

Синтез N-арил- та N-алкілпіридинієвих солей

¹В.Ф Валюк, ²В. Г Пивоваренко

¹Уманський державний педагогічний університет ім. Павла Тичини, природничо-географічний факультет, кафедра агробіотехнологій та хімії, 02003, Україна, Умань, вул. Садова 2, e-mail: Vvalyuk@mail.ru

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра органічної хімії. 01033 Україна, Київ, вул. Володимирська, 64.

Синтезовано N-арил- і N-алкілгексагідродигідродипіридинієві солі двоколбовим методом:

1. нейонні високосиметричні проміжні сполуки – похідні 1,4-дигідродипіридину виділяли у кристалічному вигляді (вихід при цьому становить 80-90%);
2. 1,4-дигідродипіридину окиснювали еквімолярною кількістю концентрованої соляної кислоти і пероксиду водню у піридинієві солі.

Ключові слова: дигідродипіридинієві солі, N-арил- і N-алкілгексагідродигідродипіридинієві солі.

Вступ.

N-заміщені октагідродигідродипіридинієві солі були отримані в індивідуальному вигляді в реакціях 1,5-дикетонів з первинними амінами [1-4]. Серія робіт Камінського і Тиліченка [2] присвячена вивченню конденсації 1,5-дикетонів з альдегідами та первинними амінами з утворенням N-заміщених продуктів: 1,2,3,4,5,6,7,8-октагідродигідродипіридинієві та солей 1,2,3,5,6,7-гексагідродигідродипіридинієві.

Серед дигідродипіридинієвих солей описані N-заміщені солі 2,3,5,6-бістриметилдигідродипіридинієві без замісників у бічних ароматичних кільцях [5], 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%.

Методика експерименту.

Загальна методика синтезу N-метилдигідродипіридинієвих солей (1-2)

8-(4-Гідрокси-3-метоксибеніл)-3,5-ді[(E)-1-(4-гідрокси-3-метоксибеніл)метиліден]-4-метил-1,2,3,5,6,7-гексагідродигідродипіридинієвий хлорид (2).

До розчину 4-гідрокси-3-метоксибензальдегіду (7.6 г; 0.05 моль) в абсолютному спирті (50 мл.) додають циклопентанон (1.8 мл; 0.025 моль), метиламінгідрохлорид (0.85 г; 0.025 моль), ацетат натрію (1.1 г; 0.025 моль), каталітичні кількості пероксиду водню та нагрівають протягом 2 годин при температурі (70-80°C), контролюючи повноту проходження реакції хроматографічно. Після припинення нагрівання реакційну суміш охолоджують при кімнатній температурі 12 годин. Осад відфільтровують, промивають водою та перекристалізують з суміші ДМФ - оцтова кислота (2:1).

Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, DMSO-*d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.46с, 2H(H-олефін); 7.31с, 2H(H-2); 7.13д, J=8 Гц, 2H(H-5); 7.21д, J=8 Гц, 2H(H-6); 4.05с, 6H(-OCH₃); 10.08с, 2H(OH); Замісник в положенні 8: 7.46с, 1H(H-2); 7.04д, J=8 Гц, 1H(H-5); 7.35д, J=8 Гц, 1H(H-6); 3.95с, 3H(-OCH₃); 10.06с, 1H(OH); Замісник N-R: 4.84с, 3H(-CH₃); Метиленові групи: 3.49м, 4H; 3.23м, 4H.

8-(4-Гідроксибеніл)-3,5-ді[(E)-1-(4-гідроксибеніл)метиліден]-4-метил-1,2,3,5,6,7-гексагідродигідродипіридинієвий хлорид (1), отримано аналогічно 2. Сигнали в спектрі

¹H-ЯМР, ДМСО- *d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.56с, 2H(Н-олефін); 6.92д, J=8 Гц, 4H(Н-3,5); 7.44д, J=8 Гц, 4H(Н-2,6); 10.17с, 2H(OH); Замісник в положенні 8: 6.96д, J=8 Гц, 2H(Н-3,5); 7.40д, J=8 Гц, 2H(Н-2,6); 10.10с, 1H(OH); Замісник N-R: 4.61с, 3H(-CH₃); Метиленові групи: 3.24м, 4H; 3.10м, 4H.

