

GLÓWNE METODY SYNTEZY SOLI PIRYLIOWYCH

THE MAIN SYNTHESIS OF PYRYLIUM SALTS

Andrzej Günther, Jacek A. Soroka

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej. Al. Piastów 42, Szczecin
e-mail: andrzej.gunther@zut.edu.pl, jacek.soroka@zut.edu.pl*

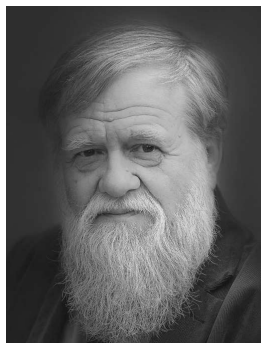
Abstract

Wprowadzenie

1. Wybrane właściwości i zastosowanie soli piryliowych
2. Reaktywność soli piryliowych
3. Główne metody otrzymywania soli piryliowych
 - 3.1. Przekształcenie układu piranu
 - 3.2. Cyklizacja łańcucha C_5
 - 3.3. Syntezy C_{4+1}
 - 3.4. Syntezy C_{3+2}
 - 3.5. Syntezy C_{3+1+1}
 - 3.6. Syntezy C_{2+2+1}
 - 3.7. Syntezy C_{2+1+2}

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Jacek A. Soroka – w roku 1972 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Szczecińskiej. W 1981 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na tej samej uczelni, a w 1995 r. stopień doktora habilitowanego w zakresie fizycznej chemii organicznej na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W latach 2008–2016 był dziekanem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej do 2009 r. Politechniki Szczecińskiej, potem Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – badania nad syntezą, właściwościami, chemią i zastosowaniami

barwników organicznych.



Mgr inż. Andrzej Günther – jest doktorantem w Katedrze Chemii Fizycznej i Chemii Organicznej, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Interesuje się chemią organiczną, projektowaniem leków oraz substancjami pochodzenia naturalnego. Od 2015 prowadzi badania nad syntezą chiralnych związków heterocyklicznych pod kierunkiem dr hab. inż. Jacka A. Soroki, prof. nadzw. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

ABSTRACT

Pyrylium salts are valuable organic aromatic compounds based on pyrylium cation, which are built from six-membered ring and contain one positively charged oxygen atom. The presence of a non-nucleophilic anion makes aromatic system stable. These salts are very sensitive for nucleophiles and react with them easily, especially 2,6-disubstituted (α positions) salts because of a lower density of electrons than that of 4-substituted (γ position). They react with primary amine groups giving pyridinium salts. This mechanism runs through the stages of attack of nucleophile, ring opening and ring closing (SnANRORC). The synthesis of pyrylium salts is very useful and comfortable because of their ionic properties, obtained products are not soluble in diethyl ether or liquid alkanes, and can be easily isolated and purified from a reaction mixture.

Pyrylium salts have a wide range of applications, such as laser dyes, fluorescent dyes, biological and chemical sensors, reactive matrices for MALDI-MS imaging of biologically active primary amines (e.g. amphetamine, dopamine) and many others especially as a universal substrate in the synthesis of heterocyclic compounds. In nature pyrylium ions occur only in structures of anthocyanins in tissues of higher plants and are used as food dyes.

Herein we described selected properties and applications of pyrylium salts, chemical reactivities, and the most frequently used and useful methods of syntheses of pyrylium salts which can be used as starting materials to obtain different class of heterocyclic compounds.

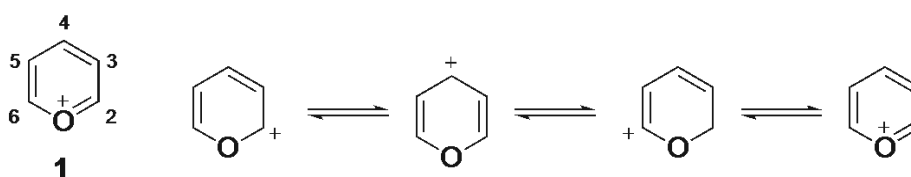
Keywords: pyrylium salts, pyrylium cation, nucleophilic additions, mechanism SnANRORC

Słowa kluczowe: sole piryliowe, kation piryliowy, addycja nukleofilowa, mechanizm SnANRORC

WPROWADZENIE

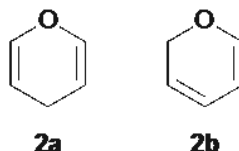
Sole piryliowe należą do grupy związków heterocyklicznych o budowie jonowej. Składają się z kationu (1) posiadającego budowę pierścieniową zawierającą trzeciorzędowy, dodatnio naładowany atom tlenu [1]. Trwałość cząsteczki zapewnia obecność anionu niebędącego nukleofilem pochodzącego od mocnego kwasu [2].

Deficyt elektronów w cząsteczce powoduje, że jest ona podatna na atak czynników nukleofilowych. Przebieg reakcji z czynnikami elektrofilowymi jest bardzo utrudniony, ze względu na, obecność dodatniego ładunku na atomie tlenu, który silnie dezaktywuje atomy węgla w pierścieniu (Rys. 1) [3].



Rysunek 1. Kation piryliowy oraz jego struktury rezonansowe
Figure 1. Pyrylium cation and its resonance structures

Pozycje α są najbardziej podatne na atak nukleofilowy, ze względu na większy niedobór elektronów. Atak może również występować na atomie γ , zwłaszcza jeśli pozycje α są podstawione, np. podstawnikami aryłowymi. Prowadzi to, w zależności od użytego czynnika nukleofilowego, do otrzymania odpowiednich pochodnych, w tym piranów [4]. Struktury piranów przedstawiono poniżej.



Rysunek 2. Struktura 2a α -piran i 2b γ -piran
Figure 2. Structures of 2a α -pyran and 2b γ -pyran

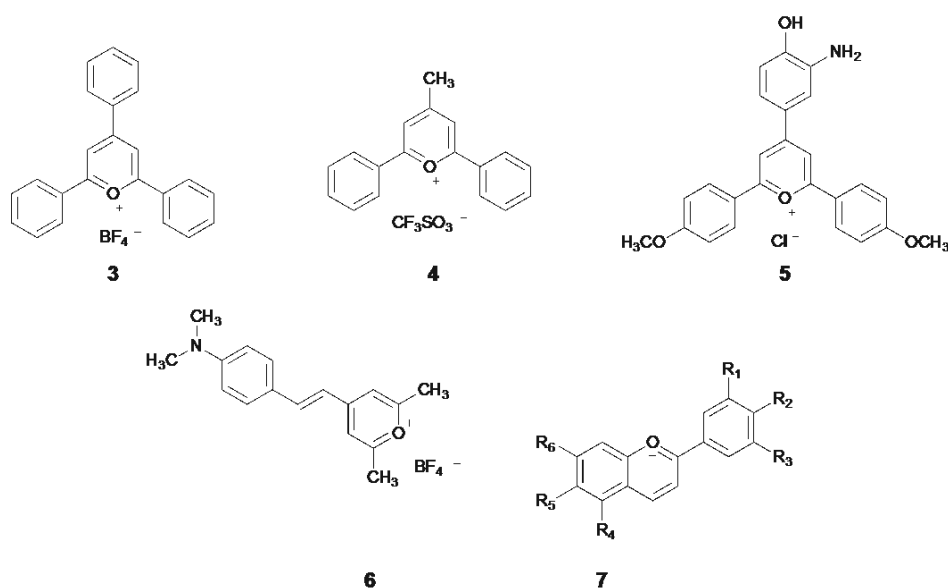
Synteza soli piryliowych jest wygodna, ponieważ produkt można w prosty i szybki sposób oddzielić od nieprzereagowanych substratów i produktów ubocznych. Charakter jonowy soli piryliowych powoduje, że są one nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych (np. eter dietylowy, ciekłe węglowodory), a więc materiały wyjściowe i produkty uboczne można łatwo usunąć przez proste przemywanie, np. eterem [5, 6].

