

Светлой памяти профессора  
Ревы Сафаровича Сагитуллина посвящается

А. К. Гаркушенко, Н. В. Поендаев, М. А. Воронцова,  
Г. П. Сагитуллина\*

## НИТРОПИРИДИНЫ

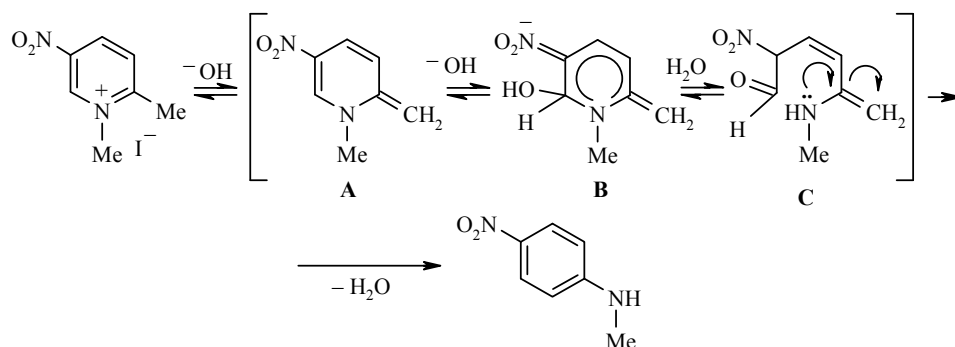
### 11.\* РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ НИТРОПИРИДИНИЯ В ЗАМЕЩЁННЫЕ НИТРОАНИЛИНЫ

Рециклизацией четвертичных солей нитропиридиния под действием оснований получены замещенные нитроанилины.

**Ключевые слова:** ангидрооснование, бифенил, замещенные нитроанилины, 3(5)-нитропиридины, 4-нитропиридин, псевдооснование, четвертичные соли пиридиния, рециклизация.

Целью настоящей работы является изучение синтетических возможностей рециклизации нитропиридиниевых солей. Впервые перегруппировка солей нитропиколина и нитролутидина в нитроанилины была выполнена в 80-х годах [2–4].

На раннем этапе исследований при написании схемы рециклизации нитропиридиниевых солей постулировалось образование ангидрооснования **A** и анионного  $\sigma$ -комплекса **B** в качестве интермедиатов.



В дальнейшем этот механизм был отвергнут по следующим причинам:

1. В ряде случаев (рециклизация индолизинов, соли никотиния, раскрытие солей Цинке и т. д.) образование ангидрооснования в принципе невозможно [5, 6];

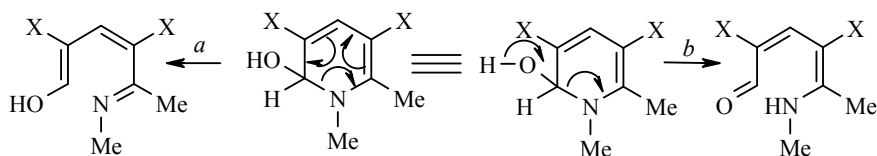
\* Сообщение 10 см. [1].

2. Соединения, ангидрооснования которых образуются легко, оказались

вообще не способными к рециклизации до тех пор, пока образование ангидрооснования не было блокировано [7].

Таким образом, логичнее постулировать в качестве интермедиатов рециклизации псевдооснования – нейтральные аналоги анионных  $\sigma$ -комплексов [8].

Из двух возможных вариантов раскрытия цикла псевдооснования – электроциклического (a) и ионного (b) –

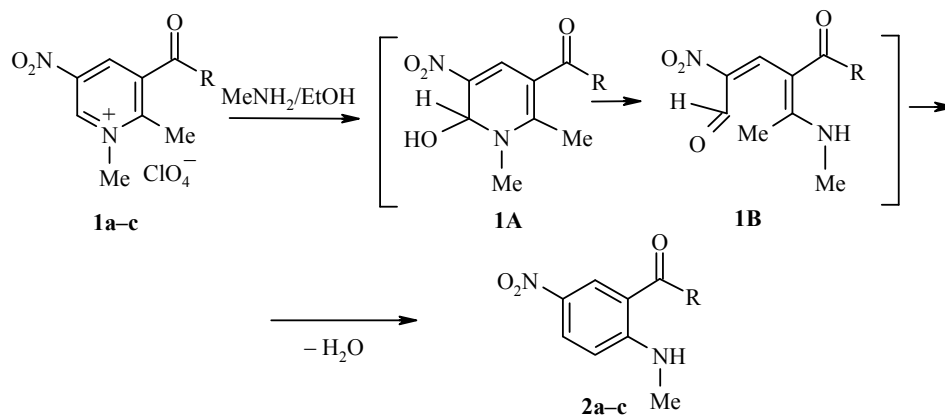


следует, по-видимому, предпочесть ионный вариант, поскольку:

1. Образование раскрытых форм никогда не отмечалось для нуклеофилов, не способных к ионному раскрытию цикла ( $X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-$  и т. д.).

2. Энтальпия образования иминных форм, образующихся при электроциклическом раскрытии, выше энтальпии образования енаминных форм при ионном раскрытии ( $\Delta H = -14$  ккал/моль) [9].

Рециклизация солей нитропиридиния **1a-c** под действием спиртового метиламина при комнатной температуре приводит к замещенным нитроанилинам **2a-c**. Гидроксил-анион атакует пространственно более доступное положение 6 пиридиниевых солей **1a-c** с образованием псевдооснования **1A**. Ионное раскрытие псевдооснования **1A** приводит к раскрытой форме **1B**, циклизация которой в замещенные нитроанилины **2a-c** происходит путём внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсации образующейся формильной группы с метильной группой.



