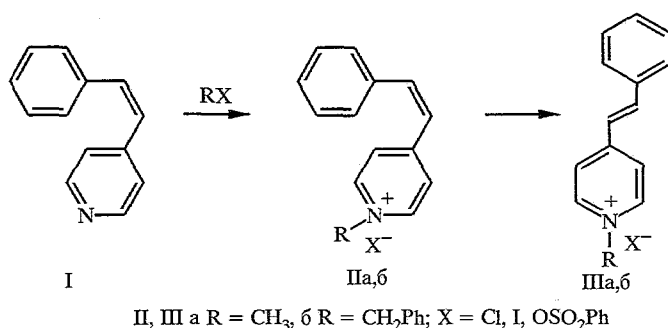


ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ *цис*-СТИРИЛПИРИДИНА

Различным аспектам *цис-транс* термической и фотохимической изомеризации азастильбенов (в том числе их четвертичных солей) посвящено большое количество работ (например, [1—3]), в то же время некоторые вопросы остаются не до конца выясненными. Так, ранее было установлено, что при алкилировании *цис*-2-стирилпиридина метилтозилатом образуется соль *цис*-1-метил-2-(2-фенилэтенил)пиридиния [2].

В настоящей работе мы обнаружили, что при взаимодействии



цис-4-стирилпиридина (I) с алкилирующими агентами из реакционной смеси количественно выделяются только *транс*-производные стирилпиридиния.

С целью определения возможности образования *цис*-1-алкил-4-стирилпиридиния (II) методом ПМР был изучен состав продуктов реакции стильбазола I с алкилирующими агентами (иодистым метилом, метилбензолсульфонатом и хлористым бензилом). Для этого реакции проводили при 40 °С в метаноле-D₄ в ампуле ЯМР-спектрометра, постоянно контролируя состав реакционной смеси. Мы обнаружили, что *цис*-пиридиниевые изомеры II образуются как интермедиаты и быстро превращаются в *транс*-изомеры III. Максимальное содержание изомера IIa в смеси достигает 25% в случае иодистого метила. Во всех случаях при 100% конверсии исходного стильбазола I в реакционной смеси содержится исключительно *транс*-изомер III.

цис-Стирилпиридин I синтезировали методом Виттига исходя из изоникотинового альдегида и бензилтрифенилфосфоний бромида с выходом 45%. $T_{\text{кип}}$ 105 °С (0,5 мм рт. ст.), $n_D^{25} = 1,6216$. Спектр ПМР: 6,42 (1H, д, $J = 12,03$ Гц, $-\text{CH=}$); 6,74 (1H, д, $J = 12,03$ Гц, CH=); 7,06 (2H, д, β -H Py); 7,20 (5H, м, Ph); 8,40 м. д. (2H, д, α -H Py).

цис-Стирилпиридин IIa наблюдали только спектрально. Спектр ПМР (метанол-D₄, δ , м.д., приведены данные для неперекрывающихся сигналов): 3,34 (3H, с, CH₃); 6,54 (1H, д, $J = 12,3$ Гц, $-\text{CH=}$); 6,76 (1H, д, $J = 12,3$ Гц, $-\text{CH=}$). Образование в реакционной смеси *цис*-стирилпиридиния IIб (максимальное содержание около 10%) наблюдали только по сигналам винильных протонов в спектре ПМР: 6,56 (1H, д, $J = 12,3$ Гц, $-\text{CH=}$); 6,79 м. д. (1H, д, $J = 12,3$ Гц, CH=).

транс-Стирилпиридиний иодид (IIIa), выделенный из реакционной смеси, и полученный метилированием *транс*-4-стирилпиридина обладал идентичными физико-химическими характеристиками. $T_{\text{пл}}$ 215 °С. Спектр ПМР: 4,30 (3H, с, CH₃); 7,36 (3H, м, Ph); 7,45 (1H, д, $J = 16,14$ Гц, CH=); 7,67 (2H, м, Ph); 7,92 (1H, д, $J = 16,14$ Гц, CH=); 8,16 (2H, д, β -H Py); 8,82 (2H, д, α -H Py).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horwitz L. // J. Org. Chem. — 1956. — Vol. 21. — P. 1039.
2. Williams J. L. R., Webster S. K., van Allan J. A. // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 4893.
3. Tahagi K., Usami H., Fukaya H., Sawahi Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1989. — N 16. — P. 1174.