Niektóre jony soli piryliowych takie jak: sulfooctan, wodorosiarczan, tetrachlorożelazian, pikrynian oraz fluorowce, powodują wzrost rozpuszczalności w rozpuszczalnikach apolarnych, co prowadzi do trudniejszego oddzielenia ich od reagentów. W takim przypadku należy zastosować inne metody [3].

1. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE SOLI PIRYLIOWYCH

Sole piryliowe znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach między innymi; w analityce medycznej, biotechnologii, chemii, farmacji czy przemyśle. Na Rysunku 3 przedstawiono kilka przykładowych związków.

Sole piryliowe są przede wszystkim prekursorami do syntez wielu innych związków heterocyclicznych, jak np. analogów furanu, pirydyny, a zwłaszcza soli pirydyniowych, będących ważnymi substratami w syntezach totalnych skomplikowanych substancji aktywnych.



Rysunek 3. Przykłady soli piryliowych
Figure 3. Examples of pyryliums salts

Już ponad sto lat temu, zanim poznano budowę soli piryliowych zaobserwowano, że tetrafluoroboran 2,4,6-trifenilopiryliowy wykazuje silne właściwości fluorescencyjne. Te właściwości umożliwiają zastosowanie go jako ośrodka czynnego laserów [7]. Zaobserwowano poprawę skuteczności lasera, podobną do wysoce fluorescencyjnego barwnika – rodaminy 6G, który dzięki wyraźnej i trwałej fluorescencji może być stosowany jako wskaźnik ciągu wody, określający szybkość i kierunek przepływu [8, 9].

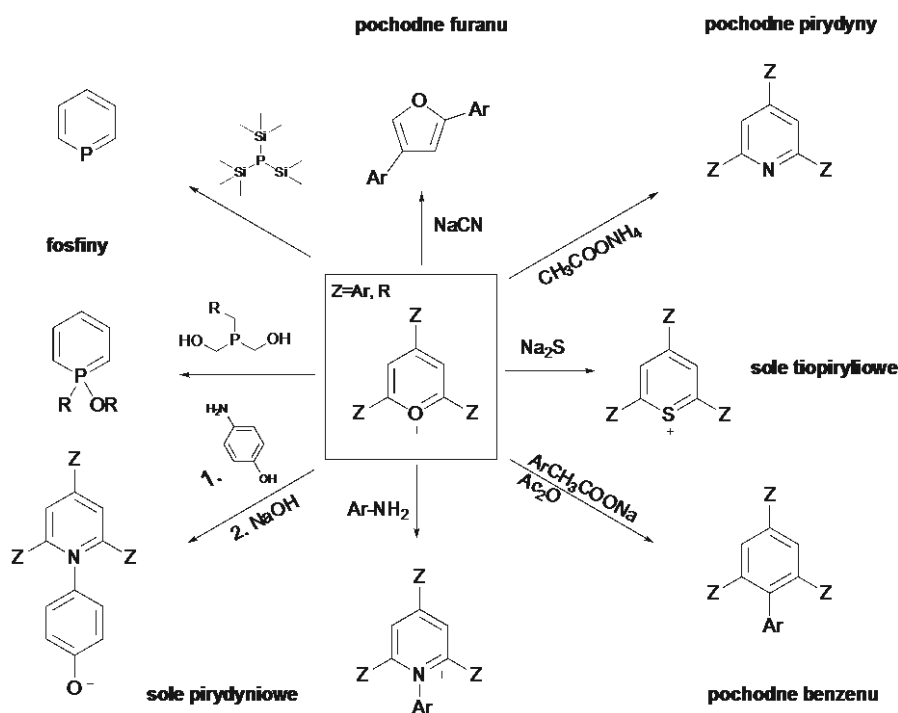
Kolejnym zastosowaniem soli piryliowych są czujniki biologiczne oraz chemiczne. Trifluorometanosulfonian 4-metylo-2,6-difenilopiryliowy służy do wykrywania anionów cyjankowych [10], chlorek 4-(3-amino-4-hydroksyfenylo-2,6-bis(4-metoksyfenylo)piryliowy stosowany jest do wykrywania amin, grup aminowych w aminokwasach oraz tlenków azotu [11], a związek (7) do oznaczania białek [12].

W 2015 roku [13] zastosowano sole piryliowe jako związki matrycowe umożliwiające wykrycie pierwszorzędowych amin w analizie śladowych ilości analogów fenyloetyloaminy (np. amfetaminy) i neuroprzekazników, głównie dopaminy, metodą laserowej desorpcji i jonizacji próbki wspomaganą matrycą sprzężoną ze spektrometrią masową MALDI-MS (ang. *Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation – Mass Spectrometry*).

Układy piryliowe obecne są również w świecie naturalnym. Oparte na nich są antocyjany (przykładowo: Rys. 3, związek 7), naturalnych barwników, których barwa uzależniona jest od pH. Wiele z nich stosuje się do barwienia produktów spożywczych [14].

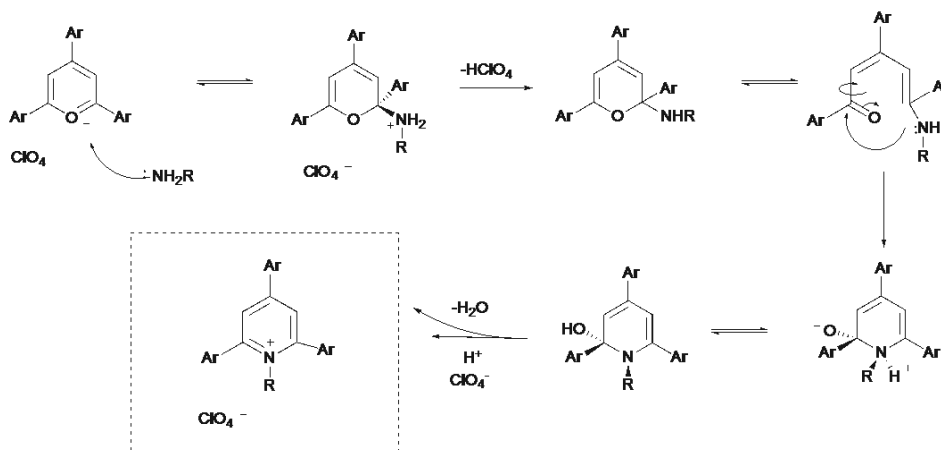
2. REAKTYWNOŚĆ SOLI PIRYLIOWYCH

W związku z niedoborem elektronów, sole piryliowe wykazują wysoką reaktywność w stosunku do czynników nukleofilowych. Prowadzi to do otrzymania wielu innych cennych związków. Na Rysunku 4 przedstawiono niektóre przekształcenia chemiczne soli piryliowych w różne inne związki, w tym pochodne pirydyny, podstawionego furanu, soli betainy i barwniki [15].



