

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ
КОНДЕНСАЦІЇ ДИЦИКЛОПЕНТАНО[*b,e*]ПІРИДИНОВОГО КІЛЬЦЯ**

Carring out the chromatomass-spectrometry analysis of production reaction three-components condensation it turned out that dicyclopentapyridines diarylidenecyclopentanones buy-products in synthesis a is be andintermediate - their imines. On the basis of results of chromatomass-spectrometry analysis of reactionary mixture the method of synthesis of - hexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridines is improved. Taking into account the results of chromatomass-spectrometry analysis the mechanism of three-component condensation is described.

Літературні дані про синтез дициклопентано[*b,e*]піридинового кільця шляхом конденсації альдегідів та кетонів з аміаком та амінами нечисленні. Вперше така трикомпонентна конденсація була описана Чичибабіним [1-4], проте цільові виходи продуктів були досить низькі (10-15%).. Власне синтез 8-арил-диариліден-1,2,3,5,6,7-дициклопентано[*b,e*]піридинів описали V. Valiah, R. Jearaman [5-7] у 1977 році. Слід зазначити, що у наших дослідах при багаторазових спробах синтезу гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів згідно до [7], методика відтворювалась не завжди, а виходи не перевищували 10-17%. На основі висновків, зроблених після аналізу даних хроматомас-спектрометрії реакційної маси методику синтезу дициклопентано[*b,e*]піридинів було вдосконалено. За модифікованою методикою ми отримали похідні 8-арил-3,5-ді[(*E*)-1-ариліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів з різноманітними замісниками в положеннях - 3, 5, 8 піридинового кільця [8].

Експериментальна частина. Хроматомас-спектрометричний аналіз реакційної суміші при отриманні дициклопентанопіридинів.

Після проведення синтезу сполуки 8-(2-фурил)-3,5-ді[(E)-1-(2-фурил)метиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[*b,e*]піридину за відомою методикою [9] реакційну масу було вилито у воду, водний розчин декантовано, а твердий залишок висушено і перекристалізовано з ацетону. Маточник після перекристалізації було упарено у вакуумі при 40°C і передано на хромато-мас-спектрометричний аналіз. Хроматомас-спектрометричний аналіз проводився на колонці C₈ хроматомас-системи “Waters Integrity System” (США) з використанням елюенту вода-ацетонітрил і наступною мас-детекцією продуктів. Мас-спектри отримані на детекторі TMD (Thermabeam Mass Detector) того ж приладу [9]. Тонкошарова хроматографія (ТШХ) була проведена на пластинках Silufol UV - 254 у системі хлороформ-метанол, 9:1.

Обговорення результатів. Спектри ¹H-ЯМР та ¹³C-ЯМР свідчать, що синтезовані дициклопентанопіридини є симетричними сполуками (*EE*-конфігурація). В розглянутій реакції трикомпонентної конденсації нам лише в окремих випадках вдалося виділити гексагідродициклопентано[*b,e*]піридини, які мали *EZ*-конфігурацію (сполуки 1-2) [10].

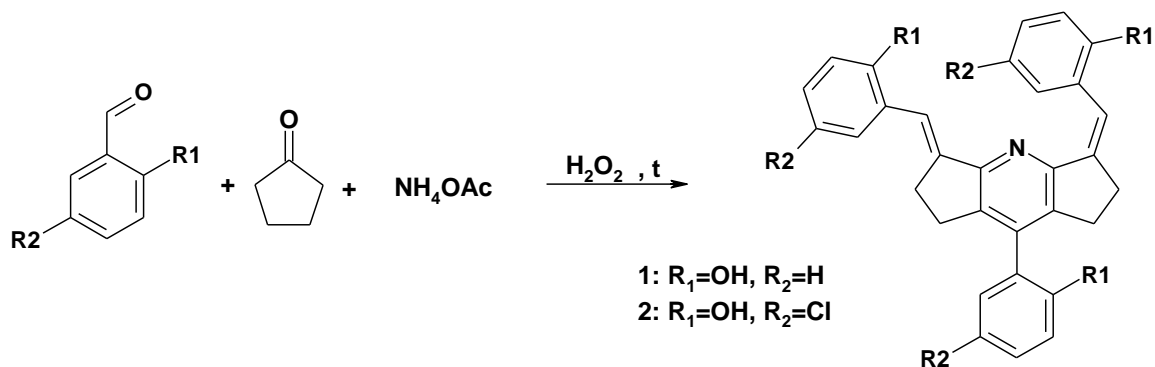


Рис. 1. Синтез гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів *EZ*-конфігурації.

