

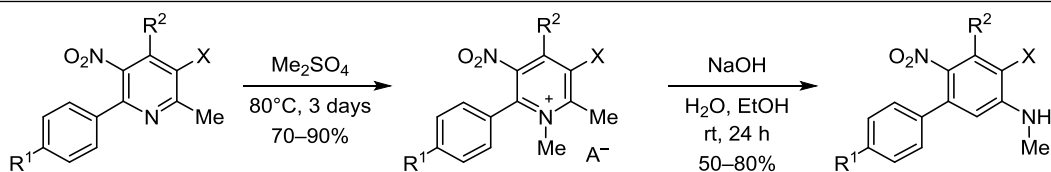
## Новый метод синтеза нитробиариллов

Юлия А. Зобенко<sup>1</sup>, Стефания А. Пожидаева<sup>1</sup>, Анна К. Куратова<sup>1</sup>,  
Лариса В. Глиздинская<sup>1</sup>, Марина А. Воронцова<sup>1</sup>, Галина П. Сагитуллина<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,  
пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия; e-mail: sagitullina@chemotmsu.ru

Поступило 16.06.2017

Принято 7.08.2017



$R^1 = \text{H, Cl, Br, Me, OMe}; R^2 = \text{H, 2-Fur}; X = \text{H, I, NMe}_2, \text{Ac, (cyclo-Pr)CO, PhCO, 4-MeC}_6\text{H}_4\text{CO, 4-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO, 4-ClC}_6\text{H}_4\text{CO, 4-BrC}_6\text{H}_4\text{CO, (1-naphthyl)CO}; A^- = \text{MeSO}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{FSO}_3^-$

Перегруппировкой четвертичных солей 6-арил-2-метил-3(5)-нитропиридиния синтезированы несимметричные нитробиарилы. Исходные нитропиридины получены трехкомпонентным однореакторным синтезом, двустадийным синтезом Ганча с использованием нитрокетонов, а также циклоконденсацией ацилпируватов с енаминами нитроацетона и нитроацетофенонов.

**Ключевые слова:** енамины, замещенные 3(5)-нитропиридины, нитробиарилы, четвертичные пиридиниевые соли, однореакторный синтез, перегруппировка Коста–Сагитуллина, синтез Ганча.

Биарил является структурной основой биологически активных природных соединений с аксиальной хиральностью, алкалоидов, лекарственных препаратов, монокаталитических лигандов катализируемых палладием реакций кросс-сочетания, хиральных бидентантных лигандов, используемых в каталитическом асимметричном синтезе.<sup>1</sup>

Биарильный фрагмент содержится в структуре амариллисового алкалоида исмина, проявляющего цитотоксическое действие, природных пептидных антибиотиков бифеномицинов А и В, ариломицинов А<sub>2</sub> и В<sub>2</sub>, обладающих антибактериальной активностью. Лекарственные препараты Микардис и Диован (валсатран) используются в качестве антигипертензивных средств. Малотоксичный фунгицид нового поколения боскалид также содержит биарильный фрагмент. Синтезированы замещенные биарилы, обладающие противоопухолевой активностью.<sup>2</sup>

Бифенил впервые был получен Гаттерманном в 1890 г. при добавлении к раствору соли фенилдиазония этилового спирта и порошка меди. Классические реакции Ульмана и Гомберга–Бахмана–Хея в их традиционном варианте имеют только историческое значение, но их модифицированные варианты используются для синтеза симметричных и несимметричных биариллов. Не утратила своего значения бензидиновая перегруппировка как метод синтеза биариллов.<sup>3</sup>

