)-2-метилпиридин (IVa). В ИК спектре отсутствует полоса поглощения при 960...970 см⁻¹ [6]. Масс-спектр, *m/z*: 249 (M⁺). Спектр ПМР: 0,80 (3H, т, CH₃); 1,15...1,75 (10H, м, 5CH₂); 2,45 (3H, с, CH₃ в Нет); 2,70 (2H, т, SCH₂); 6,29 (1H, д, *J* = 10,0 Гц, β-H); 6,71 (1H, д, *J* = 10,0 Гц, α-H); 6,99 (1H, д, 3-H_{Нет}); 7,37 (1H, д, 4-H_{Нет}); 8,36 (1H, с, 6-H_{Нет}). Найдено, %: C 72,4; H 8,8; N 5,3. C₁₅H₂₃NS. Вычислено, %: C 72,2; H 9,2; N 5,6.

транс-5-(2-Гептилтиозенил)-2-метилпиридин (IVб). ИК спектр: 947 см⁻¹ [6]. Масс-спектр, *m/z*: 249 (M⁺). Спектр ПМР: 0,83 (3H, т, CH₃); 1,15...1,75 (10H, м, 5CH₂); 2,46 (3H, с, CH₃ в Нет); 2,72 (2H, т, SCH₂); 6,32 (1H, д, *J* = 16,0 Гц, β-H); 6,75 (1H, д, *J* = 16,0 Гц, α-H); 7,05 (1H, д, 3-H_{Нет}); 7,39 (1H, д, 4-H_{Нет}); 8,39 (1H, с, 6-H_{Нет}). Найдено, %: C 72,1; H 9,3; N 5,4. C₁₅H₂₃NS. Вычислено, %: C 72,2; H 9,2; N 5,6.

Синтез 5-[1,2-ди(бутилтиозенил)]-2-метилпиридина (IV). По приведенной выше методике из 0,9 г (100 ммоль) тиола Ia, 1,17 г (10 ммоль) этилнипиридина II и 0,146 г (1 ммоль) ПДТБ получают 2,33 г фракции с *T*_{кип} 200...212 °C/6 мм рт. ст., содержащей, по данным ГЖХ, 88% продукта IV. Повторной перегонкой в вакууме из этой фракции выделяют продукт IV с *T*_{кип} 205...207 °C/6 мм рт. ст. Масс-спектр, *m/z*: 297 (M⁺). Спектр ПМР: 0,85 (6H, т, 2CH₃); 1,12...1,75 (8H, м, 4CH₂); 2,45 (3H, с, CH₃ в Нет); 2,72...2,95 (6H, м, 3SCH₂); 2,98...3,10 (1H, м, SCH); 7,07 (1H, д, 3-H_{Нет}); 7,40 (1H, д, 4-H_{Нет}); 8,39 (1H, с, 6-H_{Нет}). Найдено, %: C 64,3; H 8,9; N 4,8. C₁₆H₂₇NS₂. Вычислено, %: C 64,6; H 9,1; N 4,7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токмурзин К. Х., Жангутов Н. Р., Дандыбаев Ж. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1986. — № 2. — С. 84.
2. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. // Начала органической химии. — М.: Химия, 1969. — Кн. 1. — С. 209.
3. Кост А. Н., Терентьев П. Б., Мошенцева Л. В. // Методы получения химических реактивов и препаратов. — 1964. — Вып. 11. — С. 73.
4. Milas N. A., Surgenor D. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1946. — Vol. 68. — P. 205.
5. Гаттерман Л., Виланд Г. // Практические работы по органической химии. Изд. 5-е. — М.: Госхимиздат, 1948. — С. 168.
6. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. — М.: Химия, 1967. — Кн. 1. — С. 196.