1,2 a R = Me, b R = *cyclo*-Pr, c R = Ph

Продуктом перегруппировки соли 5-нитро-2-фенацилпиридиния **3** является [2-(метиламино)-5-нитрофенил](фенил)метанон (**2c**). При обработке раствора четвертичной соли пиридиния **3** основанием происходит депротонирование СН-кислотной метиленовой группы фенацильного заместителя с образованием устойчивого ангидрооснования **4**. Дальней-

шее превращение ангидрооснования **4** в псевдооснование **A** происходит путём присоединения к нему воды. Аналогичное равновесие в системе ангидрооснование–псевдооснование было описано О. Муммом на примере рециклизации соли 3,5-дикарбэтоксиколлидиния [10].

Образование бензольного цикла соединения **2с** происходит за счёт взаимодействия образующейся формильной группы и метиленового звена феноцильной группы в раскрытой форме **4В**.

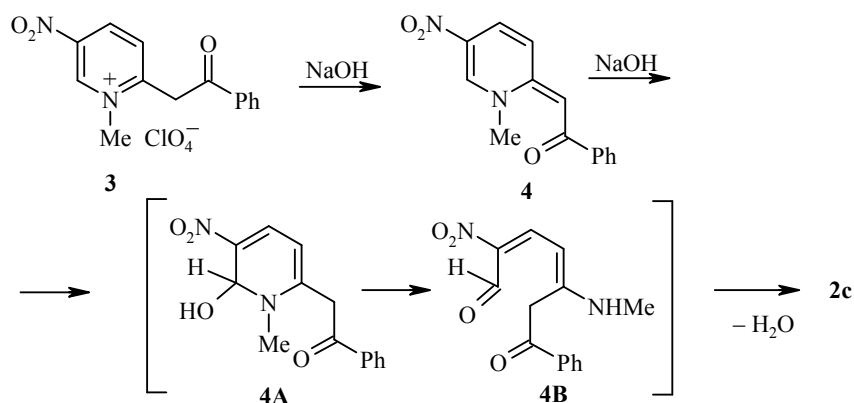
Перхлорат 5-нитро-2-фенацилпиридиния **3** был синтезирован кислотной гидратацией по Кучерову тройной связи четвертичной соли 1-метил-5-нитро-2-(фенилэтинил)пиридиния (**6**) и алкилированием 5-нитро-2-фенацилпиридина (**5**). Для замены метилсульфатного аниона на перхлоратный

Т а б л и ц а 1

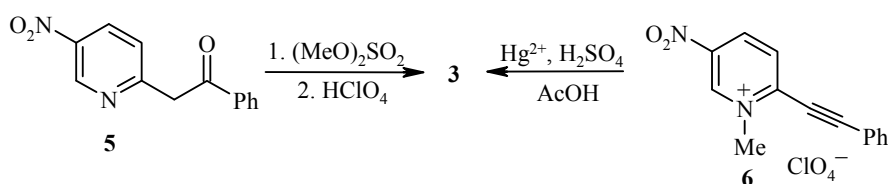
**Физико-химические характеристики и условия получения четвертичных солей пиридиния**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			Т. пл., °С*	Время, ч / температура, °С	Выход, %
		Вычислено, %					
		С	Н	N			
<b>1a</b>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<u>36.66</u>	<u>3.67</u>	<u>9.25</u>	136–137	3/70	87
		36.69	3.76	9.51			
<b>1b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<u>41.11</u>	<u>4.01</u>	<u>8.62</u>	150–151	4/80	72
		41.20	4.09	8.74			
<b>1c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<u>47.37</u>	<u>3.85</u>	<u>8.02</u>	228–229	4/80	81
		47.14	3.67	7.85			
<b>3</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<u>47.08</u>	<u>3.55</u>	<u>7.75</u>	202–203	2/80	64
		47.14	3.67	7.85			
<b>6</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>49.72</u>	<u>3.36</u>	<u>8.35</u>	193–194	2/70	78
		49.65	3.27	8.27			
<b>7</b>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>36.10</u>	<u>4.17</u>	<u>11.08</u>	231–232	8/70	81
		36.04	4.16	10.51			
<b>10a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<u>39.00</u>	<u>4.26</u>	<u>8.51</u>	145–146	48/70	82
		38.91	4.25	9.08			
<b>10b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	<u>43.07</u>	<u>4.56</u>	<u>8.41</u>	132–133	120/25	83
		43.11	4.52	8.38			
<b>10c</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<u>30.74</u>	<u>3.25</u>	<u>13.33</u>	>250 (разл.)	120/70	47
		30.83	3.23	13.48			
<b>10d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	<u>48.73</u>	<u>4.06</u>	<u>7.42</u>	196–197	120/25	86
		48.65	4.08	7.56			
<b>14</b>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>33.20</u>	<u>3.55</u>	<u>11.01</u>	124–125	5/70	76
		33.28	3.59	11.09			
<b>16a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>40.27</u>	<u>5.36</u>	<u>11.94</u>	183–184	72/25	52
		40.60	5.54	11.84			
<b>16b</b>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<u>43.44</u>	<u>5.92</u>	<u>11.20</u>	163–164	72/25	60
		43.12	6.03	11.18			