4-(3-Метоксипропіл)-8-феніл-3,5-ді[(E)-1-фенілметиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[b,e]піридиній хлорид (5). Відповідний дициклопентанодигідропіридин розчиняють в етанолі та нагрівають з еквімолярною кількістю конц. HCl та пероксиду водню до зникнення вихідних сполук (2-3 години, контроль здійснюють методом ТШХ). Для повноти виділення продукту реакції суміш витримують 4-5 діб (при коротших витримках вихід солі був менший). Потім осад відфільтровують, послідовно промивають спиртом, водою, розбавленою соляною кислотою і знову водою до рН 7, та перекристалізують з ізопропанолу. Фільтрати розбавляють водою, при цьому виділяють додаткові кількості хлоридів.

Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- *d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.40с, 2H(Н-олефін); 7.56-7.59м, 6H(Н-2,4,6); 7.47-7.52м, 4H(Н-3,5); Замісник в положенні 8: 7.73м, 3H(Н-2,4,6); 7.42м, 2H(Н-3,5);

Замісник N-R: 3.41м, 2H(1-CH₂); 2.35м, 2H(2-CH₂); 3.33м, 5H(3-CH₂, -OCH₃); Метиленові групи: 3.00м, 4H; 3.24м, 4H.

Хлориди (3-4) отримують аналогічно 5.

8-Феніл-3,5-ді[(E)-1-фенілметиліден]-4-пропіл-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[b,e]піридиній хлорид (3). Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- *d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.23с, 2H(Н-олефін); 7.40д, J=8 Гц, 4H(Н-2,6); 7.60т, 4H(Н-3,5); 7.53м, 2H(Н-4); Замісник в положенні 8: 7.48д, J=8 Гц, 2H(Н-2,6); 7.58т, 2H(Н-3,5); 7.50м, 1H(Н-4); Замісник N-R: 3.28м, 2H(1-CH₂); 2.13м, 2H(2-CH₂); 0.91т, 3H(3-CH₃); Метиленові групи: 3.30м, 4H; 2.90м, 4H.

4-Пропіл-8-(2-тіоніл)-3,5-ді[(E)-1-(2-тіоніл)метиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[b,e]піридиній хлорид (4). Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- *d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.25с, 2H(Н-олефін); 7.54 д, J=5 Гц, 2H(Н-3); 7.56т, 2H(Н-4); 7.83д, J=5 Гц, 2H(Н-5); Замісник в положенні 8: 7.27д, J=5 Гц, 1H(Н-3); 7.34т, 1H(Н-4); 7.73д, J=5 Гц, 1H(Н-5); Замісник N-R: 3.52т, J=5 Гц, 2H(1-CH₂); 2.08м, 2H(2-CH₂); 1.17т, J=5 Гц, 3H(3-CH₃); Метиленові групи: 3.39м, 4H; 3.27м, 4H.

8-(4-Метоксифеніл)-3,5-ді[(E)-1-(4-метоксифеніл)метиліден]-4-(3-метоксипропіл)-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[b,e]піридинію перхлорат (10).

Відповідний піридин кількістю 1г розчиняють при нагріванні в 50 мл етанолу і додають еквімолярні кількості концентрованої соляної кислоти та пероксиду водню. Реакційну суміш нагрівають протягом 2-3 годин до зникнення вихідних сполук (контроль здійснюють методом ТШХ). Після припинення нагрівання суміш охолоджують та додають 150 мл води. Розчин фільтрують і до фільтрату впродовж 3-4 хвилин при перемішуванні додають 0.6 мл 70%-ної хлорної кислоти. Осад відфільтровують, промивають водою до рН 7, сушать.

Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- *d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.32д, 2H(Н-олефін); 7.53д, J=8 Гц, 4H(Н-2,6); 7.02д, J=8 Гц, 4H(Н-3,5); 3.81с, 6H(4-OCH₃); Замісник в положенні 8: 7.45д, J=8 Гц, 2H(Н-2,6); 7.08д, J=8 Гц, 2H(Н-3,5); 3.86с, 3H(4-OCH₃); Замісник N-R: 3.37т, 2H(1-CH₂); 2.32м, 2H(2-CH₂); 3.64м, 2H(3-CH₂); 3.85с, 3H(-OCH₃); Метиленові групи: 3.03м, 4H; 3.23м, 4H.