Поряд із 8-арил-3,5-ді[(*E*)-1-ариліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродипіридино[*b,e*]піридинами було виділено і охарактеризовано продукти, які досі не згадувались у даній реакції трикомпонентної конденсації альдегідів, циклопентанону та ацетату амонію (аміаку), а саме – диариліденциклопентанони. Ці сполуки були зареєстровані у реакційній суміші методом ТШХ у всіх випадках, проте виділити їх вдавалося лише в разі зупинки реакції на ранніх стадіях, при короткотривалому нагріванні і подальшому розділенні суміші продуктів методом колонкової хроматографії.

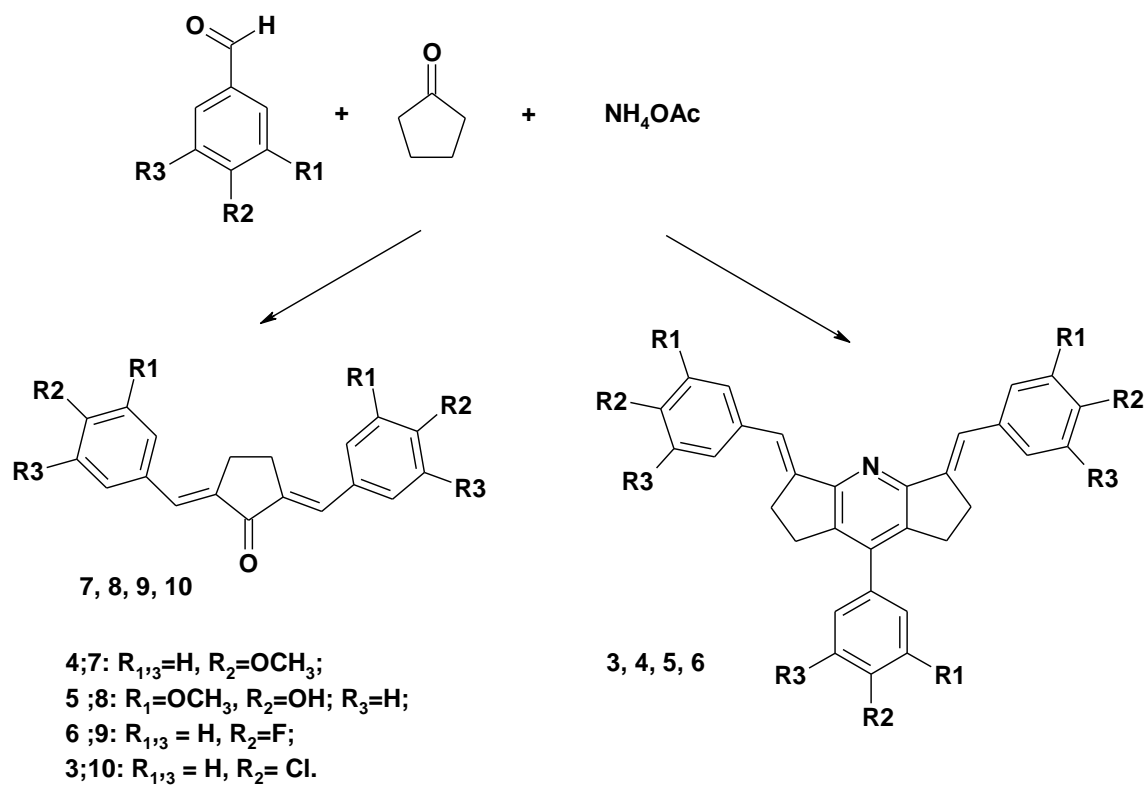


Рис. 2. Побічні продукти у синтезі дициклопентанопіридинів - диариліденциклопентанони.

В умовах трикомпонентної конденсації завжди утворювалась суміш великої кількості продуктів, які реєструвались шляхом ТШХ аналізу. Для в'яснення структурної будови цих продуктів, що могло б допомогти прояснити механізм даної конденсації, був проведений хроматомас-спектрометричний аналіз реакційної суміші. Для хроматомас-спектрометричного аналізу була вибрана

реакційна маса, яку отримали після взаємодії фурфуролу, циклопентанону та ацетату амонію. При хроматографії були отримані піки з часом утримання від 1.9 хв. до 13.1 хв. З них проаналізовано піки з часом утримання 4.2-12.5 хв.