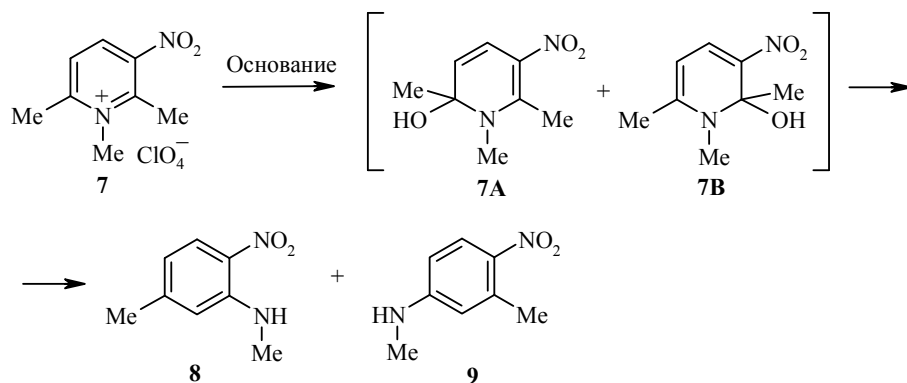
\* Растворители для кристаллизации: этанол (соединения **1a–c**, **10a,b,d**, **14**, **16a,b**), 50% уксусная кислота (соединение **3**), вода (соединение **6**), пропанол (соединение **7**), 10% хлорная кислота (соединение **10c**).



использовали 10% раствор хлорной кислоты. Обычно применяемый для этой цели насыщенный водный раствор перхлората натрия использовать нельзя, так как основности воды достаточно для депротонирования метиленовой группы метилсульфата пиридиния и образования ангидрооснования **4**.



При перегруппировке несимметричной четвертичной соли 3-нитролутидиния **7** под действием водно-спиртового раствора гидроксида натрия образуются изомерные *o*- и *p*-нитротолуидины **8** и **9** в соотношении 2.1:1, с общим выходом 56%. Схема рециклизации соли **7** с промежуточным образованием псевдооснований **7A** и **7B** предполагает атаку гидроксил-аниона по положениям 2 и 6 ядра. Преимущественное образование *o*-толуидина **8** указывает на преимущественную атаку гидроксил-аниона в *para*-положение по отношению к нитрогруппе соли **7**, являющееся пространственно более доступным.

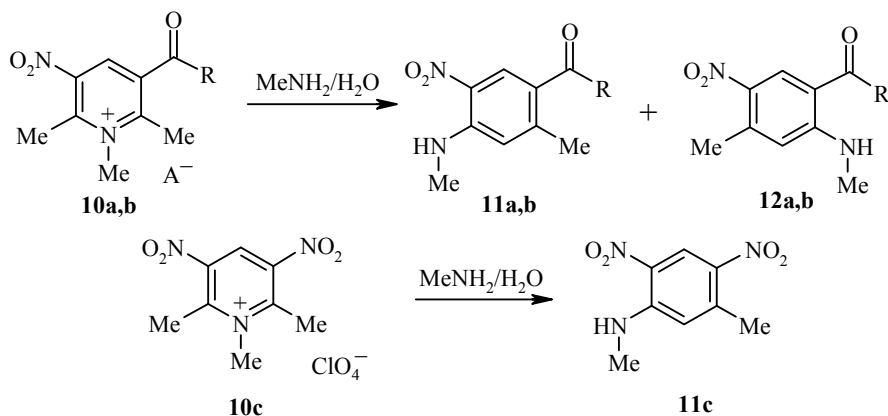


Основание: 10% NaOH или MeNH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

При рециклизации перхлората 3-нитролутидиния **7** под действием

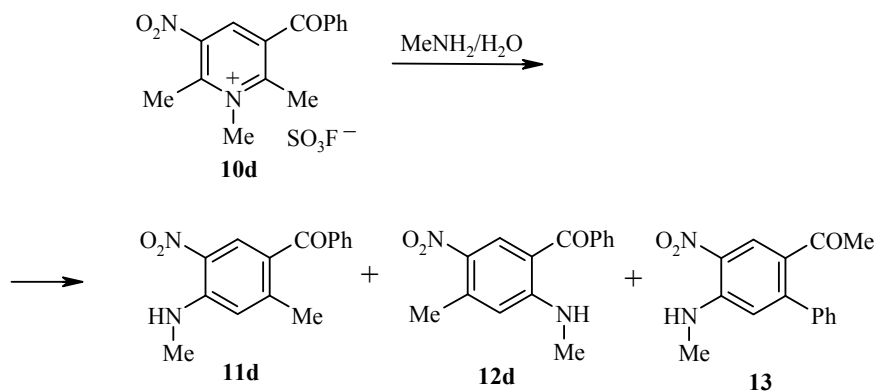
водного 41% раствора метиламина суммарный выход *o*- и *p*-нитротолуидинов **8** и **9** составил 52%, а соотношение *орто*- и *пара*-изомеров 2.5:1. При использовании 25% водного метиламина в рециклизации соли **7** суммарный выход изомеров тот же (51%), но существенно различается соотношение *орто*- и *пара*-изомеров, которое составляет 4.7:1 [4].

Аналогично рециклизуются соли 5-нитропиридиния **10a,b** под действием водного 41% метиламина с образованием изомерных нитроанилинов **11a,b** и **12a,b** с общим выходом 85–97%. По данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , наиболее электронодефицитным является  $\alpha$ -атом углерода в *пара*-положении к нитрогруппе, он преимущественно и атакуется основанием, что обеспечивает существенно больший выход замещенных *о*-нитроанилинов **11a,b**. В результате перегруппировки симметричной соли 3,5-динитропиридиния **10c** образуется только 2,4-динитротолуидин **11c**.



10–12 a R = Me, A = ClO<sub>4</sub>; b R = *cyclo*-Pr, A = SO<sub>3</sub>F

Перегруппировка соли **10d** приводит к образованию двух изомерных нитроанилинов **11d** и **12d** с общим выходом 55% в соотношении 1.1:1 и бифенила **13** с выходом 30%. Замыкание бензольного ядра с образованием бифенила **13** происходит с участием бензоильной группы в альдольно-кетоновой конденсации с метильной группой.



Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики и условия получения нитроанилинов

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Метод*	Выход, %
		С	Н	N			
<b>2a</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	149–150 [12]	А	72
<b>2b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>59.86</u> 59.99	<u>5.42</u> 5.49	<u>12.64</u> 12.72	160–161	А	60
<b>2c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	160–161 [13]	А Б Б	52 (из <b>1c</b> ) 40 (из <b>3</b> ) 60 (из <b>4</b> )
<b>8</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	–	–	73–74 [14]	Б В	38 37
<b>9</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	–	–	92–93 [15]	Б В	18 15
<b>11a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>57.75</u> 57.68	<u>5.72</u> 5.81	<u>13.54</u> 13.45	213–214	В	58
<b>11b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>61.59</u> 61.53	<u>5.82</u> 6.02	<u>11.74</u> 11.96	148–149	В	47
<b>11c</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<u>45.67</u> 45.50	<u>4.28</u> 4.30	<u>19.75</u> 19.90	171–172	В	30
<b>11d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>66.87</u> 66.66	<u>5.32</u> 5.22	<u>10.50</u> 10.36	149–150	В	30
<b>12a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>57.65</u> 57.68	<u>5.75</u> 5.81	<u>13.43</u> 13.45	167–168	В	39
<b>12b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>61.62</u> 61.53	<u>5.98</u> 6.02	<u>11.93</u> 11.96	106–107	В	40
<b>12d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>66.80</u> 66.66	<u>5.18</u> 5.22	<u>10.45</u> 10.36	186–187	В	25
<b>13</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>66.74</u> 66.66	<u>5.25</u> 5.22	<u>10.30</u> 10.36	139–140	В	30

\* А – со спиртовым метиламином, Б – с водно-спиртовой щелочью, В – с водным метиламином.

Четвертичная соль 4-нитропиридиния **14** под действием водно-спиртового раствора NaOH не рециклизуется в N-метил-3-нитроанилин, он не был обнаружен даже в следовых количествах. Гидроксил-анион атакует наиболее электродефицитное положение 4 пиридиниевой соли, что приводит к нуклеофильному *inco*-замещению нитрогруппы [11].

Реакция идет в рамках зарядового контроля и приводит к 1,2-диметилпиридин-4(1H)-ону (**15**). При взаимодействии соли 4-нитропиридиния **14** со спиртовыми метиламином и диметиламином нитрогруппа замещается на метиламинную и диметиламиновую, соответственно, что приводит к образованию замещенных 4-аминопиридиниевых солей **16a,b**.

Данные элементного анализа и спектральные характеристики впервые синтезированных соединений представлены в табл. 1–7.

Таким образом, нами установлено принципиальное различие в поведении четвертичных солей 3-, 4- и 5-нитропиридиния под действием оснований. Нитрогруппа в положении 3 и 5 ядра соли пиридиния активизирует присоединение нуклеофила в положения 2 и 6 ядра, сопровождаемое рециклизацией, а нитрогруппа в положении 4 ядра направляет атаку нуклеофила в положение 4, что приводит к нуклеофильному *inco*-замещению нитрогруппы.