Перхлорати 6-9 синтезують аналогічно (10), з відповідних 8-(арил)-3,5-ді[(E)-арилметиліден]-4-R-1,2,3,4,5,6,7,8-октагідродициклопентано[b,e]піридинів, отримують хлориди і без індивідуального виділення переводять їх шляхом іонного обміну в перхлорати.

4,8-Дифеніл-3,5-ді[(E)-1-фенілметиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[b,e]піридинію перхлорат (6). Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- *d*₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.76с, 2H(Н-олефін); 7.08д, J=8 Гц, 4H(Н-2,6); 7.57т, J=8 Гц, 2H(Н-3,5); 7.25м, 1H(Н-4); Замісник в положенні 8: 7.29д, J=8 Гц, 2H(Н-2,6); 7.58т, J=8 Гц, 2H(Н-3,5);

7.26м, 1H(H-4); Замісник N-R: 7.81д, J=8 Гц, 4H(H-2,6); 7.56т, J=8 Гц, 2H(H-3,5); 7.97м, 1H(H-4); Метиленові групи: 3.09м, 4H; 3.27м, 4H.

8-(4-Метоксифеніл)-3,5-ді[(E)-1-(4-метоксифеніл)метиліден]-4-феніл-1,2,3,5,6,7-гексагідродиициклопентано[b,e]піридинію перхлорат (7). Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- d₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.65с, 2H(H-олефін); 7.02д, J=8 Гц, 4H(H-2,6); 6.82д, J=8 Гц, 4H(H-3,5); 3.79с, 6H(4-OCH₃); Замісник в положенні 8: 7.54д, J=8 Гц, 2H(H-2,6); 7.10д, J=8 Гц, 2H(H-3,5); 3.88с, 3H(4-OCH₃); Замісник N-R: 7.80-7.85м, 5H; Метиленові групи: 3.12м, 4H; 3.21м, 4H.

8-(4-Хлорофеніл)-3,5-ді[(E)-1-(4-хлорофеніл)метиліден]-4-феніл-1,2,3,5,6,7-гексагідродиициклопентано[b,e]піридинію перхлорат (8). Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- d₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 5.66с, 2H(H-олефін); 6.99д, J=8 Гц, 4H(H-2,6); 7.28д, J=8 Гц, 4H(H-3,5); Замісник в положенні 8: 7.27д, J=3 Гц, 2H(H-2,6); 7.53д, J=3 Гц, 2H(H-3,5); Замісник N-R: 7.77-7.79м, 3H(H-2,4,6); 7.90м, 2H(H-3,5); Метиленові групи: 3.04м, 4H; 2.20м, 4H.

8-(4-Хлорофеніл)-3,5-ді[(E)-1-(4-хлорофеніл)метиліден]-4-пропіл-1,2,3,5,6,7-гексагідродиициклопентано[b,e]піридинію перхлорат (9). Сигнали в спектрі ¹H-ЯМР, ДМСО- d₆, δ, м. ч.: Замісники в положенні 3 і 5: 6.31, 2H(H-олефін); 7.48д, J=8 Гц, 4H(H-2,6); 7.57д, J=8 Гц, 4H(H-3,5); Замісник в положенні 8: 7.51д, J=8 Гц, 2H(H-2,6); 7.59д, J=8 Гц, 2H(H-3,5); Замісник N-R: 4.09м, 2H(1-CH₂); 3.53м, 2H(2-CH₂); 1.14т, J=5 Гц, 3H(3-CH₃); Метиленові групи: 3.01м, 4H; 2.24м, 4H;

Таб. 1. Характеристики синтезованих сполук 1-10.

Сполуки	Вихід %	Емпірична формула	Молекул. маса	M ⁺ -іон*	Т. пл., °C
1	20	C ₃₂ H ₂₈ NO ₃ (Cl)	474.57	473	300 (*)
2	23	C ₃₅ H ₃₄ NO ₆ (Cl)	564.65	563	230 (*)
3	70	C ₃₄ H ₃₂ N (Cl)	454.63	454	159
4	72	C ₂₈ H ₂₆ NS ₃ (Cl)	472.71	472	150
5	75	C ₃₅ H ₃₄ NO (Cl)	484.66	484	156
6	78	C ₃₇ H ₃₀ N (ClO ₄ ⁻)	488.64	488	107(*)
7	73	C ₄₀ H ₃₆ NO ₃ (ClO ₄ ⁻)	578.72	578	105(*)
8	78	C ₃₇ H ₂₇ Cl ₃ N (ClO ₄ ⁻)	591.98	-	94(*)
9	81	C ₃₄ H ₂₉ Cl ₃ N (ClO ₄ ⁻)	557.97	-	101(*)
10	85	C ₃₈ H ₄₀ NO ₄ (ClO ₄ ⁻)	574.73	-	92(*)

*-Температура розкладу.