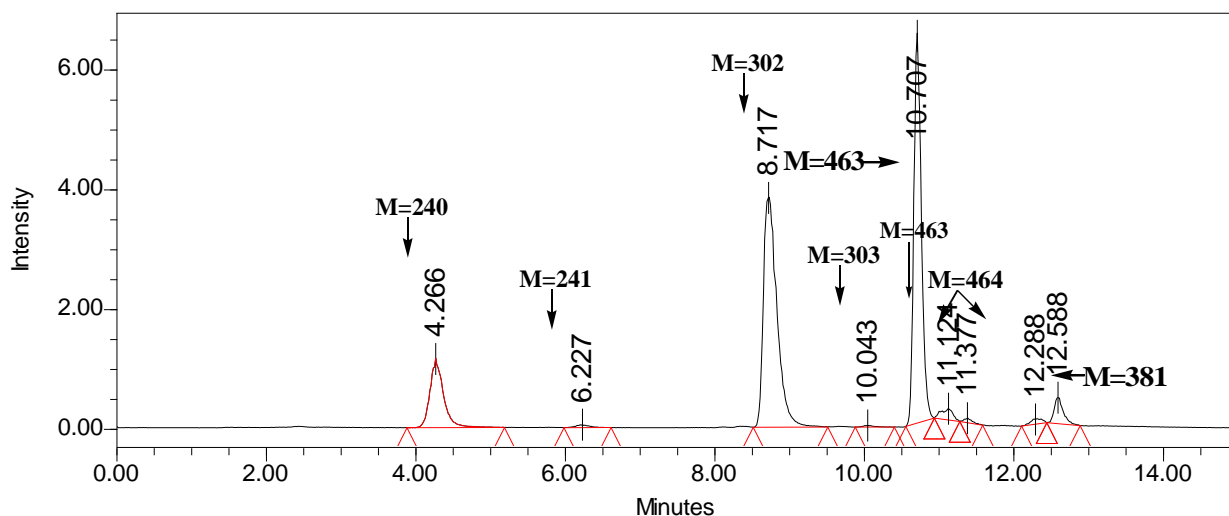


Рис. 3.1. Хроматограма реакційної суміші після взаємодії фурфуролу, циклопентанону та ацетату амонію (отримана з допомогою мас-детекції компонентів). Трикутниками вказані межі відбору проби на мас спектрометричний аналіз.

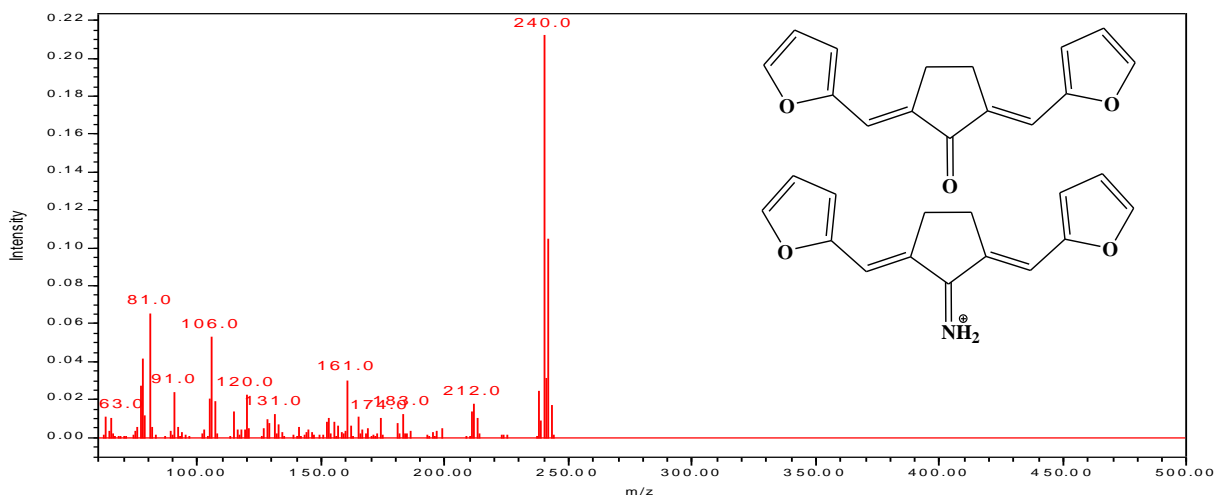


Рис. 3.2. Мас-спектр продукту з часом утримання 4.2 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