Rysunek 4. Przykładowe przekształcenia chemiczne soli piryliowych, R=alkil, Ar=aryl
Figure 4. Exemplary of chemical conversion of pyrylium salts, R-alkyl, Ar-aryl

Sole piryliowe reagują w specyficzny sposób z pierwszorzędowymi grupami aminowymi obecnymi w różnorodnych cząsteczkach, w tym w białkach, zastępując atom tlenu atomem azotu i tworząc sól pirydyniową. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej, według mechanizmu substytucji nukleofilowej (Rys. 5) kolejno poprzez stadia ataku nukleofilu (AN), otwarcia (*Ring Opening*) i zamknięcia pierścienia (*Ring Closing*) – $S_N(\text{ANRORC})$ [16].



Rysunek 5. Mechanizm $S_N(\text{ANRORC})$
 Figure 5. The mechanism of $S_N(\text{ANRORC})$

Dzięki odwracalności pierwszego etapu, możliwy atak w pozycji γ nie prowadzi do związków pośrednich nieposiadających możliwości ponownego zamknięcia pierścienia.

W pierwszym etapie wolna para elektronów na atomie azotu nadaje cząsteczce charakter nukleofilowy, która atakuje cząsteczkę soli piryliowej. Dalej w addukcie tworzy się chwilowy ładunek dodatni na atomie azotu, który zanika wraz z odchodzącym atomem wodoru, tworząc z anionem (tu nadchloranowym) kwas. Następnie otwiera się pierścień, a wolne elektrony na atomie azotu atakują atom węgla grupy karbonylowej, w wyniku czego następuje wymiana atomu tlenu na atom azotu. Proton, który jest obecny w środowisku odciąga atom tlenu oraz jeden atom wodoru, tworząc wodę, a anion (tutaj nadchloranowy) łączy się z kationem, tworząc sól pirydyniową. Szybkość reakcji wyznaczana jest przez etap zamknięcia pierścienia, natomiast sam proces otwarcia zachodzi bardzo szybko.

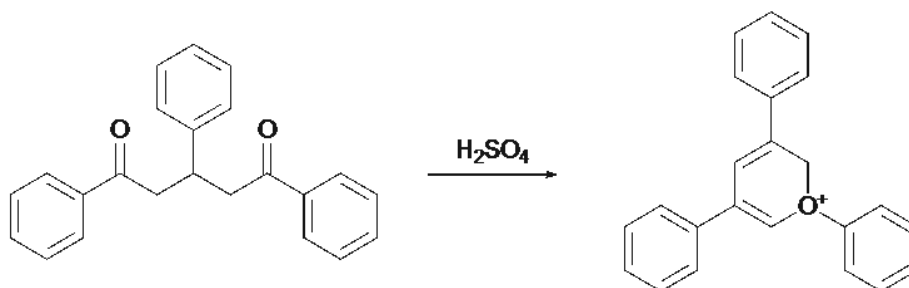
Sole piryliowe nie ulegają reakcjom podstawienia elektrofilowego, ze względu na niedobór elektronów spowodowany obecnością oksoniowego atomu tlenu. Wyjątek stanowi reakcja z nadchloranem 2,4,6-trimetylopiryliowym lub 2,4,6-trifenylopiryliowym z deuterowanym kwasem octowym [15].

3. GŁÓWNE METODY OTRZYMYWANIA SOLI PIRYLIOWYCH

Poniżej wybrano i zaprezentowano najczęściej stosowane metody syntez, które mogą być wykorzystane jako materiał wyjściowy do otrzymania różnych klas związków heterocyklicznych.

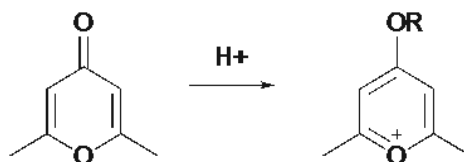
3.1. PRZEKSZTAŁCENIE UKŁADU PIRANU

W 1896 roku Kostanecki i Rossbach [17] po raz pierwszy zsyntezowali sól piryliową na drodze dehydrokondensacji 1,3,5-trifenylopentano-1,5-dionu (1,5-diketonu), jednak bez jej wydzielenia (Rys. 6).



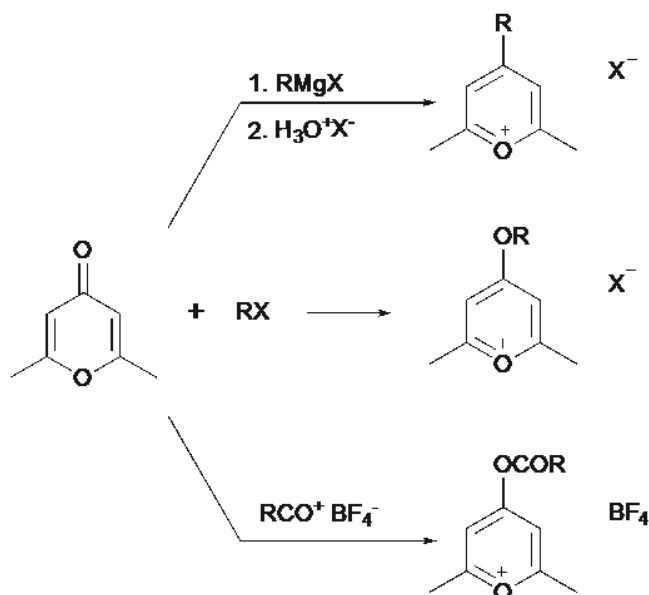
Rysunek 6. Dehydrokondensacja 1,3,5-trifenylopentano-1,5-dionu
Figure 6. Dehydro-condensation of 1,3,5-triphenylpentane-1,5-dione

Trzy lata później Collie i Tickle [18] otrzymali sól w postaci krystalicznej na drodze protonowania 2,6-dimetylo-4*H*-piran-4-onu. Sól ta była także pierwszym związkiem zawierającym udokumentowany trójwiązalny atom tlenu (Rys. 7).



Rysunek 7. Protonowanie 2,6-dimetylo-4*H*-piran-4-onu, R – alkil
Figure 7. Protonation of 2,6-dimethyl-4*H*-pyran-4-one, R – alkyl

Sole piryliowe można otrzymać poprzez przekształcenie układu piranu w kation piryliowy (Rys. 8)



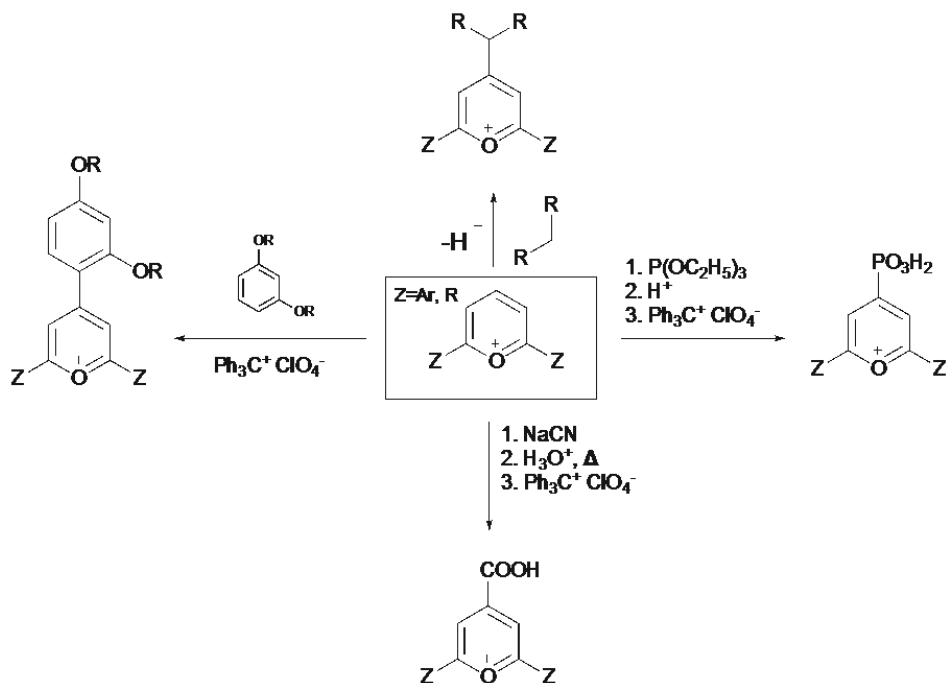
Rysunek 8. Synteza soli piryliowych z piranu i jego analogów, R – grupa alkilowa, X – atom fluorowca
 Figure 8. Synthesis of pyrylium salts from pyrane and its analogues, R- alkyl group, X – halogen atom

W reakcji pochodnych 2,4-diarylo-4*H*-piranu z alkanami w obecności tlenku fosforu(V) oraz tlenochlorku fosforu(V) powstają chlorki 6-alkilpodstawione (Rys. 9) [19].