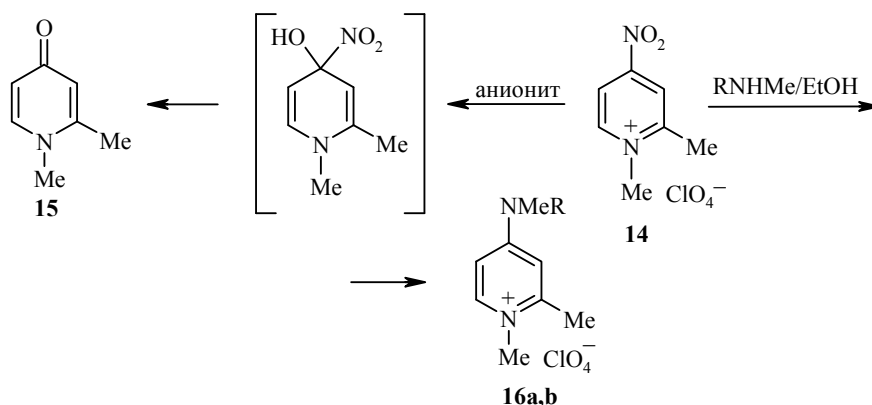


Таблица 3

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пиридиниевых солей

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*	
	N-CH <sub>3</sub> (с)	Остальные протоны
<b>1a</b>	4.44	2.75 (3H, с, COCH <sub>3</sub> ); 2.86 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 9.52 (1H, д, $^4J = 2.4$ , H-4); 10.21 (1H, д, $^4J = 2.4$ , H-6)
<b>1b</b>	4.44	1.27–1.35 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ); 2.57–2.88 (1H, м, CH); 2.88 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 9.43 (1H, д, $^4J = 2.2$ , H-4); 10.22 (1H, д, $^4J = 2.2$ , H-6)
<b>1c</b>	4.39	2.73 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 7.61–7.90 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 9.12 (1H, д, $^4J = 2.2$ , H-4); 9.68 (1H, д, $^4J = 2.2$ , H-6)
<b>3</b>	4.34	5.22 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.58–7.73 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.08–8.13 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.24 (1H, д, $^3J = 8.8$ , H-3); 9.14 (1H, д, $^3J = 8.8$ , $^4J = 2.4$ , H-4); 9.69 (1H, д, $^4J = 2.4$ , H-6)
<b>6</b>	4.54	7.53–7.72 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.83–7.88 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.39 (1H, д, $^3J = 8.8$ , H-3); 9.10 (1H, д, $^3J = 8.8$ , $^4J = 1.8$ , H-4); 9.65 (1H, д, $^4J = 1.8$ , H-6)
<b>7</b>	4.15	2.88 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 2.91 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 8.15 (1H, д, $^3J = 8.7$ , H-5); 8.96 (1H, д, $^3J = 8.7$ , H-4)
<b>10a</b>	4.21	2.71 (3H, с, COCH <sub>3</sub> ); 2.88 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.93 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 9.31 (1H, с, H-4)
<b>10b</b>	4.21	1.23–1.37 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ); 2.53–2.62 (1H, м, CH); 2.89 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.94 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 9.23 (1H, с, H-4)
<b>10c</b>	4.26	3.00 (6H, с, 2,6-CH <sub>3</sub> ); 9.28 (1H, с, H-4)
<b>10d</b>	4.24	2.73 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.99 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 7.61–7.68 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.80–7.87 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 9.20 (1H, с, H-4)
<b>14</b>	3.97	2.60 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 7.12 (1H, д, $^3J = 7.1$ , $^4J = 2.9$ , H-5); 7.19 (1H, д, $^4J = 2.9$ , H-3); 8.55 (1H, д, $^3J = 7.1$ , H-6)
<b>16a</b>	3.78	2.51 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.86 (3H, д, $J = 5.0$ , NHCH <sub>3</sub> ); 6.76 (1H, д, $^3J = 7.2$ , $^4J = 2.8$ , H-5); 6.82 (1H, д, $^4J = 2.8$ , H-3); 8.24 (1H, д, $^3J = 7.2$ , H-6); 8.34 (1H, уш. с, NHCH <sub>3</sub> )
<b>16b</b>	3.83	2.53 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 3.16 (6H, с, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 6.90 (1H, д, $^3J = 7.8$ , $^4J = 2.4$ , H-5); 6.96 (1H, д, $^4J = 2.4$ , H-3); 8.18 (1H, д, $^3J = 7.8$ , H-6)

\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали в ДМСO-d<sub>6</sub> (соединения **1a–c**, **7**, **10a,b,d**, **14** и **16a,b**) и CD<sub>3</sub>CN (соединения **3**, **6** и **10c**).

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C соединений **1a–c**, **10a–d**, **14** и **16b**

Соединение	Химические сдвиги (DMSO-d <sub>6</sub> ), δ, м. д. *										
	2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Сигналы других групп		
<b>1a</b>	18.40	–	47.36	160.41	138.84	137.05	143.52	144.74	30.57 (COCH <sub>3</sub> ); 197.85 (COCH <sub>3</sub> )		
<b>1b</b>	18.69	–	47.27	159.94	139.37	137.06	143.70	144.66	14.18 (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 22.21 (CH); 199.81 (CO)		
<b>1c</b>	18.88	–	47.13	159.47	138.68	137.58	144.00	144.48	129.22 (C-2',6'); 130.48 (C-3',5'); 133.50 (C-4'); 134.66 (C-1'); 190.60 (COPh)		
<b>7</b>	22.27	17.92	42.08	161.22	127.18	138.80	147.45	151.97	–		
<b>10a</b>	18.54	19.82	42.81	159.74	136.49	137.28	146.69	153.58	27.96 (COCH <sub>3</sub> ); 196.28 (COCH <sub>3</sub> )		
<b>10b</b>	18.75	20.17	42.77	159.13	137.16	137.04	147.60	153.47	14.05 (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 22.15 (CH); 199.89 (CO-c-Pr)		
<b>10c</b>	19.61	19.61	41.75	158.82	148.05	136.00	148.05	158.82	–		
<b>10d</b>	18.46	20.57	42.71	158.56	136.39	137.38	147.02	153.59	129.27 (C-2',6'); 130.41 (C-3',5'); 135.49 (C-4'); 134.68 (C-1'); 190.79 (COPh)		
<b>14</b>	19.63	–	43.16	169.88	112.41	156.34	114.67	147.25	–		
<b>16b</b>	19.38	–	41.48	151.48	105.97	156.05	107.73	143.70	39.48 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		

\* Спектр ЯМР <sup>13</sup>C соединения **10c** снимали в CD<sub>3</sub>CN.



## ИК спектры нитроанилинов

Соединение	$\nu, \text{cm}^{-1}$		
	NO <sub>2</sub>	NH	C=O
<b>2a</b>	1582, 1321	3301	1632, 1612
<b>2b</b>	1584, 1323	3241	1630, 1618
<b>2c</b>	1580, 1321	3281	1626, 1611
<b>8</b>	1580, 1330	3371	–
<b>9</b>	1528, 1357	3357	–
<b>11a</b>	1555, 1391	3366	1661, 1613
<b>11b</b>	1560, 1384	3373	1658, 1627
<b>11c</b>	1580, 1536, 1357, 1322	3359	–
<b>11d</b>	1562, 1351	3339	1680, 1614
<b>12a</b>	1566, 1348	3308	1638, 1612
<b>12b</b>	1567, 1345	3282	1627, 1606
<b>12d</b>	1552, 1352	3318	1621, 1610
<b>13</b>	1569, 1351	3367	1648, 1615

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Simex FT-801 (на приставке однократного нарушенного внутреннего отражения). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **1a–c**, **2b**, **3** и **6** записаны на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС, соединений **4**, **7–16** – на Bruker Advance DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт остаточные протоны дейтерированного растворителя. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C записаны на спектрометре Bruker Advance DRX-400 (100 МГц) с использованием растворителя в качестве внутреннего стандарта. Элементный анализ выполнен на анализаторе Perkin–Elmer CHN Analyzer. Для колоночной хроматографии использовался силикагель марки Merck 60A, 0.060–0.200 мм. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