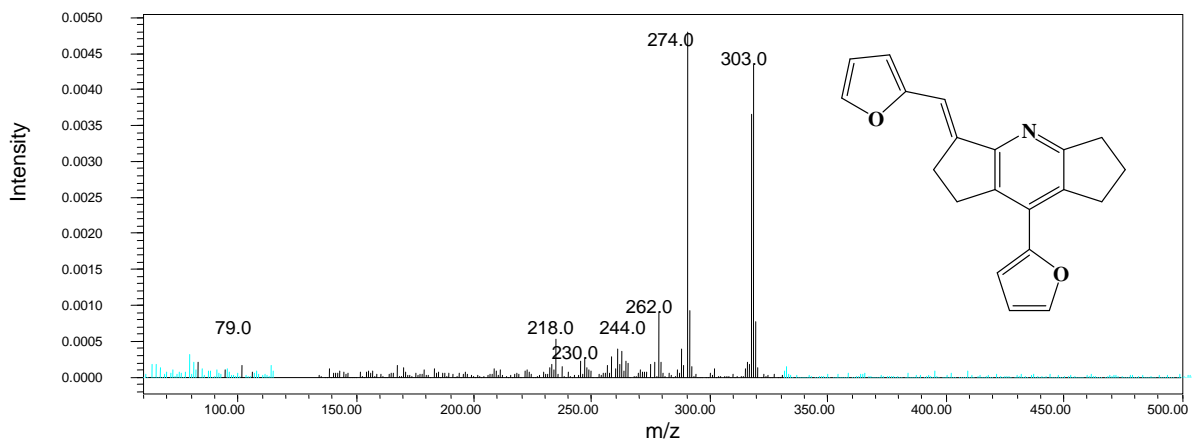


Рис. 3.3. Мас-спектр продукту з часом утримання 10.0 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

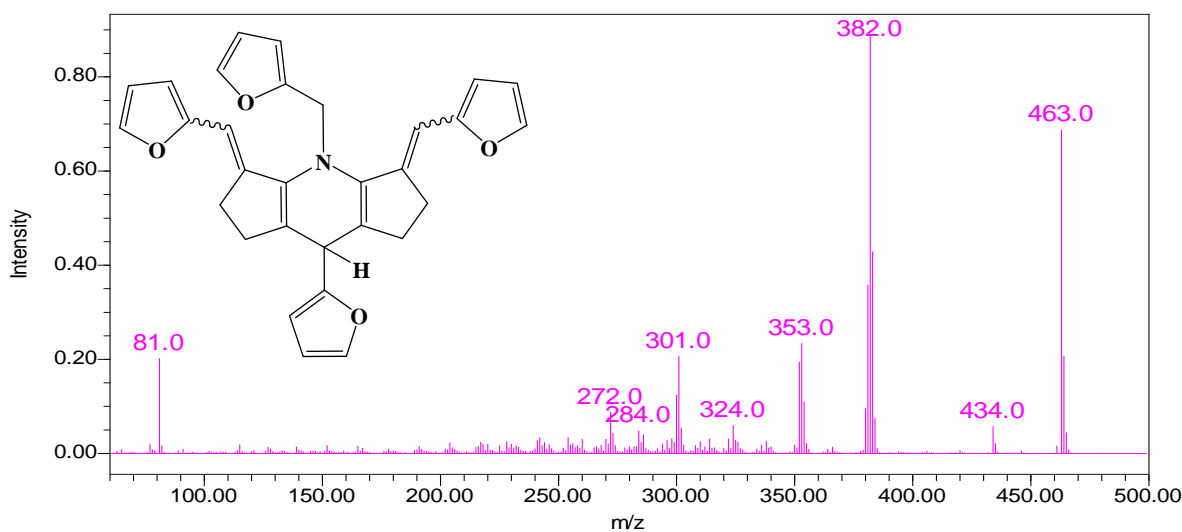


Рис. 3.4. Мас-спектр продукту з часом утримання 10.7 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