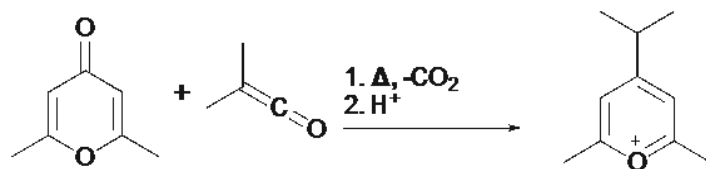
Rysunek 9. Reakcja podstawionych analogów 2,4-diarylo-4*H*-piranu z alkanami, R – grupa alkilowa, X – atom fluorowca
 Figure 9. Reaction of substituted analogues of 2,4-diaryl-4*H*-pyrane with alkanes, R- alkyl group, X – halogen atom

Sole piryliowe można też otrzymać z podstawionych pozycjach 2 i 4 soli piryliowych. Kilka przykładów przedstawiono na Rysunku 10 [20–23].



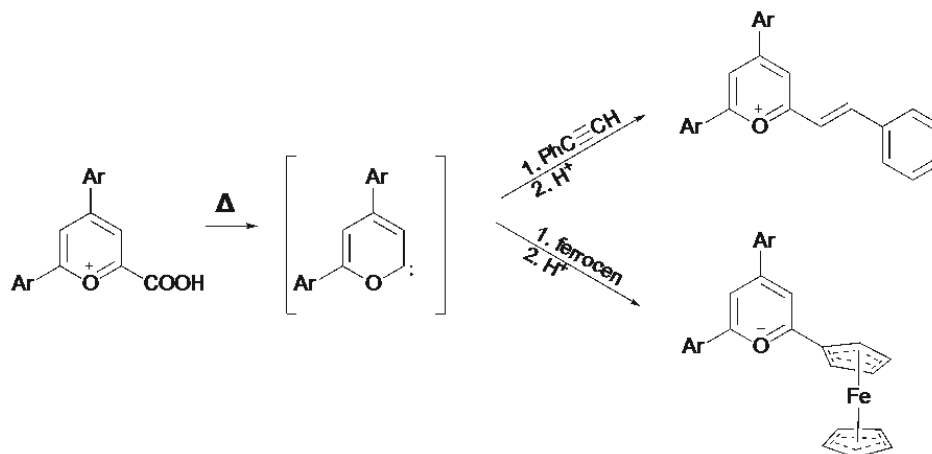
Rysunek 10. Przykłady reakcji 2,6-dipostawionych soli pyryliowych
 Figure 10. Examples of reaction of 2,6-disubstituted pyrylium salts

W 1911 roku opisano reakcję ketenów z 4*H*-pironami (Rys. 11) [24].



Rysunek 11. Synteza soli pyryliowych z ketenów i analogów 4*H*-pironu
 Figure 11. Synthesis of pyrylium salts from ketenes and analogues of 4*H*-pyrane

Sole pyryliowe można także otrzymać z karbenów piranowych powstających podczas ogrzewania karboksylowych analogów kationu pyryliowego (Rys. 12) [25].

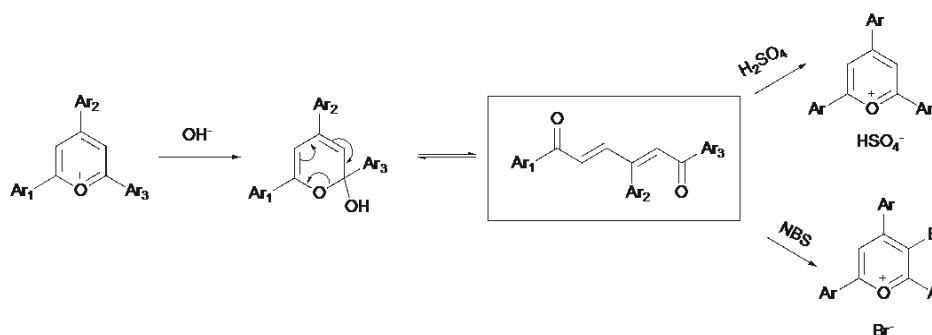


Rysunek 12. Synteza soli piryliowych z karbenów powstających przez ogrzewanie karboksylowych analogów kationu piryliowego

Figure 12. Synthesis of pyrylium salts from carbenes formed by heating of carboxylic analogues of pyrylium cation

3.2. CYKLIZACJA ŁAŃCUCHA C₅

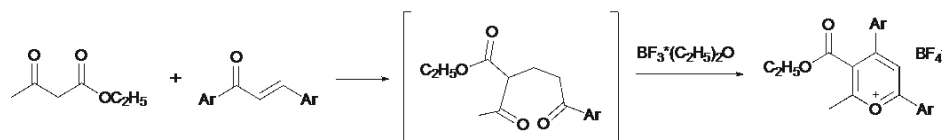
Kolejna metoda opiera się na cyklizacji pięciowęglowego łańcucha α,β -nienasyconego. W środowisku alkalicznym w solach piryliowych dochodzi do otwarcia pierścienia, co prowadzi do powstania α,β -nienasyconych-1,5-diketonów. Reakcja biegnie według mechanizmu S_N(ANRO), podobnie do wcześniej omówionego S_N(ANRORC) z tą różnicą, że nie dochodzi jeszcze do zamknięcia pierścienia. Otwarta forma zawiera aktywowany fragment alkilowy, na którym można dokonywać dalszych reakcji. Cyklizację indukuje dodatek kwasu (Rys. 13) [26].



Rysunek 13. Synteza soli piryliowych przez cyklizację z otrzymanych α,β -nienasyconych-1,5-diketonów

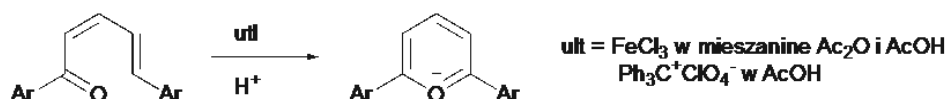
Figure 13. Synthesis of pyrylium salts via cyclization from obtained α,β -unsaturated-1,5-diketones

Sole piryliowe można otrzymać na drodze syntezy z 1,5-diketonem który tworzy się *in situ* w reakcji nienasyconych ketonów aromatycznych z acetyloctanem etylu. (Rys. 14) [25].