И. П. Калашникова, В. В. Калашников,
А. Н. Пушин, С. Е. Ткаченко

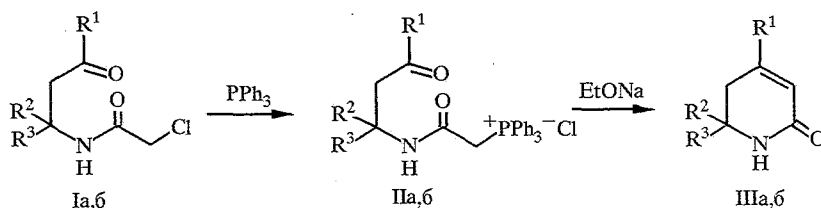
Институт физиологически активных
веществ РАН, Черноголовка 142432,
Россия

Поступило в редакцию 22.01.98

ХГС. — 1998. — № 2. — С. 280.

ПОЛУЧЕНИЕ 5,6-ДИГИДРОПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИЕЙ ВИТТИГА НА ОСНОВЕ N-3-ОКСОАЛКИЛХЛОРАЦЕТАМИДОВ

Взаимодействием N-(1,1-диметил-3-оксобутил)хлорацетамида (Ia) с трифенилфосфином получен 1-(1,1-диметил-3-оксобутилкарбамоилметил)трифенилфосфоний хлорид (IIa), который в этиловом спирте под действием этилата натрия циклизуется в 5,6-дигидро-4,6,6-триметилпиридин-2(1H)-он (IIIa). Аналогично из N-(1,3-дифенил-3-оксобутил)хлорацетамида (Iб) без выделения трифенилфосфониевого производного IIб получен 5,6-дигидро-4,6-дифенилпиридин-2(1H)-он (IIIб). Соединение IIIб на воздухе неустойчиво.



I—III a $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$; б $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$

Соединения Ia,б получали как описано в работе [1].

1-(1,1-Диметил-3-оксобутилкарбамоилметил)трифенилфосфоний хлорид (IIa). Раствор N-3-оксоалкилхлорацетамида Ia (3,21 г, 16,7 ммоль) и трифенилфосфина (4,84 г, 18,4 ммоль) в 20 мл сухого диоксана кипятят 16 ч. Реакционную массу охлаждают, осадок отфильтровывают, сушат в вакууме и перекристаллизовывают из смеси бензол—этанол, 5 : 1. Получают 7,60 г (65%) соли IIa. Спектр ПМР (200 МГц, CDCl_3 , тетраметилсилан): 9,68 (1H, с, NH); 7,67...7,91 (15H, м, 3 $\times$ Ph); 1,28 (6H, с, $\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$); 5,07 (2H, д, $^2J_{\text{HP}} = 14,4$ Гц, $\text{CH}_2\text{—}^+\text{PPh}_3$); 2,79 (2H, с, OC—CH_2); 2,04 м. д. (3H, с, $\text{CH}_3\text{—CO}$).

5,6-Дигидро-4,6,6-триметилпиридин-2(1H)-он (IIIa). К соединению IIa (1,400 г, 3,2 ммоль) в 20 мл абсолютного этанола добавлял при перемешивании по каплям в течение 5 мин раствор этилата натрия, приготовленного из 0,074 г (3,2 ммоль) натрия и 5 мл абсолютного этанола. Реакционную массу перемешивают 1 ч, затем отфильтровывают выпавший NaCl, растворитель удаляют в вакууме, а остаток обрабатывают 10 мл смеси пентан—эфир, 1 : 1, и снова фильтруют. Фильтрат вновь упаривают в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией (SiO_2 , $\text{CHCl}_3\text{—AcOEt}$, 3 : 1). Получают 0,125 г (90%) соединения IIIa. Спектр ПМР (200 МГц, CDCl_3 , тетраметилсилан): 6,33 (1H, с, NH); 5,72 (1H, м, 3-CH); 2,23 (2H, с, 5- CH_2); 1,91 (3H, с, 4- CH_3); 1,28 м. д. (6H, с, 2 $\times$ (6- CH_3)).

5,6-Дигидро-4,6-фенилпиридин-2(1H)-он (IIIб). Раствор соединения Ib (0,961 г, 3,2 ммоль) и трифенилфосфина (0,840 г, 3,2 ммоль) кипятят в 5 мл абсолютного этанола 4 ч. После охлаждения до 20...25 °С к реакционной массе в течение 5 мин по каплям при перемешивании добавляют раствор этилата натрия, приготовленного из 0,074 г (3,2 ммоль) натрия в 5 мл абсолютного эта-