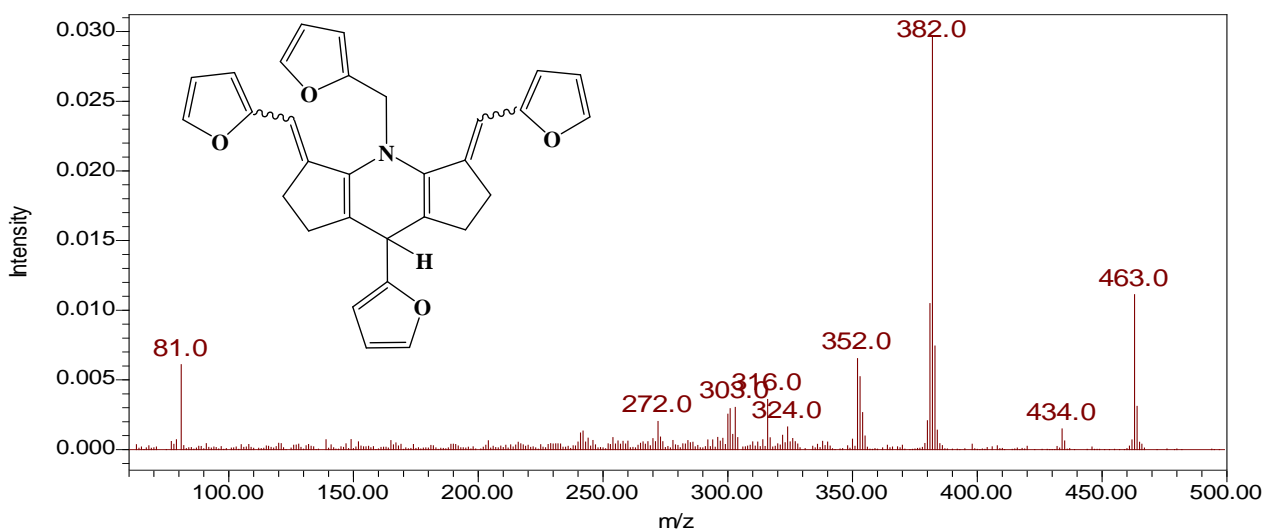


Рис.3.5 . Мас-спектр продукту з часом утримання 11.1 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

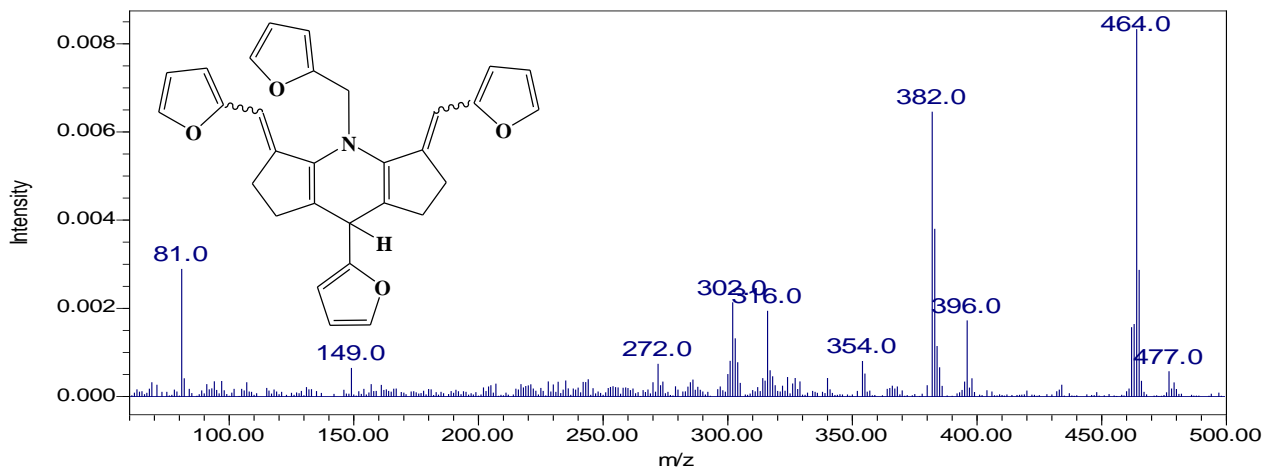


Рис. 3.6. Мас-спектр продукту з часом утримання 11.4 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