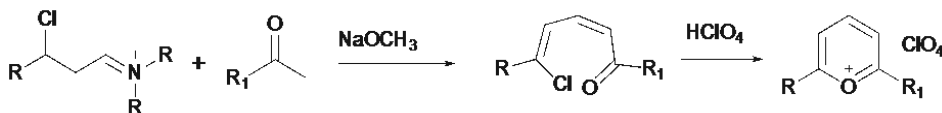
Rysunek 14. Otrzymywanie soli piryliowych z powstającego *in situ* 1,5-diketonu
Figure 14. Synthesis of pyrylium salts via 1,5-diketone generated *in situ*

Analogi 1-acylobutadienu pod wpływem utleniacza również tworzą sole piryliowe. Utleniaczem może być chlorek żelaza(III) w mieszaninie bezwodnika octowego i kwasu octowego [27] lub nadchloranu trifenylometylowego w kwasie octowym (Rys. 15) [28].



Rysunek 15. Synteza soli piryliowych z analogów 1-acylobutadienu w obecności utleniaczy
Figure 15. Synthesis of pyrylium salts from 1-acylbutadiens in the presence of oxidizers

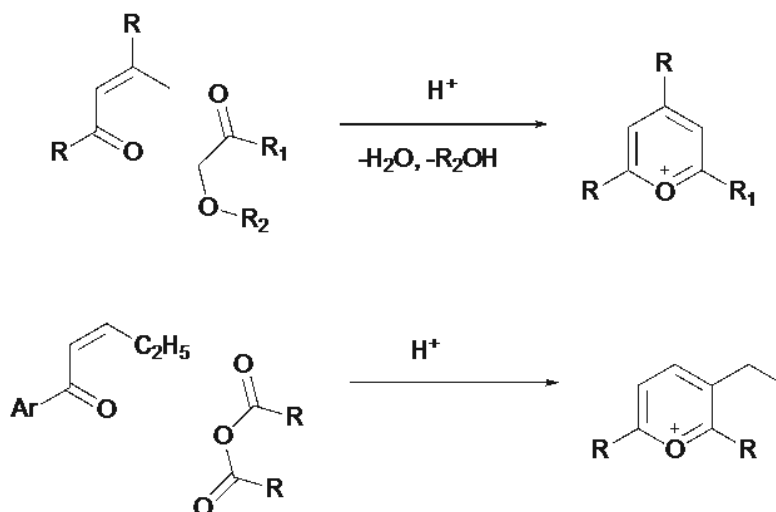
W przeciwieństwie do analogów 1-alkilo-4-amin, reakcja zachodzi bez konieczności użycia utleniacza (Rys. 16) [28].



Rysunek 16. Synteza soli piryliowych w wyniku przekształcenia analogów 1-alkilo-4-amin pod wpływem metanolanu sodu R, R₁ – alkil
Figure 16. Synthesis of pyrylium salts as a result of conversion of 1-alkyl-4-amines in the presence of sodium methoxide, R, R₁ – alkyl

3.3. SYNTEZY C₄₊₁

Kolejnym typem przekształceń jest synteza oparta na cyklizacji pochodnych β -metylo- α,β -nienasyconych ketonów pod wpływem kwasu mineralnego (Rys. 17) [29].



Rysunek 17. Otrzymywanie soli piryliowych z β -metylo- α,γ -nienasyconych ketonów, R – alkil
 Figure 17. Preparation of pyrylium salts from β -methyl- α,γ -unsaturated ketones, R – alkil

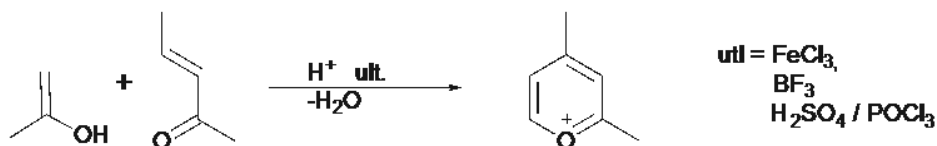
Sole piryliowe, a głównie nadchlorany można otrzymać z α,γ -nienasyconych ketonów w środowisku kwasu nadchlorowego (Rys. 18) [29].



Rysunek 18. Otrzymywanie nadchloranów piryliowych z α,γ -nienasyconych ketonów, R – alkil
 Figure 18. Preparation of pyrylium perchlorates from α,γ -unsaturated ketones, R – alkil

3.4. SYNTEZY C_{3+2}

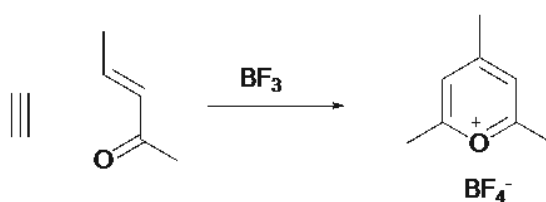
W 1917 roku Dilthey po raz pierwszy przeprowadził syntezę soli piryliowych przez kondensację α,β -nienasyconych ketonów z analogami enoli pod wpływem chlorku żelaza(III) jako utleniacza [30]. Później inni jako utleniaczy zastosowali trifluorek boru [31] oraz mieszaninę trichlorku fosforu w kwasie siarkowym (Rys. 19) [32].



Rysunek 19. Synteza soli piryliowych na drodze kondensacji analogów enoli z α,β -nienasyconych ketonów w obecności utleniacza

Figure 19. Synthesis of pyrylium salts via condensation of analogues of enols with α,β -unsaturated ketones in the presence of oxidizers

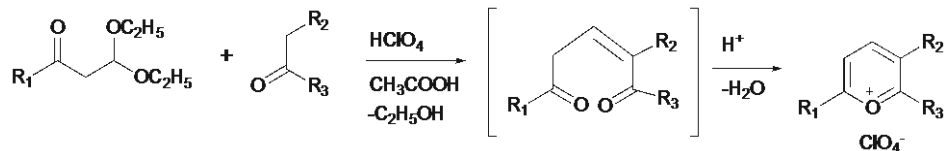
Powyzsza reakcja zachodzi rowniez przy uzyciu acetylenu (Rys. 20) [33].



Rysunek 20. Synteza soli piryliowych z acetylenu i α,β -nienasyconych ketonów

Figure 20. Synthesis of pyrylium salts from acetylene and α,β -unsaturated ketones

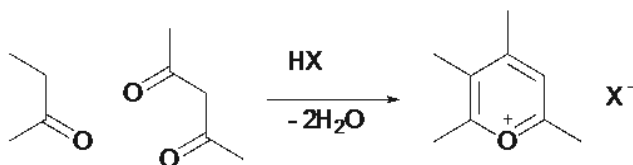
Synteze nadchloranów piryliowych na drodze kondensacji acetalu acetylooctowego z ketonami opracował zespół Dorofeenki (Rys. 21) [34].



Rysunek 21. Synteza nadchloranów piryliowych z acetalu acetylooctowego i ketonów, R_1, R_2, R_3 – alkil

Figure 21. Synthesis of pyrylium perchlorate from acetoacetic acetals and ketones, R_1, R_2, R_3 – alkyl

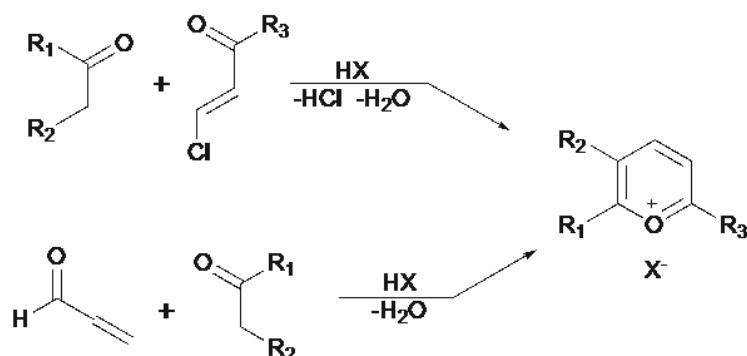
Do wygodnych syntez należy bezpośrednia kondensacja β -diketonów z metyloketonami (Rys. 22) [35].