Результати та їх обговорення.

У перших спробах синтезу N-метилдициклопентанопіридинієвих солей ми намагались проалкілювати дициклопентанопіридини по атому азоту шляхом тривалого нагрівання (90°C, 15 діб) вихідної сполуки з йодистим метилом у запаяній ампулі. Проте, в таких умовах методом ТШХ-аналізу було зареєстровано утворення лише незначних кількостей піридинієвої солі, яка на відміну від вихідної сполуки (блакитна флуоресценція), мала яскраво-жовту флуоресценцію. Труднощі в алкілюванні атома азоту дициклопентанопіридину, очевидно пояснюються значними стеричними перешкодами, які створюють атоми гідрогену метиліденових груп.

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.

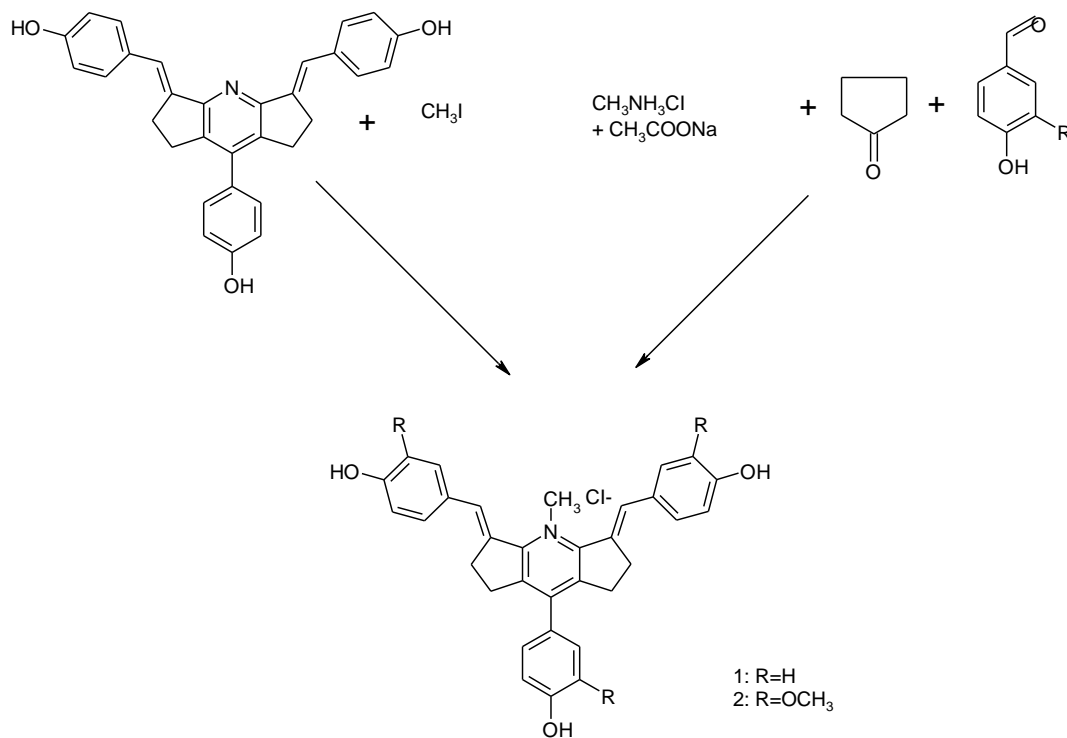


Схема 1.

В спектрах ПМР піридинієвих солей 1-2 крім сигналів ароматичних протонів замісників у положеннях 3, 5 та 8 (6.92-7.46 м. ч.) і метиленових протонів (3.02-3.15 м.ч.), спостерігається характерний трипротонний синглет N-метильної групи при 4.61 м. ч. Ці дані знаходяться у повній відповідності з даними, опублікованими раніше [6-8].