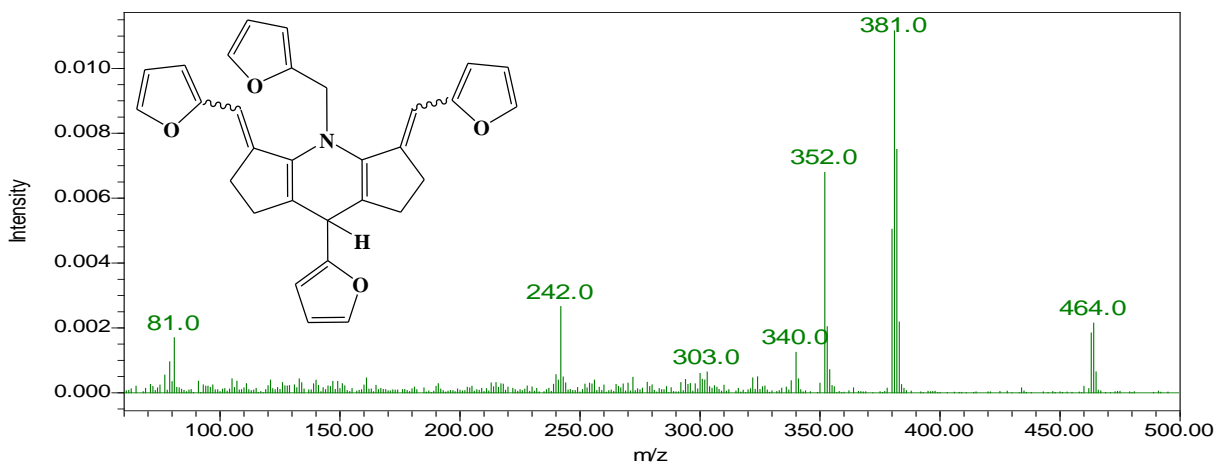


Рис. 3.7. Мас-спектр продукту з часом утримання 12.2 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

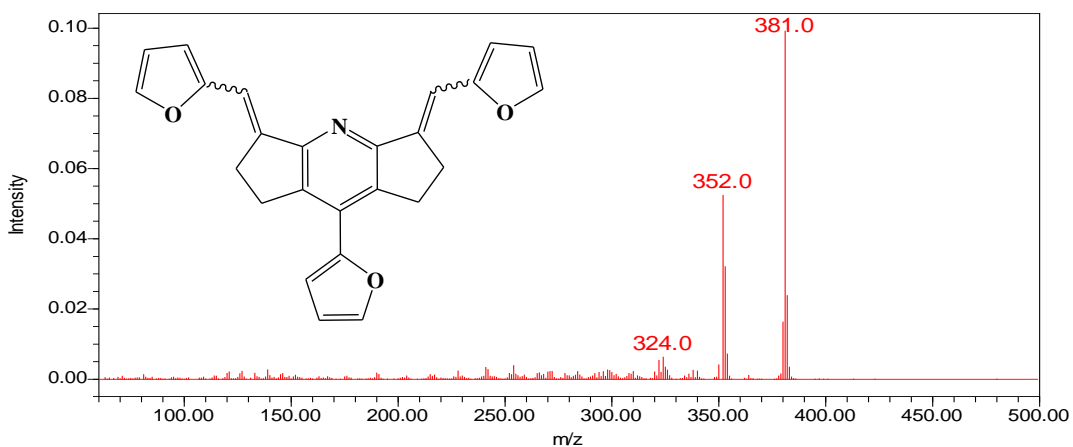


Рис. 3.8. Мас-спектр продукту з часом утримання 12.2 хв. і можливі варіанти його хімічної будови.

З даних мас-спектрів випливає, що зареєстрованими продуктами трикомпонентної конденсації найвірогідніше є:

- диариліденциклопентанон або його азотисті похідні (рис. 3.2.);
- моноарилідендициклопентанопіридини - продукти конденсації диариліденциклопентаноніміну з 1-циклопентенаміном (рис. 3.3.);
- ізомерні N-арилметилдигідропіридини (рис. 3.4– 3.7.);
- ізомерні дициклопентанопіридини (рис. 3.8).

Можливо, що піки (*EZ* та *ZZ*) – ізомерних дициклопентанопіридинів також містяться в реакційній суміші, проте мають менші часи утримання, і внаслідок цього накладаються на піки N-арилметилдигідропіридинових похідних. Існування N-арилметилдигідропіридинових похідних в суміші свідчить про відновлення альдегіду або його іміну в умовах реакції. Відновниками можуть бути проміжні сполуки – дигідропіридини [11].

