

Г. П. Сагитуллина, Л. В. Глиздинская, Р. С. Сагитуллин

## НИТРОПИРИДИНЫ

## 2\*. СИНТЕЗ НИТРО- И ДИНИТРОПИРИДИНОВ ГАНЧА

Взаимодействием  $\alpha,\beta$ -непредельных нитрокетонов и различных енаминов синтезированы 1,4-дигидро-5-нитропиридины, содержащие в положении 3 ацетильную, амидную, бензоильную, сложноэфирную и цианогруппы, а также несимметричный 1,4-дигидро-3,5-динитропиридин. Ароматизацию нитродигидропиридинов проводили нитритом натрия в уксусной кислоте.

**Ключевые слова:** 3,5-динитродигидропиридин, 5-нитро-1,4-дигидропиридины, нитрокетоны, нитропиридины, нитрохалконы.

Синтез нитропиридинов по реакции Ганча осуществлен путем циклоконденсации  $\alpha,\beta$ -непредельных нитрокетонов (продуктов конденсации ароматических альдегидов с нитроацетоном и нитроацетофеноном) с различными енаминами.

Доступность нитроацетона и нитроацетофенона позволяет рассматривать их как ценное сырье в синтезе нитропиридинов [2], обладающих потенциальной биологической активностью.

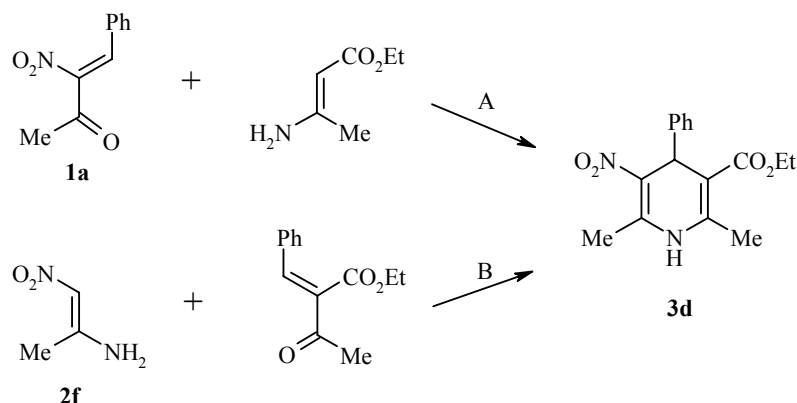
Используемые в работе нитроацетон [3, 4] и нитроацетофенон [5] получали конденсацией нитрометана с ацетальдегидом и бензальдегидом (реакция Анри). Полученные нитроспирты окисляли бихроматом натрия.

Конденсация нитроацетофенона с ароматическими альдегидами протекает легко, и соответствующие нитрохалконы **1** образуются с препаративными выходами [6].

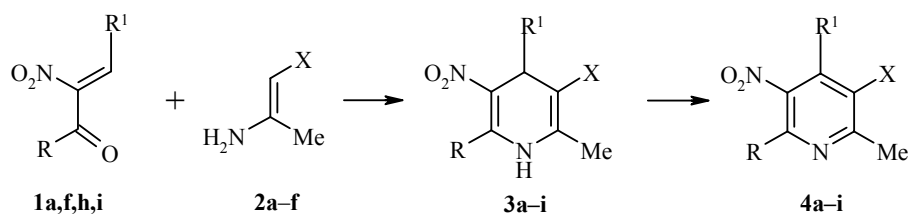
Нитроацетон может взаимодействовать с ароматическими альдегидами как по метильной, так и метиленовой группе. В условиях щелочного катализа образуется продукт альдольной конденсации только по метильной группе. Для получения продуктов конденсации по метиленовой группе используют менее активное основание Шиффа ароматического альдегида. При этом с хорошим выходом продукты конденсации по метиле-новому звену образуются только в реакции нитроацетона с основаниями Шиффа ароматического альдегида, содержащего акцепторную группу в ядре [7], выход 2-нитро-1-фенилбутен-1-она-3 (**1a**) составляет лишь 26%. В связи с низким выходом халкона **1a** для синтеза нитродигидропиридина **3d** использовали циклоконденсацию бензилиденацетоуксусного эфира с енамином нитроацетона **2f** (вариант В).