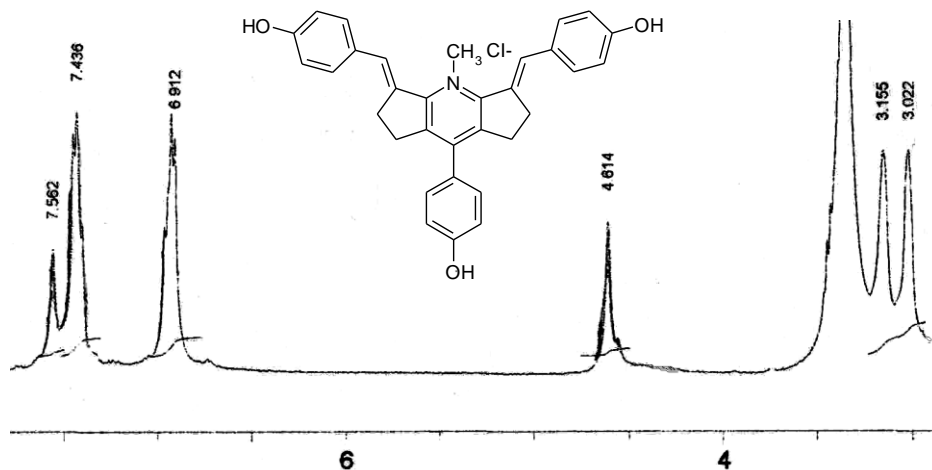


Рис. 1. Спектр ¹H-ЯМР сполуки 1.

Беручи до уваги, що в умовах синтезу дигідропіридинів (3-5) 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% (схема 2). У багатьох випадках реакція супроводжувалась сильним осмоленням.

В подальших дослідях 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 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.

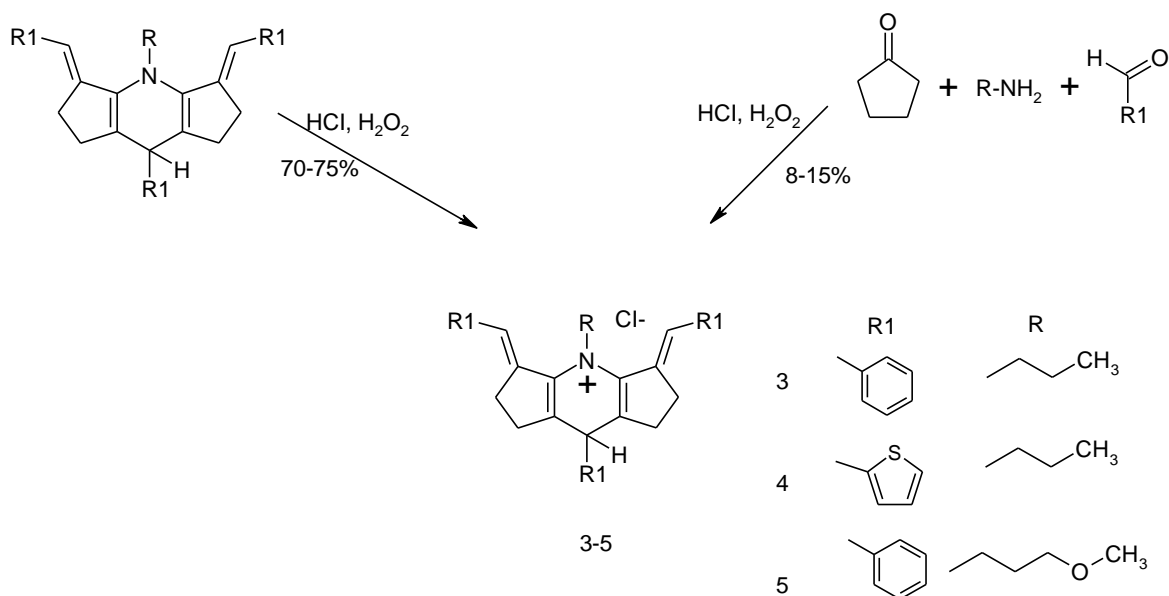


Схема 2.

Перхлорати дициклопентано[*b,e*]піридинію 6-8 синтезували аналогічно хлоридам 3-5, з відповідних дигідропіридинів, отримуючи спочатку хлориди і далі, без виділення хлориди переводили в перхлорати.