Проведені нами подальші дослідження у цьому напрямку показали, що диариліденциклопентанони не утворюють дициклопентанопіридинів у присутності моноариліденциклопентанонів та ацетату амонію. Отже, найвірогіднішими проміжними сполуками у синтезі дициклопентано-піридинів є іміни згаданих сполук.

Враховуючи результати хроматомас-спектрометричного аналізу можливо припустити ймовірний механізм трикомпонентної конденсації (рис. 4.).

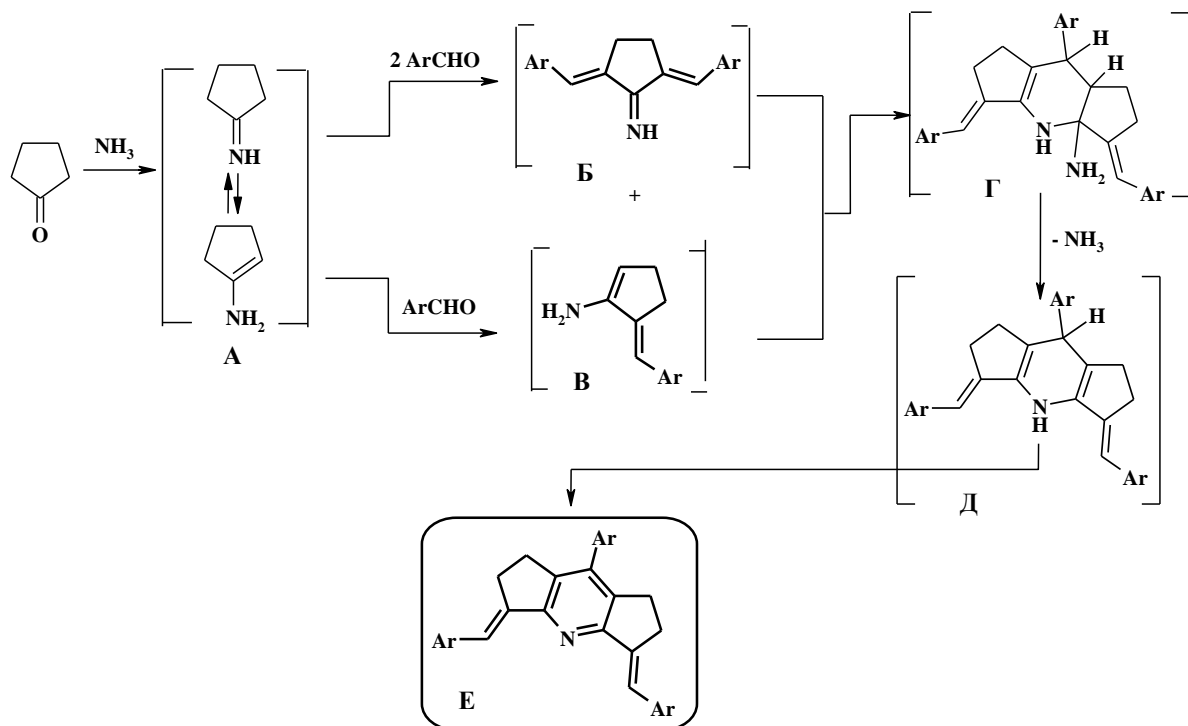


Рис. 4. Механізм трикомпонентної конденсації.

Очевидно, що першим продуктом трикомпонентної конденсації є циклопентанонімін. Перетворюючись в таутомерну форму – енамін А, він конденсується з однією або з двома молекулами альдегіду, відповідно утворюючи моно- та диариліденциклопентаноніміни Б, В. Останні після конденсації за Дільсом-Альдером, або за близьким до нього механізмом реакції Міхаеля дають циклічний продукт Г, який після відщеплення молекули амоніаку перетворюється на дигідропіридин Д. Дигідропіридин окиснюється пероксидом водню або киснем повітря до дициклопентанопіридину Е.

З отриманих результатів хроматомас-спектрометричного аналізу можна зробити окремі важливі у практичному значенні висновки:

- побічними продуктами у синтезі дициклопентанопіридинів є диариліденциклопентанони, а проміжними - їх іміни;
- існування N-арилметилдигідропіридинів у суміші, що стояла при контакті з киснем повітря довгий час, свідчить про високу стабільність цих сполук та

про можливість постановки їх синтезу та виділення в індивідуальному стані;

- в той же час, якщо метою синтезу є дициклопентанопіридин, то щоб позбутися вказаних побічних продуктів відновлення, у реакційну суміш слід додавати окисник;
- якщо після проведення реакції утворюється моноарилідендициклопентанопіридин у надлишку, то збільшення кількості альдегіду на початку взаємодії повинно привести до підвищення виходу дициклопентанопіридину.