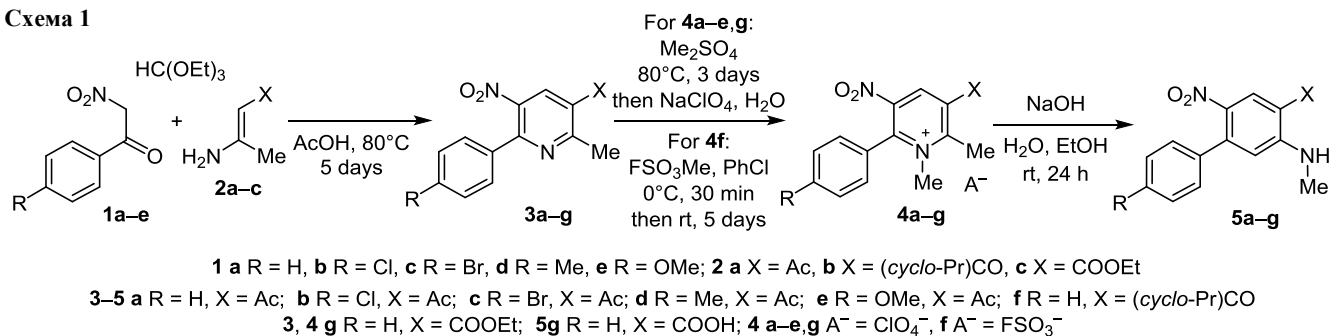
Главными методами синтеза симметричных и несимметричных 2-нитробиариллов являются реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры<sup>4a-i</sup> и Ульмана,<sup>4j-n</sup> активно развивается декарбосилативное Pd-катализируемое кросс-сочетание *орто*-нитробензоатов с арилгалогенидами (арилтрифлатами),<sup>2g,4o-q</sup> используется также прямое нитрование 4,4'-дигалоген- и 4,4'-диметилбифенилов для синтеза 2-нитробиариллов<sup>4r-t</sup> и аммонолиз 10-нитро-6*H*-бензо[с]хромен-6-онов.<sup>4u</sup>

2-Нитробиарилы являются исходными соединениями в синтезе карбазолов, в том числе природных, восстановительной циклизацией по Кадогану.<sup>5</sup>

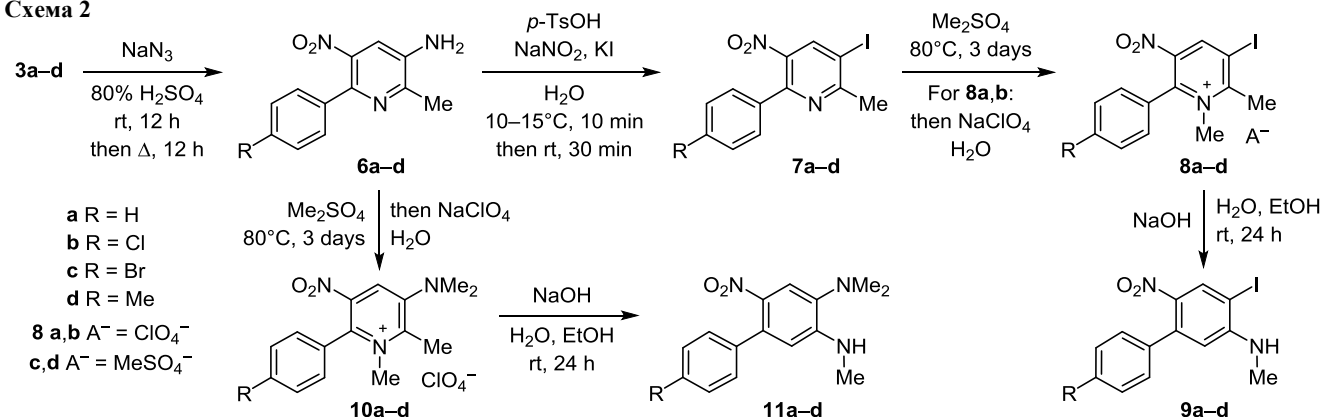
В данной работе мы представляем новый синтез нитробиариллов перегруппировкой четвертичных солей нитропиридиния (перегруппировка Коста–Сагитуллина).

На схеме 1 представлен трехстадийный синтез 2-нитробиариллов **5a–g**. Исходные нитропиридины **3a–g** получали трехкомпонентной однореакторной реакцией, выбор температуры которой зависел от активности взаимодействия нитроацетофенонов **1a–e** с этилортоформиатом и енаминами **2a–c**. Синтез пиридинов **3a,f,g** опубликован нами ранее.<sup>6</sup> Четвертичные соли нитропиридиния **4a–e,g** получали нагреванием нитропиридинов **3a–e,g** с избытком диметилсульфата, для синтеза соли пиридиния **4f** эффективным было использование метилового эфира фторсульфоновой кислоты ("магического метила"). Перегруппировка солей пири-

## Схема 1



## Схема 2



дния **4a–g** под действием водно-спиртового раствора гидроксида натрия осуществляется при комнатной температуре с образованием замещенных 2-нитро-биариллов **5a–g**. Перегруппировка соли пиридиния **4g** (X = COOEt) в биарил **5g** происходит с гидролизом ее сложноэфирной группы.