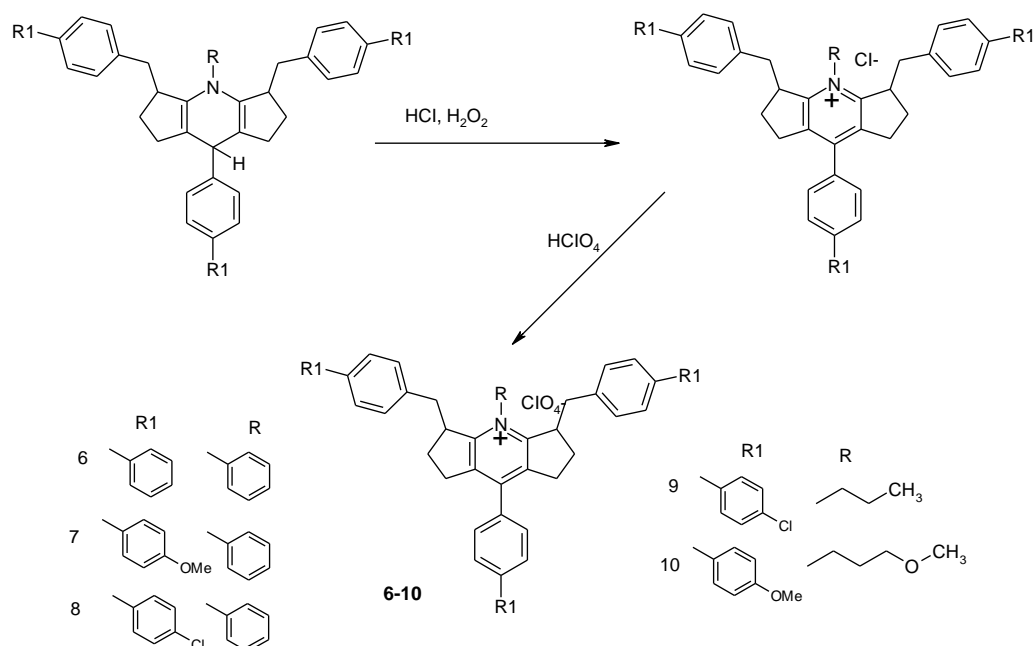


Схема 3.

На відміну від дигідропіридинів, які є безбарвними, солі гексагідродигідропіридинію 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 [9-12]. 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. Наприклад, при хроматографуванні на пластинках Silufol UV-254 плями сполук дигідропіридинів при незначному нагріванні набувають яскраво-червоного, чи оранжевого забарвлення. Отже, при нагріванні навіть у присутності слабокислого силікагелю дициклопентанодигідропіридинієві солі досить швидко окиснюються [13-16].

Для солей піридинію 3-5 маса молекулярного йону за даними мас-спектрометрії співпадає з молекулярною масою запропонованої для них структури.

ІЧ спектри перхлоратів дициклопентанодигідропіридинію 6-10 містять інтенсивну смугу ν_{C-O} при 1100 см^{-1} , та при 1600 см^{-1} також досить інтенсивну смугу $\nu_{C=C}$ ариліденового зв'язку [17].

Найбільш інформативними для доказу структури синтезованих сполук є дані ^1H -ЯМР спектроскопії (рис. 2). Для всіх отриманих солей головною ознакою є відсутність однопротонного синглету в області 4.30-4.80 м.ч (сигнал протону 8-Н дигідропіридинової системи) – сигналу, характерного для всіх вихідних сполук, дициклопентанодигідропіридинів.

Також для солей гексагідродигідропіридинію характерний зсув сигналів метиленових груп у більш слабкі поля, до 3.24-3.49 м.ч. (в дигідропіридинів 2.05-2.80 м.ч.). Сигнали олефінових протонів синтезованих солей навпаки, знаходяться у більш сильних полях – 5.23-5.65 м.ч., ніж відповідні сигнали в спектрах ПМР дигідропіридинів (6.49-7.44 м.ч.).