Конденсация бензилиденнитроацетона **1a** с аминокротоновым эфиром (вариант А) в уксусной кислоте при комнатной температуре и эквимолярном соотношении исходных реагентов приводит к нитродигидропиридину **3d** с выходом 56%. При конденсации по варианту В в аналогичных

\* Сообщение 1 см. [1].



условиях пиридин **3d** образуется с выходом 40%. Отметим также, что енамин нитроацетона **2f** [8], полученный переаминированием 2-диметиламино-1-нитропропена-1 [9] – продукта конденсации диэтилацетала диметилацетамида с нитрометаном, является более труднодоступным соединением по сравнению с бензилиденнитроацетоном **1a**, даже с учетом низкого выхода последнего. В связи с этим при синтезе 2,6-диметил-1,4-дигидропиридинов **3a–e** мы использовали вариант циклоконденсации А.



**1a, 3, 4 a–e**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R = \text{Me}$ ; **1f, 3, 4 f, g**  $R^1 = R = \text{Ph}$ ; **1, 3, 4 h**  $R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $R = \text{Ph}$ ;  
**i**  $R^1 = 2\text{-Fu}$ ,  $R = \text{Ph}$ ; **2–4 a**  $X = \text{COMe}$ ; **b**  $X = \text{COPh}$ ; **c**  $X = \text{CONHPh}$ ; **d**  $X = \text{COOEt}$ ;  
**e**  $X = \text{CN}$ ; **f**  $X = \text{NO}_2$ , **3, 4 g**  $X = \text{CONHPh}$ ; **h, i**  $X = \text{COOEt}$

При использовании двухкомпонентного синтеза Ганча 1,4-дигидропиридины **3b–i** начинают выпадать из реакционной смеси через несколько часов. Их выход при продолжительности реакции 15–20 ч составляет 50–70%. Хроматографическая очистка потребовалась только для выделения 3-ацетил-5-нитро-1,4-дигидропиридина (**3a**), остальные 1,4-дигидропиридины очищали перекристаллизацией. Ароматизацию проводили  $\text{NaNO}_2$  в уксусной кислоте при 60–70 °С. Спектральные характеристики, выходы синтезированных соединений представлены в табл. 1.

Для масс-спектров нитропиридинов **4a–c,e,g** (табл. 2) характерна высокая, а в ряде случаев максимальная интенсивность пиков ионов  $M^+$ . Фрагментация молекулярных ионов приводит к появлению как общих для нитропиридинов **4** ионов, так и ионов, образующихся в результате распада функционального заместителя. Общими для масс-спектров приведенных