Rysunek 22. Synteza soli piryliowych na drodze kondensacji β -diketonów z metyloketonami

Figure 22. Synthesis of pyrylium salts via condensation of β -diketones with methyl ketones

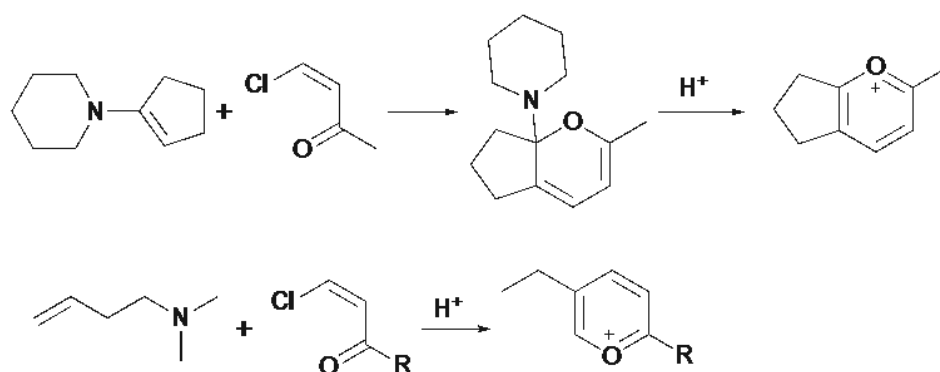
Sole piryliowe można także otrzymać na drodze kondensacji β -chlorowinyloketonów lub akroleiny z ketonami (Rys. 23) [36].



Rysunek 23. Dwie drogi syntezy soli piryliowych: przez kondensację β -chlorowinyloketonów lub akroleiny z ketonami

Figure 23. Two synthesis route of pyrylium salts: via condensation of β -chlorovinylketones or acrolein with ketones

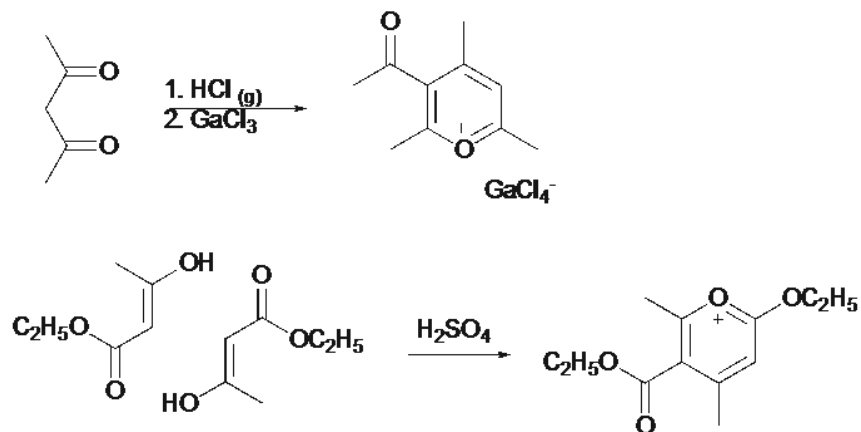
Analogicznie przebiega reakcja z enaminami i zasadami Mannicha (Rys. 24) [37].



Rysunek 24. Synteza soli piryliowych z enamin i zasad Mannicha, R – alkil

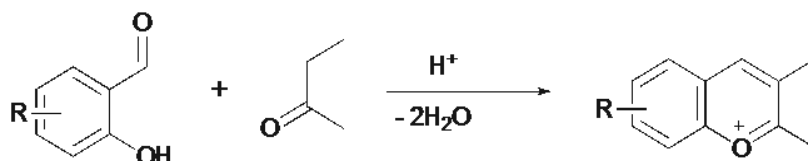
Figure 24. Synthesis of pyrylium salts from enamines and Mannich bases R – alkyl

Sole piryliowe mogą być również otrzymane na drodze dimeryzacji związków β -dikarbonylowych w środowisku kwasowym, w obecności gazowego chlorowodoru i trójchlorku galu(III) [38], lub kwasu siarkowego (Rys. 25) [39].



Rysunek 25. Synteza soli piryliowych na drodze dimeryzacji związków β -dikarbonylowych
 Figure 25. Synthesis of pyrylium salts from via dimerization of β -dicarbonyl compounds

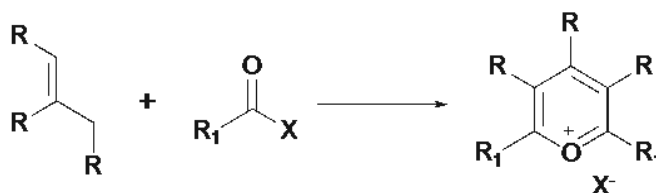
Zastosowanie aldehydu salicylowego lub jego analogów w reakcji z metyloketonami prowadzi do soli chromyliowych (benzo[*b*]piryliowych, Rys. 26) [40].



Rysunek 26. Synteza soli chromyliowych z metyloketonów i aldehydu salicylowego lub jego analogów
 Figure 26. Synthesis of benzopyrylium salts from methyloketones and salicylic aldehyde or its analogues

3.5. SYNTEZY C_{3+1+1}

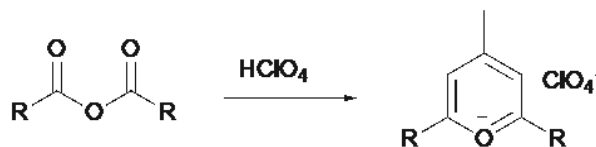
Do najbardziej rozpowszechnionych syntez tego typu należy reakcja halogenków acylowych z olefinami lub ich prekursorami (Rys. 27) [41].



Rysunek 27. Synteza soli piryliowych z olefin lub ich prekursorów w reakcji z halogenkami kwasowymi, R – alkil, X – atom fluorowca

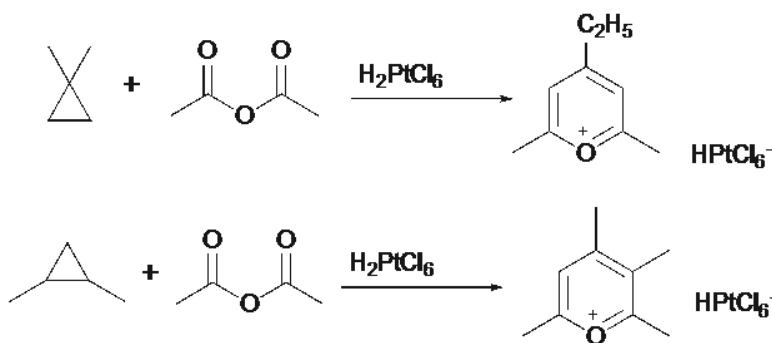
Figure 27. Synthesis of pyrylium salts from olefins or their precursors with acyl halide, R – alkyl, X – halogen atom

Sole piryliowe mogą być łatwo otrzymane z bezwodników kwasów karboksylowych, na które działa się kwasem nadchlorowym (Rys. 28) [42].