**Получение четвертичных солей пиридиния 1a–c, 6, 7, 10a, 14** (общая методика). Нагревают 5 ммоль смеси соответствующего пиридина (5-нитро-2-(фенилэтил)пиридина [1], 3-ацил-2-метил-5-нитропиридина [16], 3-ацетил-2,6-диметил-5-нитропиридина [17], 2,6-диметил-3-нитропиридина [18] или 2-метил-4-нитропиридина [19]) и 1.9 г (15 ммоль) диметилсульфата (условия реакции указаны в табл. 1). Реакционную смесь охлаждают, промывают (3 × 10 мл) сухим эфиром, эфир декантируют. Остаток растворяют в 5 мл воды и добавляют к нему насыщенный водный раствор 0.64 г (5.3 ммоль) перхлората натрия, выпавший перхлорат пиридиния отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

**Перхлорат 1-метил-5-нитро-2-(2-оксо-2-фенилэтил)пиридиния (3)**. Смесь 1.69 г (5 ммоль) соли **6**, 0.4 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.56 г (5.2 ммоль) сульфата ртути(II) в 17.5 мл 90% раствора уксусной кислоты нагревают 2 ч при 80 °С. Реакционную смесь фильтруют и добавляют при охлаждении концентрированную хлорную кислоту. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают 10% раствором хлорной кислоты.

**2-(1-Метил-5-нитропиридин-2(1H)-илиден)-1-фенилэтанон (4)**. Смесь 0.24 г (1 ммоль) 2-(5-нитропиридин-2-ил)-1-фенилэтанона [1] и 0.38 г (3 ммоль) диметилсульфата нагревают 6 ч при 100 °С. Смесь охлаждают, промывают (3 × 10 мл) сухим эфиром, эфир декантируют. Остаток растирают с водой и отфильтровывают выпавшие красные кристаллы. Выход 90%, т. пл. 208–209 °С (из этанола).

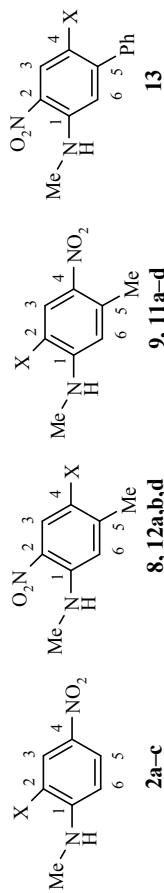
Спектры ЯМР <sup>1</sup>H нитроанилинов

Соединение	Химические сдвиги (CDCl <sub>3</sub> ), δ, м. д. (J, Гц)	
	NHCH <sub>3</sub> (уш. с)	Остальные протоны
<b>2b</b>	9.55	1.03–1.25 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ); 2.65–2.78 (1H, м, CH); 3.00 (3H, д, J = 5.1, NHCH <sub>3</sub> ); 6.69 (1H, д, <sup>3</sup> J = 9.3, H-3); 8.24 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 9.3, <sup>4</sup> J = 2.4, H-4); 8.98 (1H, д, <sup>4</sup> J = 2.4, H-6)
<b>2c</b>	9.30	3.10 (3H, д, J = 5.0, NHCH <sub>3</sub> ); 6.80 (1H, д, <sup>3</sup> J = 9.6, H-3); 7.49–7.56 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.58–7.67 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.29 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 9.6, <sup>4</sup> J = 2.5, H-4); 8.52 (1H, д, <sup>4</sup> J = 2.5, H-6)
<b>8</b>	8.09	2.37 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> ); 3.03 (3H, д, J = 5.3, NHCH <sub>3</sub> ); 6.47 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.7, <sup>4</sup> J = 1.5, H-4); 6.62 (1H, уш. с, H-6); 8.07 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.7, H-3)
<b>9</b>	8.89	2.61 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 2.98 (3H, уш. с, NHCH <sub>3</sub> ); 6.96 (1H, м, H-2); 7.00 (1H, м, H-6); 8.04 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.7, H-5)
<b>11a</b>	8.34	2.59 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.64 (3H, с, COCH <sub>3</sub> ); 3.10 (3H, д, J = 5.1, NHCH <sub>3</sub> ); 6.64 (1H, с, H-3); 8.72 (1H, с, H-6)
<b>11b</b>	8.31	1.01–1.06 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.17–1.22 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.48–2.55 (1H, м, CH); 2.57 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 3.09 (3H, д, J = 5.2, NHCH <sub>3</sub> ); 6.65 (1H, с, H-3); 8.83 (1H, с, H-6)
<b>11c</b>	8.41	2.72 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> ); 3.14 (3H, д, J = 5.3, NHCH <sub>3</sub> ); 6.70 (1H, с, H-6); 9.11 (1H, с, H-3)
<b>11d</b>	8.31	2.10 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 3.08 (3H, д, J = 5.1, NHCH <sub>3</sub> ); 6.72 (1H, с, H-3); 7.29–7.35 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.42–7.47 (3H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.63 (1H, с, H-6)
<b>12a</b>	9.36	2.63 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 2.68 (3H, с, COCH <sub>3</sub> ); 3.00 (3H, д, J = 5.3, NHCH <sub>3</sub> ); 6.48 (1H, с, H-3); 8.71 (1H, с, H-6)
<b>12b</b>	9.34	1.03–1.10 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.16–1.22 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.67–2.74 (4H, м, CH, 4-CH <sub>3</sub> ); 2.98 (3H, д, J = 5.1, NHCH <sub>3</sub> ); 6.48 (1H, с, H-3); 8.98 (1H, с, H-6)
<b>12d</b>	9.10	2.72 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 3.06 (3H, д, J = 4.7, NHCH <sub>3</sub> ); 6.57 (1H, с, H-3); 7.46–7.67 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.49 (1H, с, H-6)
<b>13</b>	8.31	2.53 (3H, с, COCH <sub>3</sub> ); 3.10 (3H, д, J = 5.3, NHCH <sub>3</sub> ); 6.73 (1H, с, H-3); 7.44–7.51 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.55–7.62 (1H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.73–7.78 (2H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.29 (1H, с, H-6)

ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1699 (C=O), 1541, 1362 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 3.76 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.10 (1H, с, =CH-); 7.44–7.54 (3H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.85 (1H, д, д, <sup>3</sup>J = 10.3, <sup>4</sup>J = 2.0, H-4); 7.93–7.98 (2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.77 (1H, д, <sup>3</sup>J = 10.3, H-3); 9.12 (1H, д, <sup>4</sup>J = 2.0, H-6). Найдено, %: C 65.47; H 4.63; N 11.15. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 65.62; H 4.72; N 10.93.

**Получение четвертичных солей пиридиния 10b,c,d** (общая методика). К раствору 5 ммоль соответствующего пиридина (2,6-диметил-5-нитро-3-(циклопропилкарбонил)пиридина [17], 3-бензоил-2,6-диметил-5-нитропиридина [17] или 2,6-диметил-3,5-динитропиридина [17]) в 15 мл 1,2-дихлорэтана при охлаждении до 0 °С прибавляют по каплям при перемешивании раствор 1.71 г (15 ммоль) метилового эфира фторсульфоновой кислоты в 3 мл 1,2-дихлорэтана. Смесь перемешивают 30 мин при охлаждении и 5 сут при комнатной температуре, разбавляют эфиром и отфильтровывают выпавший осадок.

**Перхлорат 1,2,6-триметил-3,5-динитропиридиния (10c)**. После нагревания смесь охлаждают, промывают (3 × 20 мл) сухим эфиром, эфир декантируют. Остаток растворяют при нагревании в 10 мл 10% хлорной кислоты, охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) нитроанилинов

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д.							Сигналы других групп
	N-CH <sub>3</sub>	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
<b>2a</b>	29.65	155.44	115.87	129.87	135.22	130.03	111.11	27.74 (COCH <sub>3</sub> ); 200.43 (COCH <sub>3</sub> )
<b>2b</b>	29.61	155.20	116.62	129.10	135.46	129.70	110.92	11.69 (CH <sub>2</sub> ); 17.26 (CH); 201.62 (CO-c-Pr)
<b>2c</b>	29.79	156.05	115.54	129.96	135.24	132.24	111.00	128.53 (C-2',6'); 129.04 (C-3',5'); 131.89 (C-4'); 138.78 (C-1'); 198.47 (COPh)
<b>8</b>	29.62	147.81	129.97	126.68	116.89	146.34	112.91	22.14 (5-CH <sub>3</sub> )
<b>9</b>	33.63	147.06	119.98	137.20	143.46	127.52	114.92	21.51 (3-CH <sub>3</sub> )
<b>11a</b>	29.78	149.24	128.91	115.76	124.55	147.40	130.76	23.33 (5-CH <sub>3</sub> ); 28.35 (COCH <sub>3</sub> ); 197.38 (COCH <sub>3</sub> )
<b>11b</b>	29.74	148.18	129.10	115.43	126.23	147.13	129.49	11.44 (CH <sub>2</sub> ); 18.89 (CH); 22.47 (5-CH <sub>3</sub> ); 200.03 (CO-c-Pr)
<b>11c</b>	30.06	147.50	129.18	115.82	143.13	136.87	125.98	22.46 (5-CH <sub>3</sub> )
<b>11d</b>	29.91	149.53	130.34	115.30	127.20	146.85	128.13	29.47 (5-CH <sub>3</sub> ); 128.13 (C-2',6'); 128.58 (C-3',5'); 129.16 (C-4'); 140.19 (C-1'); 198.97 (COPh)
<b>12a</b>	29.48	154.12	115.08	131.98	135.90	142.45	113.73	28.86 (5-CH <sub>3</sub> ); 27.60 (COCH <sub>3</sub> ); 200.06 (COCH <sub>3</sub> )
<b>12b</b>	29.48	153.95	115.80	131.26	136.11	142.13	113.62	11.54 (CH <sub>2</sub> ); 17.11 (CH); 22.88 (5-CH <sub>3</sub> ); 201.27 (CO-c-Pr)
<b>12d</b>	29.63	154.74	114.61	131.75	135.99	142.38	113.68	22.84 (5-CH <sub>3</sub> ); 128.43 (C-2',6'); 128.98 (C-3',5'); 134.39 (C-4'); 138.90 (C-1'); 198.09 (COPh)
<b>13</b>	29.80	148.45	128.78	115.38	125.22	138.25	130.49	21.68 (COCH <sub>3</sub> ); 128.46 (C-2',6'); 129.89 (C-3',5'); 132.75 (C-4'); 147.09 (C-1'); 195.40 (COCH <sub>3</sub> )

**Получение нитроанилинов 2a–c** (общая методика). А. К раствору 3 ммоль соответствующей соли **1a–c** в 2.3 мл ДМФА добавляют 30 мл 30% спиртового раствора метиламина и перемешивают 20 ч. Реакционную смесь разбавляют водой и нейтрализуют 50% раствором уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают. Очищают колоночной хроматографией (элюент хлороформ). Пере- кристаллизовывают соединения **2a–c** из этанола.