Т а б л и ц а 1

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*	Выход, %
		С	Н				
<b>3a</b>	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>66.52</u> 66.16	<u>5.89</u> 5.92	158–160	3420, 3310 (NH); 1670 (C=O); 1470, 1310 ( $\text{NO}_2$ )	2.21 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.31 (3H, c, 6- $\text{CH}_3$ ); 2.45 (3H, c, – $\text{COCH}_3$ ); 5.43 (1H, c, 4-CH); 7.18–7.37 (6H, м, 4- $\text{C}_6\text{H}_5$ , NH)	77
<b>3b</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>71.59</u> 71.84	<u>5.28</u> 5.43	197–198	3420, 3320 (NH), 1660 (C=O), 1470, 1310 ( $\text{NO}_2$ )	1.81 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.59 (3H, c, 6- $\text{CH}_3$ ); 5.50 (1H, c, 4-CH); 6.12 (1H, c, NH); 7.11–7.56 (10H, м, 4- $\text{C}_6\text{H}_5$ , –COPh)	64
<b>3c</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>68.84</u> 68.75	<u>5.39</u> 5.48	255–257	(табл. KBr) 3260, 3180 (NH); 1630 (C=O); 1510, 1300 ( $\text{NO}_2$ )	2.03 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.55 (3H, c, 6- $\text{CH}_3$ ); 5.38 (1H, c, 4-CH); 7.02–7.57 (10H, м, 4- $\text{C}_6\text{H}_5$ , –CONHPh); 9.40 (1H, c, 1-NH); 9.83 (1H, c, –CONHPh)	43
<b>3d</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>63.60</u> 63.57	<u>6.18</u> 6.00	198–200	3430, 3320 (NH); 1700 (C=O), 1480, 1310 ( $\text{NO}_2$ )	1.22 (3H, т, – $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , $J=7.1$ ); 2.34 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.50 (3H, c, 6- $\text{CH}_3$ ); 4.10 (2H, к, – $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , $J=7.1$ ); 5.39 (1H, c, 4-CH); 6.36 (1H, c, NH); 7.16–7.32 (5H, м, 4- $\text{C}_6\text{H}_5$ )	56
<b>3e</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$	<u>66.21</u> 65.87	<u>5.30</u> 5.13	173–174	3430, 3320 (NH); 2210 (CN); 1480, 1320 ( $\text{NO}_2$ )	2.05 (3H, c, 6- $\text{CH}_3$ ); 2.49 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 4.99 (1H, c, 4-CH); 6.79 (1H, c, NH); 7.25–7.31 (5H, м, 4- $\text{C}_6\text{H}_5$ )	62
<b>3f</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$	<u>63.95</u> 64.09	<u>4.39</u> 4.48	165–166	3420 (NH); 1490, 1330 ( $\text{NO}_2$ )	2.48 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 5.74 (1H, c, 4-CH); 7.24–7.51 (10H, м, 4,6- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.14 (1H, уш. c, NH)	55
<b>3g</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>72.72</u> 72.98	<u>5.09</u> 5.14	143–145	3420, 3380, 3310 (NH); 1670 (C=O); 1480, 1310 ( $\text{NO}_2$ )	2.06 (3H, c, 6- $\text{CH}_3$ ); 5.43 (1H, c, 4-CH); 7.01–7.60 (15H, м, 2,4- $\text{C}_6\text{H}_5$ , –CONHC $\underline{\text{H}}_5$ ); 9.63 (1H, c, 1-NH); 9.95 (1H, c, – CONHPh)	78
<b>3h</b>	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$	<u>67.38</u> 66.99	<u>5.76</u> 5.62	132–134	3440, 3330 (NH); 1700 (C=O); 1470, 1320 ( $\text{NO}_2$ ); 1260 (=C–O–)	1.25 (3H, т, $J=7.0$ , – $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.35 (3H, c, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.78 (3H, c, – $\text{OCH}_3$ ); 4.12 (2H, к, $J=7.0$ , – $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 5.40 (1H, c, 4-CH); 6.06 (1H, c, NH); 6.82 (2H, д, $J=8.6$ , H-2',6'); 7.33 (2H, д, $J=8.6$ , H-3',5'); 7.30–7.43 (5H, м, 6- $\text{C}_6\text{H}_5$ )	46

