

Ón-komplexálási stratégia az 1,9-diacil-dipirrometánok előállítására szolgáló acilezési eljárásokban

A tin-complexation strategy for use in acylation methods in the preparation of 1,9-diacyl dipyrromethanes

BRÉM Balázs, GÁL Emese, LOVÁSZ Tamás, PORUMB Dan, GĂINĂ Luiza

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
400028 Kolozsvár, Arany János utca. 11 szám, Románia,
balazs.brem@ubbcluj.ro

ABSTRACT

Phenothiazinyl-dipyrromethane with Vilsmeier reagent, or with EtMgBr in toluene followed by reaction with an acid chloride typically affords a mixture of 1-acyldipyrromethane 1,8-diacyl dipyrromethane and 1,9-diacyl dipyrromethane, or in case of the Vilsmeier reagent a mixture of formyl-dipyrromethanes. Acyl- and formyl dipyrromethanes typically afford amorphous powder upon attempted crystallization and streak expensively on column chromatography. To facilitate isolation of 1,9-diacyl respectively 1,9-diformyl species, the crude mixture is treated with dialkyl-tin(IV)-dichloride (R_2SnCl_2) and TEA in CH_2Cl_2 at room temperature. The tin-complexation process is selective for 1,9-diacyl(diformyl) species, yielding a hydrophobic 1,9-diacyl dipyrromethane-dialkyltin(IV) complex, while the dipyrromethane, 1-acyldipyrromethane, and 1,8-diacyl dipyrromethane do not form the corresponding tin complexes. The tin(IV) complexes were isolated by column chromatography, the first yellowish fraction were collected and concentrated to dryness.

Keywords: dipyrromethane, complexation, tin(IV)-complex, selective purification

ÖSSZEFOGLALÓ

Fenotiazinil-dipirrometán Vilsmeier-Haack-reagenssel dipirrometánok keverékét, vagy EtMgBr-vel toluolban savkloridokkal reagáltatva tipikusan 1-acil-dipirrometán, 1,8-diacil-dipirrometán és 1,9-diacil-dipirrometán keverékét eredményezi. Az acil- és formil-dipirrometánok jellemzően amorf szerkezetűek a kristályosítási kísérletek nem eredményeznek megfelelő elválasztást, az oszlopkromatográfias eljárások drágák és nagy mennyiségű anyagvesztéssel járnak. Az 1,9-diacil-, illetve 1,9-diformil-származékok izolálásának megkönnyítésére a nyers keveréket dialkil-ón(IV)-dikloriddal (R_2SnCl_2) és TEA-val kezeljük CH_2Cl_2 -ban szobahőmérsékleten. Az ón-komplexálási eljárás szelektív az 1,9-diacil(diformil)-származékokra, hidrofób 1,9-diacil-dipirrometán-dialkil-ón(IV)-kompleket eredményez, míg a dipirrometán, 1-acil-dipirrometán és 1,8-diacil-dipirrometán nem képeznek ón(IV)-kompleket. A kompleketek oszlopkromatográfiával izoláltuk, az első sárgás frakciót összegyűjtöttük és szárazra pároltuk.

Kulcsszavak: fenotiazinil-dipirrometán, komplexképzés, ón(IV)-komplekek, szelektív tisztítás

References:

- [1] P. D. Rao, S Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7323-7344.
- [2] M. Ptaszek, B. E. McDowell, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4328-4331.
- [3] Z. Liu, A. A. Yasseri, R. S. Loewe, A. B. Lysenko, V. L. Malinovskii, Q. Zhao, S. Surthi, Q. Li, V. Misra, J. S. Lindsey, D. Bocian, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5568-5577.
- [4] S. H. H. Zaidi, K. Muthukumaran, S. Tamaru, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8356-8365