**[2-(Метиламино)-5-нитрофенил](фенил)метанон (2c)**. Б. Из четвертичной соли **3**. К раствору 1.07 г (3 ммоль) соли **3** в 6 мл этанола добавляют 6 мл 10% раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают 24 ч при комнатной температуре, разбавляют водой и нейтрализуют 50% раствором уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают.

Б. Из ангидрооснования **4**. К раствору 0.77 г (3 ммоль) ангидрооснования **4** в 6 мл этанола добавляют 6 мл 10% раствора гидроксида натрия. Реакцию проводят аналогично предыдущему.

**Метил(5-метил-2-нитрофенил)амин (8) и метил(3-метил-4-нитрофенил)-амин (9)**. Б. К суспензии 0.54 г (2 ммоль) соли **7** в 8 мл этанола прибавляют 4 мл 10% раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивают 48 ч при комнатной температуре, разбавляют водой и нейтрализуют 50% раствором уксусной кислоты. Выпавшее масло экстрагируют бензолом и сушат MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя разделяют колоночной хроматографией (элюент хлороформ).

В. Смесь 0.54 г (2 ммоль) соли **7** и 40 мл 41% водного раствора метиламина перемешивают 48 ч при комнатной температуре. Нейтрализуют 50% раствором уксусной кислоты, экстрагируют выпавшее масло бензолом и сушат MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя разделяют колоночной хроматографией и перекристаллизовывают из этанола.

**Получение нитроанилинов 11a–d, 12a,b,d и 13** (общая методика). В. К раствору 2 ммоль соответствующей соли **10a–d** в 4 мл ДМФА прибавляют 40 мл 41% водного раствора метиламина и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Нейтрализуют 50% раствором уксусной кислоты и отфильтровывают выпавший осадок (в случае соединения **10c** после нейтрализации экстрагируют этилацетатом, сушат и после удаления растворителя очищают колоночной хроматографией). Разделение изомеров проводят колоночной хроматографией (элюент хлороформ). Перекристаллизовывают из этанола.

**1,2-Диметилпиридин-4-(1H)-он (15)**. Смесь 0.25 г (1 ммоль) соли пиридиния **14**, 1.84 г анионита (форма OH<sup>-</sup>) в 14 мл этанола кипятят 2 ч. Реакционную смесь фильтруют от анионита, фильтрат упаривают. Очищают колоночной хроматографией (элюент этанол). Выход 48%, т. пл. 50–55 °С (из толуола) (т. пл. 50–55 °С [20]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 2.21 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.52 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 5.96 (1H, д, д, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>4</sup>J = 2.4, H-5); 6.02 (1H, д, <sup>4</sup>J = 2.4, H-3); 7.59 (1H, д, <sup>3</sup>J = 7.5, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 178.12 (C-4); 149.64 (C-2); 143.15 (C-6); 117.92 (C-5); 116.38 (C-3); 40.42 (NCH<sub>3</sub>); 19.48 (2-CH<sub>3</sub>).

**Получение перхлоратов 4-алкиламино-1,2-диметилпиридиния 16a,b** (общая методика). Раствор 0.25 г (1 ммоль) соли **14** в 30 мл 30% спиртового раствора метиламина или диметиламина, соответственно, перемешивают 3 сут. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают из этанола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00783-а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. П. Сагитуллина, М. А. Воронцова, А. К. Гаркушенко, Н. В. Поендаев, Р. С. Сагитуллин, *ЖОрХ*, **46**, 1820 (2010).
2. А. Н. Кост, Д. В. Яшунский, С. П. Громов, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 1268 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 962 (1980)].
3. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов, *ХГС*, 98 (1979). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **15**, 87 (1979)].
4. Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов, А. Н. Кост, *ДАН*, **236**, 634 (1977).
5. А. Н. Кост, Л. Г. Юдин, Р. С. Сагитуллин, А. Муминов, *ХГС*, 1566 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 1278 (1978)].
6. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов, *ДАН*, **230**, 1106 (1976).
7. Т. В. Ступникова, Б. П. Земский, Р. С. Сагитуллин, А. Н. Кост, *ХГС*, 291 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 217 (1982)].
8. J. W. Bunting, in: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, A. J. Boulton (Eds.), Acad Press, New York, 1979, vol. 25, p. 2.
9. Е. Г. Атавин, В. О. Тихоненко, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 923 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 850 (2001)].
10. O. Mumm, G. Hingst, *Ber.*, **56**, 2301 (1923).
11. О. Н. Чупахин, Д. Г. Береснев, *Успехи химии*, **71**, 803 (2002).
12. J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.*, **35**, 2497 (1982).
13. L. H. Sternbach, R. Ian Fryer, O. Keller, W. Metlesics, G. Sach, N. Steiger, *J. Med. Chem.*, **6**, 261 (1963).
14. O. Fischer, M. Rigaud, *Ber.*, **35**, 1258 (1902).
15. R. Stroermer, *Ber.*, **31**, 2523 (1898).
16. Г. П. Сагитуллина, А. К. Гаркушенко, Е. О. Силина, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 1193 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 948 (2009)].
17. G. P. Sagitullina, A. K. Garkushenko, E. G. Atavin, R. S. Sagitullin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 155 (2009).
18. E. Plazek, *Ber.*, **72**, 577 (1939).
19. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов, *ХГС*, 922 (1976). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **12**, 766 (1976)].
20. P. Patel, J. A. Joule, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1021 (1985).

Омский государственный университет  
им. Ф. М. Достоевского, кафедра органической химии,  
пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия  
e-mail: Sagitullina@orgchem.univer.omsk.su

Поступило 06.07.2010