Rysunek 28. Synteza nadchloranów piryliowych z bezwodników kwasowych i kwasu nadchlorowego
Figure 28. Synthesis of pyrylium perchlorates from acid anhydrides and perchloric acid

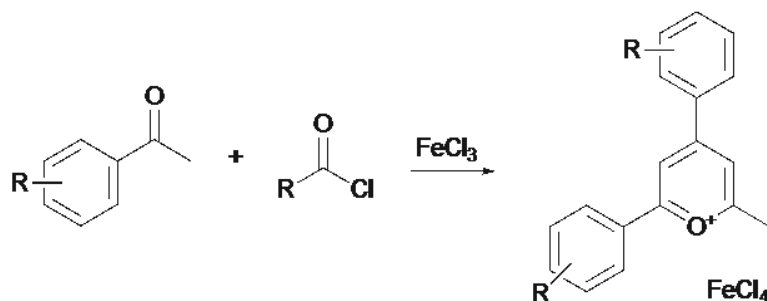
Kolejnym przykładem jest synteza soli piryliowych z analogów cyklopropanu w reakcji z bezwodnikiem octowym i kwasem chloroplatynowym (Rys. 29) [43].



Rysunek 29. Synteza chloroplatynianów piryliowych z analogów cyklopropanu, bezwodnika octowego i kwasu chloroplatynowego
Figure 29. Synthesis of pyrylium hexachloroplatinates from analogues of cyclopropane, acetic anhydride and chloroplatinic acid

3.6. SYNTEZY C_{2+2+1}

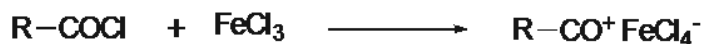
Synteza soli piryliowych metodą „ C_{2+2+1} ” charakteryzuje się zarówno wysoką wydajnością jak i czystością. Polega ona na kondensacji analogów acetofenonu z wytwarzanymi kationami acylowymi w środowisku kwasowym. Metoda ta została opublikowana przez Schneidera i Seebacha [44] w 1921 roku i określana jest jako główna synteza soli 2-alkilo-4,6-diarylopiryliowych (Rys. 30). Do typowych środków kondensujących zalicza się kwas chlorożelazowy [45], kwas sulfooctowy, a także kwas nadchlorowy [46].



Rysunek 30. Synteza soli piryliowych przez kondensację analogów acetofenonów z wytwarzanymi kationami acylowymi, R – alkil

Figure 30. Synthesis of pyrylium salts via condensation of analogues of acetophenones with produced acylium cation, R – alkyl

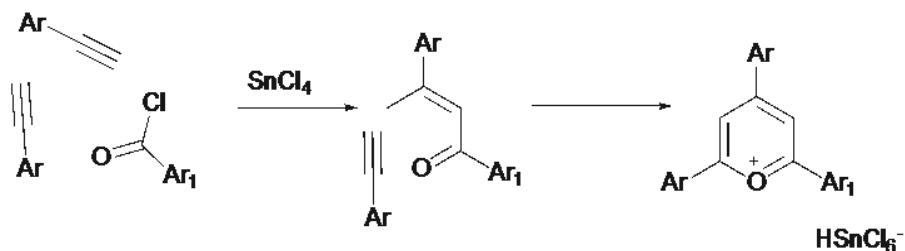
Odpowiedni kation acylowy generuje się przez dodanie kwasu mineralnego do bezwodnika kwasu karboksylowego. Można go również otrzymać w reakcji halogenu acylowego z utleniaczem (Rys. 31).



Rysunek 31. Otrzymanie kationu acylowego

Figure 31. Preparation of acylium ion

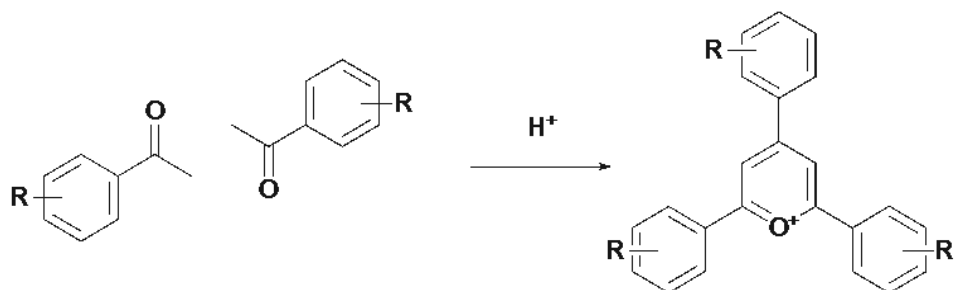
Schmidt [47] opublikował metodę otrzymywania soli piryliowych z fenylacetylenem lub jego analogami i chlorkami arylowymi (Rys. 32).



Rysunek 32. Synteza soli piryliowych z analogów fenylacetyleny i chlorków arylowych

Figure 32. Synthesis of pyrylium salts from analogues of phenylacetylene and aryl chlorides

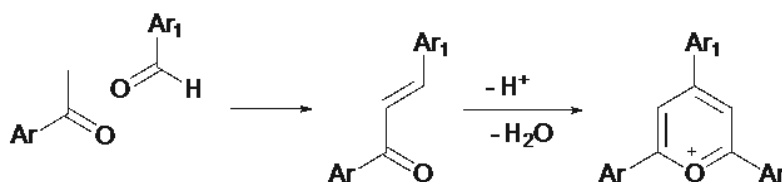
Kationy piryliowe można także otrzymać na drodze autokondensacji analogów acetofenonu w środowisku kwasowym (Rys. 33) [48].



Rysunek 33. Autokondensacja analogów acetofenonu, R – alkil
 Figure 33. Autocondensation of analogues of acetophenone, R – alkyl

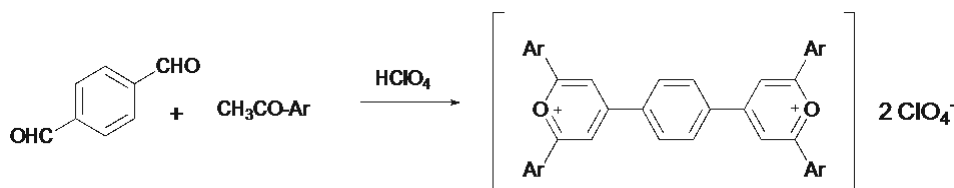
3.7. SYNTEZY C_{2+1+2}

Metoda została odkryta przez Ditthey'a w 1919 roku i polega na reakcji aldehydów z analogami acetofenonu [49]. W pierwszym etapie syntezy dochodzi do utworzenia odpowiedniego chalkonu, a następnie reakcja biegnie według metody C_{3+2} (Rys. 34).



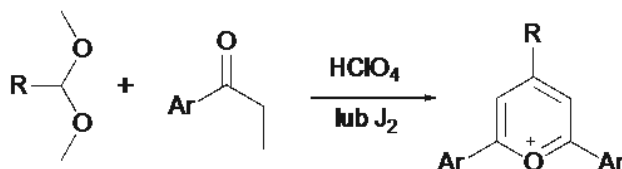
Rysunek 34. Otrzymywanie soli piryliowych z aldehydów i acetofenonu lub jego analogów
 Figure 34. Preparation of pyrylium salts from aldehydes and acetophenone or its analogues

Do środków kondensujących stosowanych w tej reakcji należą: chlorek żelaza(III) [49], chlorek fosforu w kwasie nadchlorowym [50], trifluorek boru [51], oraz kwas nadchlorowy. Użycie ostatniego wymienionego odczynnika prowadzi do otrzymania podwójnych soli piryliowych (Rys. 35) [52].