<b>3i</b>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>64.22</u> 64.40	<u>5.08</u> 5.12	157–159	3420, 3310 (NH); 1690 (C=O); 1480, 1320 (NO <sub>2</sub> )	1.29 (3H, т, $J = 7.1$ , $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.32 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 4.17 (2H, κ, $J = 7.1$ , $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 5.61 (1H, с, 4-CH); 6.17 (1H, д, $J = 3.1$ , H-3'); 6.31 (1H, д, д, $J_{4'5'} = 2.0$ , $J_{4'3'} = 3.1$ , H-4'); 6.48 (1H, с, NH); 7.29–7.41 (6H, м, 6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H-5')	62
<b>4a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>67.01</u> 66.66	<u>5.17</u> 5.22	107–108	1700 (C=O); 1520, 1360 (NO <sub>2</sub> )	1.91 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.55 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 2.60 (3H, с, $-\text{COCH}_3$ ); 7.23–7.46 (5H, м, 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	
<b>4b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>72.43</u> 72.28	<u>4.90</u> 4.85	161–163	1670 (C=O); 1530, 1370 (NO <sub>2</sub> )	2.49 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.66 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 7.10–7.59 (10H, м, 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , $-\text{COC}_6\text{H}_5$ )	52
<b>4c</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>68.79</u> 69.15	<u>4.98</u> 4.93	249–250 (с разл.)	3420 (NH); 1680 (C=O); 1530, 1360 (NO <sub>2</sub> )	2.58 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 2.60 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 7.03–7.39 (10H, м, 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ ); 10.35 (1H, с, $-\text{CONHPh}$ )	84
<b>4e</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>66.23</u> 66.40	<u>4.33</u> 4.38	121–122	2230 (CN); 1530, 1360 (NO <sub>2</sub> )	2.64 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 2.86 (1H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 7.34–7.53 (5H, м, 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	78
<b>4f</b>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<u>64.30</u> 64.48	<u>4.00</u> 3.91	130–131	1540, 1360 (NO <sub>2</sub> )	2.68 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 7.30–7.67 (10H, м, 4,6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	67
<b>4g</b>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>73.65</u> 73.34	<u>4.72</u> 4.68	200–201	3420 (NH); 1680 (C=O); 1540, 1360 (NO <sub>2</sub> )	2.69 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 7.03–7.57 (15H, м, 2,6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ ); 10.58 (1H, с, $-\text{CONHPh}$ )	80
<b>4h</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>67.80</u> 67.34	<u>5.29</u> 5.14	103–104	1720 (C=O); 1530, 1360 (NO <sub>2</sub> ); 1250 (=C–O–)	0.97 (3H, т, $J = 7.1$ , $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.70 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 3.79 (3H, с, $-\text{OCH}_3$ ); 4.06 (2H, κ, $J = 7.1$ , $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.89 (2H, д, $J = 8.8$ , H-2',6'); 7.24 (2H, д, $J = 8.8$ , H-3',5'); 7.39–7.65 (5H, м, 6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	68
<b>4i</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<u>64.61</u> 64.77	<u>4.49</u> 4.58	116–117	1730 (C=O); 1540, 1360 (NO <sub>2</sub> )	1.27 (3H, т, $J = 7.1$ , $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.71 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 4.35 (2H, κ, $J = 7.1$ , $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.53 (1H, д, д, $J_{4'3'} = 3.7$ , $J_{4'5'} = 2.0$ , H-4'); 6.78 (1H, д, д, $J_{3'5'} = 0.7$ , $J_{3'4'} = 3.7$ , H-3'); 7.57 (1H, д, д, $J_{5'4'} = 2.0$ , $J_{5'3'} = 0.7$ , H-5'); 7.42–7.63 (5H, м, 6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	40

\* Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3c**, **g**, **4c**, **g** зарегистрированы в растворах ДМСО-d<sub>6</sub>, а **3f** – в CD<sub>3</sub>CN.