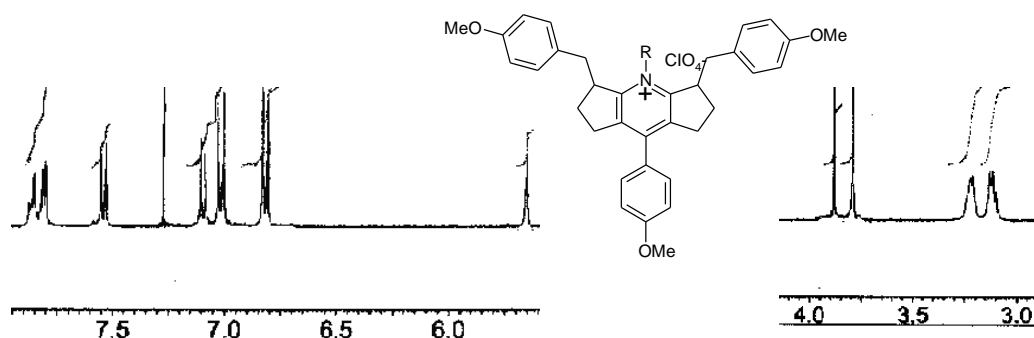


Рис. 2. Спектр ^1H -ЯМР сполуки 7.

Висновки.

Розроблено зручний і ефективний двоколбовий варіант синтезу піридинієвих солей. Синтезовано ряди ряди N-арил- і N-алкілгексагідродигідропіридинієвих солей.

Література

1. Кривенько А.П., Федотова О.В., Николаева Т.Г., Комягин Н.Т., Юдович Л.М., Харченко В.Г. Насыщенные азотсодержащие гетероциклы. Синтез и пространственное строение N-R-дициклопентано[b,e]пиперидинов // ХГС. – 1988. – №8. – С. 1094-1099.
2. Каминский В.А., Тиличенко М.Н. О взаимодействии 2,2'-метилендициклопентанона с анилином. // ЖОХ. – 1969. – Т. 5, № 1-2. – С. 186-187.

3. Саверченко А.Н., Беккерова З.Р., Каминский В.А., Тиличенко М.Н. Реакция 1,5-дикетонов. Взаимодействие алициклических 1,5-дикетонов с первичными алифатическими аминами. // ХГС. – 1974. – № 2. – С. 243-246.
4. Саверченко А.Н., Каминский В.А., Тиличенко М.Н. Реакции 1,5-дикетонов. Взаимодействие 2,3-тетраметил-4-*R*-бицикло[3,3,1]нонанон-9-олов-2 с анилином. // ХГС. – 1973. – №3. – С. 384-386.
5. Каминский В.А., Степанченко И.В., Тиличенко М.Н. Гидроакридины и родственные соединения. *N*-замещенные 2,3,5,6-бистриметиленпиридины и 2,3-триметиленгидрохинолины // ХГС. – 1979. – № 9. – С. 1251-1254.
6. Knyazhansky M.I., Kharlanov V.A., Tymiansky Y.R. Adiabatic structural relaxation in heterocyclic nitrogen-containing cations The structure, absorption and fluorescence of the 2,4,6-triaryl-substituted pyridinium cations // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 1998. – Vol. 118, № 3. – P. 151-156.
7. Тымянский Я.Р., Княжанский М.И., Фейгельман В.М., Харланов В.А. Молекулярно-структурные аспекты формирования свойств спектральной люминесценцией арилзамещенных катионов пиридиния // Журнал прикладной спектроскопии. – 1985. – Т. 42, № 4. – С. 574-579.
8. Харланов В.А., Тымянский Я.Р., Княжанский М.И. Проявление структурной релаксации арилзамещенных катионов пиридиния в спектрах флуоресценции // Оптика и Спектроскопия. – 1985. – Т. 58, №5. – С. 1147-1149.
9. Katritzky A.R., Basinski W., Ou Y.X., Musumarra G., Patel R.C. Kinetics and mechanisms of nucleophilic displacements with heterocycles as leaving groups // Journal of the Chemical Society. – 1982. – Vol 9. – P. 1972-1999.
10. Алдошин С.М., Тымянский Я.Р., Дяченко О.А., Атовнян Л.О., Княжанский М.И., Дорофеев Г.Н. Спектрально-люминесцентные свойства и строение перхлоратов 1-оксифенил замещенных 2,4,6-трифенилпиридиния // Известия Академии Наук СССР. – 1981. – Т. 10. – С. 2270-2279.
11. Улдрикс Я.Р., Кумерова А.О, Дубур Г.Я. Окисление 1,4-дигидропиридинов. Реакционная способность при окислении хлоранилом // ХГС. – 1973. – Т. 5. – С. 691-694.
12. Страдынь Я.П., Дубур Г.Я., Бейлис Ю.И., Уолдрикс Я.Р., Короткова А.Ф. Вольтамперонитрия производных 1,4-дигидропиридина. Потенциалы электрохимического окисления 3,5-диацил и 3,5-ди(алкилоксикарбонил)-1,4-дигидропиридинов в ацетонитриле // ХГС. – 1972. – Т. 1. – С. 84-87.
13. Knyazhansky M.I., Kharlanov V.A., Tymiansky Y.R. Adiabatic structural relaxation in heterocyclic nitrogen-containing cations The structure, absorption and fluorescence of the 2,4,6-triaryl-substituted pyridinium cations // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 1998. – Vol. 118, № 3. – P. 151-156.
14. Коноплева Н.Р., Страдынь Я.Р., Скворцов Н.П., Дубур Г.Я, Водзинский Ю.В. Электрохимическое окисление 1,4-дигидропиридинов на графитных электродах // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1983. –Т. 6. – С. 678-82.
15. Катрицкий А.Р., Агха Б., Вилле Д.З., Лунт Э., Княжанский М.И., Тымянский Я.Р., Пышев А.И. Фотоциклизация 1,2-диарил-и фотобициклизация 1,2,6-триарилпиридиниевых катионов // ХГС. – 1984. – Т. 11. – С. 1509-1518.
16. Тымянский Я.Р., Фейгельман В.М., Княжанский М.И., Холодова Н.В. Люминесценция и фотоциклизация *N*-нафтилзамещенных катионов пиридиния // ХГС. – 1984. – Т. 11. – С. 1528-1532.
17. Simalty-Siemiatycki M. Pirylium salts. Synthesis of pyrylium perchlorates by condensative dehydrogenation with the triphenylmethyl cation // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1965. – Vol. 7. – P. 1944-1950.