Rysunek 35. Otrzymywanie podwójnych soli piryliowych
 Figure 35. Preparation of bis-pyrylium perchloates

W analogiczny sposób reagują acetale aldehydów pod wpływem kwasu nadchlorowego lub jodu cząsteczkowego (Rys. 36) [53].



Rysunek 36. Synteza soli piryliowych z acetalu aldehydów i ketonów w obecności HClO_4 lub J_2
 Figure 36. Synthesis of pyrylium salts from acetals of aldehydes with ketones in the presence of HClO_4 or J_2

PODSUMOWANIE

Sole piryliowe są aktywnymi związkami heterocyklicznymi, zawierającymi w swojej budowie trójwartościowy atom tlenu, czyniąc je wrażliwymi na odczynniki nukleofilowe.

Różnorodna reaktywność soli piryliowych sprawia, że stanowią wartościowe półprodukty do dalszych przemian, m.in. pochodnych benzenu, węglowodorów cyklicznych, ketonów niecyklicznych, układów heterocyklicznych z jednym, dwoma lub więcej heteroatomami.

Ze względu na możliwość zastosowania ich w różnych dziedzinach przemysłu, z roku na rok obserwuje się coraz większe zainteresowanie solami piryliowymi i wykorzystaniem ich w szczególności w syntezach totalnych, głównie do związków biologicznie aktywnych. Wynika to z faktu, że tak otrzymane związki często są niedostępne innymi drogami lub ich synteza jest nieopłacalna.

W niniejszej pracy przedstawiono różnorodne metody syntezy soli piryliowych przy użyciu prostych i stosunkowo łatwo dostępnych odczynników. Pierwsza z przedstawionych metod polegała na przekształceniu istniejącego układu piranu w kation. Kolejna opierała się na cyklizacji łańcucha pięciowęglowego α,β -nienasyconych-1,5-diketonów pod wpływem kwasów lub utleniaczy. Dalej opisano metody syntezy typu C_{4+1} , oparte na kondensacji pochodnych krotonylowych w środowisku kwasowym, a także syntezy typu C_{3+2} , polegające głównie na kondensacji nienasyconych ketonów. Do metod charakteryzujących się wysokimi wydajnościami oraz czystością produktu należą syntezy C_{2+2+1} . Polegają one na kondensacji acetofenonu lub jego analogów z kationami acylowymi w środowisku kwasowym. Ostatni rodzaj syntezy soli piryliowych polega na kondensacji analogów acetofenonu z aldehydami.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.A. Soroka, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, 1981, 79.
- [2] A.T. Balaban, *Top Heterocycl. Chem.*, 2009, **19**, 2009, 203.
- [3] A. Mouradzadegun, F. Abadast, *Synlett.*, 2014, 448.
- [4] A.M. Bello, L.P. Kotra, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 9271.
- [5] A.T. Balaban, W. Schroth, G.W. Fischer, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1969, **10**, 241.
- [6] A.R. Katritzky, R.T.C. Brownlee, G. Musumarra, *Heterocycl.*, 1979, **12**, 775.
- [7] M.A. Miranda, H. García, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1063.
- [8] E.J. Duarte, L.W. Hillman, *Dye Laser Principles With Applications*, Academic, New York 1990, str. 5.
- [9] C. Arcoumanis, J.J. McGuirk, J.M.L.M. Palma, *Exp. Fluids.*, 1990, **10**, 177.
- [10] B.A. Rao, J.Y. Lee, Y. Son, *Supramol. Chem.*, 2015, 191.
- [11] A. Beltrán, M.I. Burguete, D.R. Abánades, D. Pérez-Sala, S.V. Luis, F. Galindo, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3579.
- [12] B.K. Wetzl, S.M. Yarmoluk, D.B. Craig, O.S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5400.
- [13] M. Shariatgorji, A. Nilsson, P. Källback, O. Karlsson, X. Zhang, P. Svenningsson, P.E. Andren, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2015, **26**, 934.
- [14] T. Fossen, L. Cabrita, O.M. Andersen, *Food Chem.*, 1998, **63**, 435.
- [15] A.R. Katritzky, C.A. Ramsden, J. Joule, V. Zhdankin, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Wyd. 3, Elsevier, Amsterdam 2010, str. 55.
- [16] A.T. Balaban, W. Schroth, G. Fischer, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1969, **10**, 241.
- [17] S. Kostanecki, G. Rossbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1896, **29**, 1488.
- [18] J.N. Collie, T. Tickle, *J. Chem. Soc.*, 1899, **75**, 710.
- [19] R. Wizinger, A. Grüne, E. Jacobi, *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 4.
- [20] K. Dimroth, K.H. Wolf, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 777.
- [21] O.F. Voziyanova, S.N. Baranov, S.V. Krivun, *Zh. Obshch. Khim.*, 1970, **40**, 1905.
- [22] S.N. Baranov, M.A. Dumbaj, S.V. Krivun, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, 1972, **10**, 1313.
- [23] S.V. Krivun, G.N. Dorofeenko, S. Kowalewskij, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, 1970, **6**, 733.
- [24] H. Staudinger, N. Koh, *Ann. Chem.*, 1911, **384**, 38.
- [25] J.P. Andrieichikov, N.V. Kholodova, G.N. Dorofeenko, *Zh. Org. Khim.*, 1977, **13**, 1566.
- [26] J.A. Van Allan, G.A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 1102.
- [27] W. Dilthey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1917, **50**, 1008.
- [28] M. Siemiatycki, R. Fugnitto, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, 538.
- [29] S.A. Basker, T. Riley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1972, **1**, 809.
- [30] W. Dilthey, B. Burger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1921, **54**, 825.
- [31] W.C. Doverly, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1389.
- [32] W. Schroth, G. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1969, **102**, 1214.
- [33] H.J.T. Bos, J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 1963, **82**, 845.
- [34] V.V. Mezheritski, A.L. Wasserman, G.N. Dorofeenko, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, 1972, **9**, 1163.
- [35] W. Schroth, G. Fischer, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1969, **102**, 1214.
- [36] W. Schroth, G. Fischer, J. Rottmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1969, **102**, 1202.
- [37] W. Schroth, G. Fischer, *Angew. Chem.*, 1963, **75**, 574.
- [38] G.W.A. Fowlers, A.D. Rice, K.J. Shanton, *J. Chem. Res.*, 1977, 3.
- [39] F. Feist, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1925, **58**, 231.
- [40] R. Robinson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1934, **67**, 85.
- [41] A.T. Balaban, A. Bota, F. Chiraleu, E. Sliu, A. Hanes, C. Draghici, *Rev. Roum. Chim.*, 1977, **22**, 1003.

-
- [42] A.T. Balaban, M. Gavat, P.T. Frangopol, M. Mocan, C.D. Nenitzescu, *Rev. Roum. Chim.*, 1964, **9**, 79.
- [43] S.E. Earnest, D.B. Brown, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 815.
- [44] W. Schneider, F. Seebach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1921, **54**, 2285.
- [45] W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* 1916, **94**, 53.
- [46] O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1959, **92**, 2042.
- [47] R. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1965, **98**, 337.
- [48] W.C. Doverly, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1389.
- [49] W. Dilthey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1919, **52**, 1195.
- [50] R. Wizinger, P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 217.
- [51] R. Lombard, J.P. Stephan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, 1458.
- [52] S.V. Krivun, G.N. Dorofeenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 1964, **34**, 2091.
- [53] G.N. Dorofeenko, S.M. Lukjanov, E.S. Mackowskaja, *Zh. Org. Khim.*, 1972, **8**, 1960.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 grudnia 2016