Масс-спектры нитропиридинов 4a–c,e,g  
(I, % от интенсивности максимального пика)

Соединение	<i>m/z</i> (I, %)*
4a	270 [M] <sup>+</sup> , (100), 255 [M–CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (41), 253 [M–OH] <sup>+</sup> (22), 225 [M–CH <sub>3</sub> –NO] <sup>+</sup> (26), 223 [M–NO–OH] <sup>+</sup> (21), 209 [M–NO <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (17), 208 [M–CH <sub>3</sub> –OH–NO] <sup>+</sup> (82), 181 (17), 180 (20), 153 (11), 139 (21), 43 [CH <sub>3</sub> CO] <sup>+</sup> (73)
4b	332 [M] <sup>+</sup> (88), 331 [M–H] <sup>+</sup> (43), 315 [M–OH] <sup>+</sup> (11), 284 [M–NO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (16), 208 [M–NO–OH–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (13), 105 [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO] <sup>+</sup> (100), 77 [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (56)
4c	347 [M] <sup>+</sup> (62), 256 (13), 255 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH] <sup>+</sup> (82), 225 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH–NO] <sup>+</sup> (32), 209 (23), 208 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH–NO–OH] <sup>+</sup> (100), 181 (22), 180 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH–NO–OH–CO] <sup>+</sup> (26), 153 (17), 140 (11), 139 (20), 77 [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (12)
4e	253 [M] <sup>+</sup> (100), 236 [M–OH] <sup>+</sup> (24), 225 [M–H <sub>2</sub> CN] <sup>+</sup> (66), 224 [M–CHO] <sup>+</sup> (34), 223 [M–NO] <sup>+</sup> (16), 208 [M–OH–NO] <sup>+</sup> (11), 197 (13), 196 [M–CO–CHO] <sup>+</sup> (38), 192 [M–NO <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (22), 183 (19), 180 (14), 165 (11), 164 (16), 156 (13), 155 (18), 153 (11), 152 (12), 140 (32), 139 (27), 127 [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C–CN] <sup>+</sup> (17), 115 (15), 77 [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (16), 76 (11), 63 (11), 51 (12), 43 (24), 42 (11), 39 (12)
4g	409 [M] <sup>+</sup> (39), 318 (21), 317 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH] <sup>+</sup> (100), 272 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH–NO–CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (16), 271 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH–NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (63), 270 [M–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH–NO–OH] <sup>+</sup> (16)

\* Приведены пики с *I* > 10%.

соединений являются пики ионов [M–OH]<sup>+</sup>, [M–OH–NO]<sup>+</sup>, [M–NO<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Характерным для нитропиридинов 4c,g является отрыв от молекулярного иона функционального заместителя с образованием иона [M–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH]<sup>+</sup> высокой интенсивности, дальнейший распад которого протекает с элиминированием общих для данного ряда соединений ионов.

На основании полученных нами данных можно сделать вывод о препаративной доступности синтезированных нитропиридинов Ганча, являющихся ключевыми соединениями в синтезе индолов [10, 11] и *m*-терфенилов [12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц) в растворах CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> и CD<sub>3</sub>CN, внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – на приборе Specord IR-75 в хлороформе. Масс-спектры получены на приборе Varian Mat-212C с использованием техники прямого ввода образцов в источник ионов, ионизирующее напряжение 70 эВ. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент бензол (для соединения 4f), хлороформ (для соединений 4d,e,h,i), хлороформ–этилацетат, 9:1 (для соединений 3e–g, 4a,b,g), хлороформ–этилацетат, 1:1 (для соединений 3a–d, 3h–i, 4c). Температуры плавления всех соединений, кроме 3c и 4c, определены на нагревательном столике Voetius, 3c и 4c – в капиллярах на приборе для определения температуры плавления кристаллических веществ.

Нитроизопропанол получен как описано в работе [3], нитроацетофенон – по методике [5], халконы нитроацетофенона – по методикам [6, 1], 2-амино-1-нитропропен-1 2f – по методике [8], нитропиридин 4d описан в работе [13].