РЕФЕРАТ

УДК 547;542.06;541.65./654

Синтез N-арил- та N-алкілпіридинієвих солей. Валюк В.Ф., Пивоваренко В. Г. Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2010.

Синтезовано N-арил- і N-алкілгексагідродіциклопентано[*b,e*]піридинієві солі двоколбовим методом:

3. нейонні високосиметричні проміжні сполуки – похідні 1,4-дигідропіридину виділяли у кристалічному вигляді (вихід при цьому становить 80-90%);
4. 1,4-дигідропіридини окиснювали еквімолярною кількістю концентрованої соляної кислоти і пероксиду водню у піридинієві солі.

Табл. 1. Схема 1-3. Рис. 2. Список літ.: 17 назв.

РЕФЕРАТ

УДК 547;542.06;541.65./654

Синтез N-арил- та N-алкилпиридиниевых солей. Валюк В.Ф., Пивоваренко В. Г. Научные записки Тернопольского национального педагогического университета им. Владимира Гнатюка. Серия: Химия. – 2010.

Синтезированы N-арил- и N-алкилгексагидродіциклопентано[*b,e*]піридинієвые соли двоколбовим методом:

1. неионные високосиметрические промежуточные соединения - производные 1, 4-дигидропиридина выделяли в кристаллическом виде (выход при этом составляет 80-90%);
2. 1,4-дигидропиридины окисляли эквимольным количеством концентрированной соляной кислоты и пероксида водорода в пиридинієвые соли.

Табл. 1. Схема 1-3. Рис. 2. Список лит.: 17 названий.

SUMMARY

УДК 547;542.06;541.65./654

Synthesis N-aryl and N-alkylhexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridinium salts. Valyuk V. F., Pivovarenko V. G. Scientific proceedings of Ternopil V. Hnatiuk national pedagogical university. Series: Chemistry. - 2010.

Are synthesised N-aryl and N-alkylhexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridinium salts by method:

1. Not ionic highly symmetric intermediate compound - derivatives 1,4-dihydropyridine allocated in a crystal kind (yield 80-90 %);
2. 1,4-dihydropyridine oxidised quantity of equimolar the concentrated hydrochloric acid and 30% hydrogen peroxide in pyridinium salts.

Table 1. Chart 1-3. Scheme. 2. References: 17 positions.