На основі результатів хроматомас-спектрометричного аналізу реакційної суміші вдосконалено методику синтезу гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів.

1. Чичибабин А.Е., Мошкин П.А., Тяжелова Л.С. Конденсация уксусного альдегида с аммиаком в присутствии окиси алюминия // ЖРХО. – 1920. – №54. – С. 413-526.
2. Чичибабин А.Е., Орочко Д.И. Конденсация альдегидов и циклических кетонов с аммиаком // ЖРХО. – 1930. – №62. – С. 1201-23.
3. Tchitchibabine A.E. Sur les reactions de condensation des aldehydes et cetonnes avec l'ammoniaque en bases pyridiques. // Bull. soc. chim., France. – 1937. – Vol. 5, №4. – P. 1826-38.
4. Tchitchibabine A.E. Sur les reactions de condensation des aldehydes et cetonnes avec l'ammoniaque en bases pyridiques. // Bull. soc. chim., France. – 1939. – Vol.5, №6. – P. 522-32.
5. . Baliah V., Jeyaraman R. Synthesis of some –3-azabicyclo[3.3.1]nonanes // Indian J. Chem. – 1971. – Vol. 9. – P.1020-21.

6. Baliah V., Jeyaraman R. Synthesis of some azabicyclooctene derivatives through a selective Hofmann degradation of 2,4-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-5-one // Indian J. Chem. – 1977. – Vol. 15B. – P. 791-797.
7. Baliah V., Jeyaraman R. 8-Aryl-3,5-diarylidene-1,2,6,7-tetrahydro-dicyclopenta[*b,e*]pyridines by the Condensation of Cyclopentanone with Substituted Benzaldehydes in the Presence of Ammonium Acetate // Indian J. Chem. – 1977. – Vol. 15B. – P.797-799.
8. Pivovarenko V.G., Grygorovych A.V., Valuk V.F., and Doroshenko A.O. Structurally rigid 2,6-distyrylpyridines – a new class of fluorescent dyes. 1. Synthesis, steric constitution and spectral properties // J. Fluorescence. –2003. – Vol. 13, № 6. – P. 479-487.
9. Катрицкий А.Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. - Л.: Химия, 1966. – 783 с.
10. Валюк В.Ф., Пивоваренко В.Г., Дорошенко А.О., Григорович А.В. Арилиденовые производные дициклопентано[*b,e*]пиридинов – новый класс флуоресцентных рН-индикаторов с высоким разделением полос в спектре // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – №4. – С. 256-261.
11. Маслов К.В., Акимова Т.И., Каминский В.А. Окислительно-восстановительные превращения производных 1,4-дигидропиридина и 4Н-пирана при взаимодействии алициклических 1,5-дикетонов с 4-аминобензолом // ХГС. – 2002. – № 4. – С. 482-486.

*Уманський державний педагогічний університет ім. Павла Тичини, природничо-географічний факультет, кафедра агробіотехнологій та хімії, 20300, Україна, Умань, вул. Садова 2, e-mail: Vvalyuk@mail.ru
тел:8(04744) 3-50-47; 8-097-389-09-92*

V. F. Valuk, V. G. Pivovarenko

*Research of products of reaction of three-component condensation of
dicyclopenta[*b,e*]pyridinering*

Анотація

При проведенні хроматомас-спектрометричного аналізу продуктів реакції трикомпонентної конденсації було виявлено, що побічними продуктами у синтезі дициклопентанопіридинів є диариліденциклопентанони, а проміжними - їх іміни. На основі результатів хроматомас-спектрометричного аналізу реакційної суміші вдосконалено методику синтезу гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів. Враховуючи результати хроматомас-спектрометричного аналізу описано ймовірний механізм трикомпонентної конденсації.

Carring out the chromatomass-spectrometry analysis of production reaction three-components condensation it turned out that dicyclopentapyridines diarylidenecyclopentanones buy-products in synthesis a is be andintermediate - their imines.

On the basis of results of chromatomass-spectrometry analysis of reactionary mixture the method of synthesis of - hexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridines is improved. Taking into account the results of chromatomass-spectrometry analysis the mechanism of three-component condensation is described.