**Нитроацетон.** К смеси 20.0 г (0.19 моль) нитроизопропанола, 30.0 г (0.11 моль) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в 20 мл воды, охлажденной до 0 °С, добавляют по каплям раствор 19.6 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 9.8 мл воды таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала

10 °С. После прибавления всего количества кислоты смесь перемешивают еще 2 ч, а затем добавляют 60 мл воды и экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  (3 × 20 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  и сушат  $\text{MgSO}_4$ . После удаления в вакууме растворителя получают 15.7 г (80%) кристаллизующегося при охлаждении нитроацетона, который разбавляют абсолютным эфиром и отфильтровывают, белоснежные кристаллы имеют т. пл. 47 °С [3, 4]. Кристаллический нитроацетон хранится в холодильнике в течение 2 недель.

**2-Нитро-1-фенилбутен-1-он-3 (1a).** К раствору 8.1 г (0.05 моль) бензальбутиламина в 25 мл уксусного ангидрида при охлаждении добавляют 5.15 г (0.05 моль) нитроацетона. Выпадающие белые кристаллы вскоре вновь переходят в раствор. Реакционную смесь оставляют на 1 сут при ~20 °С, а затем выливают в воду. Выпавшее масло при охлаждении в течение нескольких часов закристаллизовывается. Кристаллы промывают небольшим количеством  $\text{CCl}_4$  и отфильтровывают. Получают 2.48 г (26%) **1a** с т. пл. 106 °С [7].

**Нитродигидропиридины 3a–i** (общая методика). Раствор 10 ммоль нитрохалкона **1** и 10 ммоль соответствующего енамина **2** в 15 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  оставляют на 15–20 ч при комнатной температуре. Уксусную кислоту отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этанола. Нитродигидропиридин **3a** очищают флеш-хроматографией на сухой колонке [14] (сорбент марки Silicagel L 5/40  $\mu$ ).

**Окисление нитродигидропиридинов 3a–i в нитропиридины 4a–i** (общая методика). К суспензии 2 ммоль соответствующего дигидропиридина **3a–i** в 6 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 60–70 °С и перемешивании прибавляют по частям 3 ммоль  $\text{NaNO}_2$ . После прибавления всего окислителя реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при той же температуре. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют в 4 раза водой со льдом, выпавшие кристаллы пиридинов **4a–i** отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из этанола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32832).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. П. Сагитуллина, Л. В. Глиздинская, Г. В. Ситников, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 1518 (2002).
2. G. P. Sagitullina, L. V. Glizdinskaya, G. V. Sitnikov, E. O. Silina, R. S. Sagitullin, in *Proc. of 2<sup>nd</sup> Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry*, Novgorod the Great, Russia, 2002, p. 45.
3. C. D. Hurd, M. E. Nilson, *J. Org. Chem.*, **20**, 927 (1955).
4. J. P. Carter, W. J. Rzeszotarski, US Pat. 4975437; *Chem. Abstr.*, **114**, 228774 (1991).
5. L. M. Long, H. D. Troutman, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2469 (1949).
6. Н. А. Соколов, И. Г. Тищенко, Н. В. Карпицкая, В. Г. Гринкевич, *Вестн. Белорусского университета*, сер. 2, 29 (1978).
7. A. Dornow, W. Sassenberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **602**, 14 (1957).
8. В. М. Любчанская, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник, *ХГС*, 40 (1992).
9. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1161 (1970).
10. O. D. Mitkin, R. V. Kombarov, M. A. Yurovskaya, *Tetrahedron*, **57**, 1827 (2001).
11. М. А. Юровская, В. А. Чертков, А. З. Афанасьев, Ф. В. Иенкина, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 509 (1985).
12. Г. П. Сагитуллина, Л. В. Глиздинская, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 633 (2005).
13. Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Б. Виганте, Г. Дубурс, *ХГС*, 1079 (1993).
14. Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули, *Практикум по органической химии*, Мир, Москва, 1993, 193.

*Омский государственный университет,  
кафедра органической химии,  
Омск 644077, Россия*

*Поступило в редакцию 19.08.2003*

*e-mail: sagitullina@orgchem.univer.omsk.su*