

СИНТЕЗ N-ЗАМІЩЕНИХ СОЛЕЙ 1, 2, 3, 5, 6, 7-ГЕКСАГІДРОДИЦИКЛОПЕНТАНО[b,e]ПІРИДИНІЮ

Серед дициклопентанопіридинієвих солей описані N-заміщені солі 2, 3, 5, 6-бістриметилепіридинію без замісників у бічних ароматичних кільцях [1, с. 243], які синтезували двома шляхами:

– конденсацією циклопентанону, ароматичного альдегіду і первинного аміну в молярному співвідношенні 2:1:1 з додаванням чотирьохлористого вуглецю як окисника. При цьому отримували солі з виходом 10–17 %;

– реакцією дикетонів з первинними амінами. Виходи солей 10–15 %.

N-метилпіридинієві солі нами були отримані реакцією конденсації ароматичних альдегідів, циклопентанону, метиламінгідрохлориду та ацетату натрію. Проте і в таких умовах виходи цільових продуктів були невисокими.

Беручи до уваги, що в умовах синтезу дигідропіридинів 1–3 поряд із цими сполуками утворювались в невеликій кількості продукти їх подальшого окиснення – солі піридинію, ми провели спробу синтезувати ці солі одноколбовим методом, шляхом синтезу відповідних дигідропіридинів і подальшого їх окиснення у цільовий продукт. Окиснення здійснювали еквімолярними кількостями пероксиду водню у розведеній соляній кислоті. В результаті піридинієві солі були отримані з виходом 8–15 %. У багатьох випадках реакція супроводжувалась сильним осмоленням.

В подальших дослідах виявилось, що значно кращим методом синтезу солей дициклопентано[b,e]піридинію є двоколбовий варіант, коли нейонні високосиметричні проміжні сполуки – похідні 1,4-дигідропіридину виділяються у кристалічному вигляді (їх вихід при цьому становить 80–90 %) і далі окиснюються у піридинієві солі. Вихід останніх при цьому становить 70–75 %.

На стадії окиснення дигідропіридини 7–9 розчиняли в етанолі та кип'ятили з еквімолярною кількістю концентрованої соляної кислоти і пероксиду водню (контроль здійснювали методом ТШХ). Для повноти виділення продукту реакції, суміш витримували 4–5 діб.

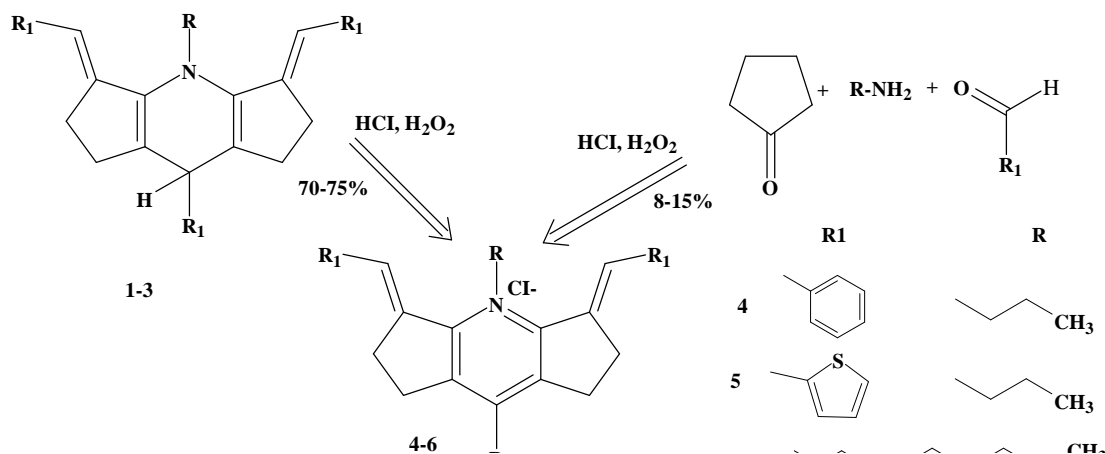


Схема 1.

На відміну від дигідропіридинів які є безбарвними, солі гексагідродигідропіридину забарвлені в яскраво-червоні, темно-пурпурові та оранжеві кольори. Завдяки цьому можливо візуально спостерігати за їх утворенням. Швидкість перетворення дигідропіридинів у відповідні солі залежить від кислотності середовища [2, с. 692]. Так, у присутності оцтової кислоти цей перехід стає помітним через 3–4 години, а в присутності більш сильних кислот (соляної, перхлоратної) майже відразу після їх додавання реакційна суміш набуває насиченого червоного чи оранжевого кольору, проте повний перехід до відповідних солей здійснюється за 1–2 години.

Властивість дициклопентанодигідропіридинів переходити у відповідні кольорові піридинієві солі може бути використана для якісного і, можливо, для кількісного визначення цих сполук.

Список використаних джерел

1. Саверченко А. Н. Реакция 1, 5-дикетонів. Взаимодействие алициклических 1, 5-дикетонів с первичными алифатическими аминами / А. Н. Саверченко, З. Р. Беккерова. – ХГС, 1974. – № 2. – С. 243–246.

Улдрикис Я. Р. Окисление 1, 4-дигидропиридинов. Реакционная способность при окислении хлоранилом / Я. Р. Улдрикис, А. О. Кумерова. – ХГС, 1973. – Т. 5. – С. 691–694.