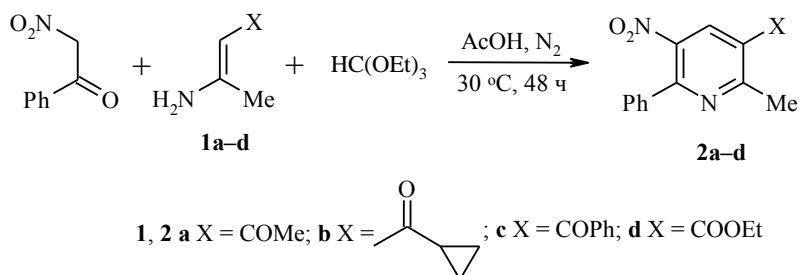


**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-НИТРО-6-ФЕНИЛПИРИДИНОВ
ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЕЙ НИТРОАЦЕТОФЕНОНА,
ЭТИЛОРТОФОРМИАТА И ЕНАМИНОВ**

Ключевые слова: енамины, нитроацетофенон, нитропиридины.

Ранее мы разработали простой метод синтеза замещенных 2,6-диметил-5-нитро- и 3,5-динитропиридинов циклоконденсацией нитроацетона, этил-ортоформиата с различными енаминами [1]. Замена нитроацетона на нитроацетофенон в этой реакции позволила нам сделать доступными нитро-пиридины **2a–d** с фенильным заместителем в ядре пиридина, которые могут быть использованы в синтезе δ -карболинов [2].



ИК спектры получены на приборе Spесord IR-75 в CHCl_3 . Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на масс-спектрометре Agilent 5973N.

2-Нитро-1-фенилэтанон получен по методике работы [3]. Синтез 3-амино-1-циклопропил-2-бутен-1-она (**1b**) описан в работе [1].

Нитропиридины (2) (общая методика). Раствор 0.99 г (6 ммоль) нитро-ацетофенона, 6 ммоль соответствующего енамина **1a–d** и 3 мл (18 ммоль) этил-ортоформиата в 5 мл уксусной кислоты перемешивают 48 ч в атмосфере инертного газа при 30 °С. Избыток реагентов отгоняют в вакууме, остаток кипятят с активированным углем в 20 мл спирта, фильтруют, после охлаждения отфиль-тровывают выпавшие кристаллы. Нитропиридины **2a–d** перекристаллизовывают из петroleйного эфира 40–70 °С.

3-Ацетил-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин (2a). Выход 44%, т. пл. 92–93 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 ($\text{C}=\text{O}$); 1550, 1340 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.66 (3H, с, CH_3); 2.89 (3H, с, COCH_3); 7.50–7.58 (3H, м, C_6H_5); 7.93–8.01 (2H, м, C_6H_5); 8.45 (1H, с, Н-4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 257 $[\text{M}+1]^{++}$ (10), 256 $[\text{M}]^{++}$ (54), 228 (21), 227 (12), 184 (15), 183 (13), 167 (24), 166 (11), 81 (44), 77 (10), 43 (100). Найдено, %: С 65.64; Н 4.57; N 11.19. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 65.62; Н 4.72; N 10.93.

2-Метил-5-нитро-6-фенил-3-циклопропилкарбонилпиридин (2b). Выход 40%, т. пл. 105–106 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 1540, 1350 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.13–1.23 (2H, м, CH_2); 1.32–1.39 (2H, м, CH_2); 2.43 (1H, м, CH); 2.82 (3H, с, CH_3); 7.43–7.50 (3H, м, C_6H_5); 7.54–7.60 (2H, м, C_6H_5); 8.45 (1H, с, Н-4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 $[\text{M}+1]^{++}$ (20), 282 $[\text{M}]^{++}$ (100), 281 (10), 254 (34), 253 (20), 252 (14), 241 (16), 237 (15), 236 (12), 225 (12), 222 (11), 184 (13), 183 (20), 168 (12), 167 (72), 166 (37), 140 (17), 139 (20), 126 (27), 109 (17), 81 (78), 77 (18), 76 (12), 63 (15), 44 (14), 41 (73), 40 (13), 39 (21). Найдено, %: С 68.58; Н 4.93; N 10.13. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.07; Н 5.00; N 9.92.

3-Бензоил-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин (2c). Выход 25%, т. пл. 79–80 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{O}$); 1560, 1340 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.67 (3H, с, CH_3); 7.45–7.87 (10H, м, C_6H_5 , COC_6H_5); 8.13 (1H, с, Н-4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 319 $[\text{M}+1]^{++}$ (7), 318 $[\text{M}]^{++}$ (26), 105 (100), 81 (14), 77 (74), 51 (15). Найдено, %: С 71.35; Н 4.59; N 8.56. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 71.69; Н 4.43; N 8.80.

Этил(2-метил-5-нитро-6-фенил)никотинат (2d). Выход 40%, т. пл. 65–66 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1725 (COOEt); 1550, 1345 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, т, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 2.97 (3H, с, CH_3); 4.44 (2H, к, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 7.43–7.50 (3H, м, C_6H_5); 7.52–7.61 (2H, м, C_6H_5); 8.59 (1H, с, Н-4). Найдено, %: С 65.69; Н 4.74; N 9.64. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65.93; Н 4.93; N 9.79.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. P. Sagitullina, A. K. Garkushenko, E. G. Atavin, R. S. Sagitullin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 155 (2009).
2. T. Kametani, K. Ogasawara, T. Yamanaka, *J. Chem. Soc. (C)*, 1006 (1968).
3. Г. Ф. Гаврилин, Л. У. Быкова, Т. Д. Рогачкова, Э. И. Новикова, Г. С. Савельева, *Хим.-фарм. журн.*, **7**, № 3, 43 (1973).

Г. П. Сагитуллина*, А. К. Гаркушенко, Р. С. Сагитуллин

*Омский государственный университет
им. Ф. М. Достоевского, Омск 644077, Россия
e-mail: Sagitullina@orgchem.univer.omsk.su*

Поступило 13.08.2009

ХГС. – 2009. – № 9.– С. 1430