Для синтеза 3-амино- и 3-иод-5-нитропиридинов **6a–d** и **7a–d** использовали трансформации функциональных групп (схема 2). Превращением ацетильной группы в аминогруппу по реакции Шмидта из пиридинов **3a–d** получены аминопиридины **6a–d**, диазотированием которых с последующей заменой иона диазония на иод по известным методикам получили 3-иод-5-нитропиридины **7a–d**.<sup>7</sup> Алкилирование 3-амино-5-нитропириди-

нов **6a–d** диметилсульфатом проходит по циклическому и экзоциклическому атомам азота с образованием солей 3-диметиламино-5-нитропиридиния **10a–d**. Перегруппировка солей пиридиния **8a–d** и **10a–d** под действием водно-спиртового NaOH завершается образованием биариллов **9a–d** и **11a–d** с высокими выходами.

Нитропиридины **12a–c** синтезировали циклоконденсацией ароил- и ацетилпируватов с енаминами нитроацетона и нитроацетофенона соответственно (схема 3).<sup>8</sup> Сложноэфирную группу в пиридинах **12a–c** удаляли реакцией гидролиза с последующим декарбоксилированием. Оптимальными условиями перегруппировки солей пиридиния **15a,b** было использование в качестве основания спиртового раствора метиламина, выходы

## Схема 3

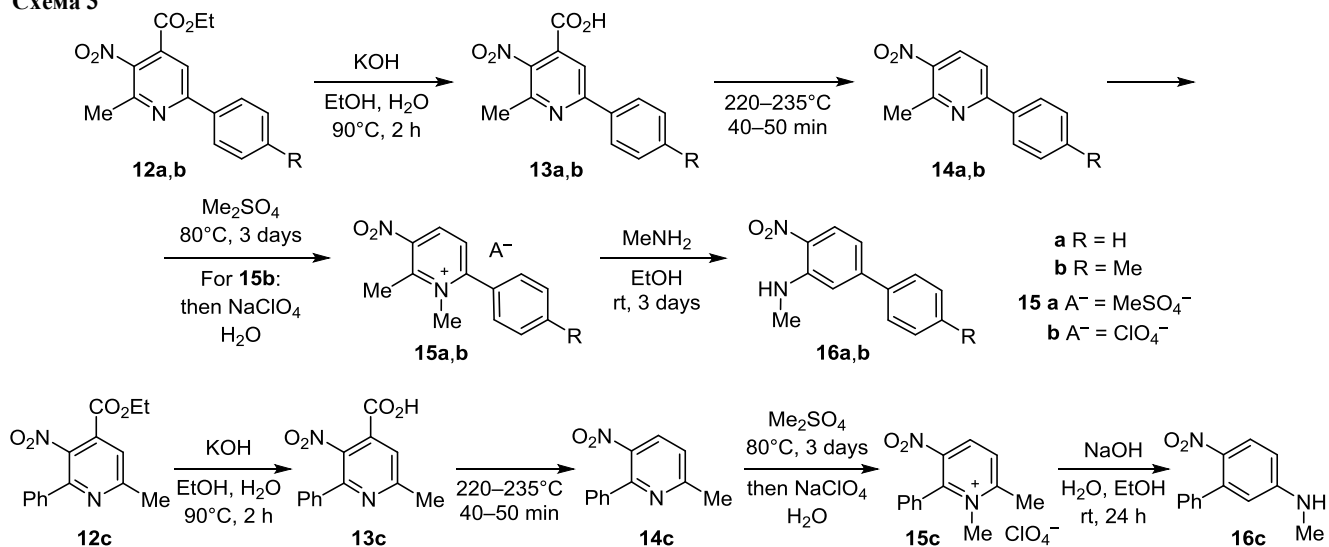
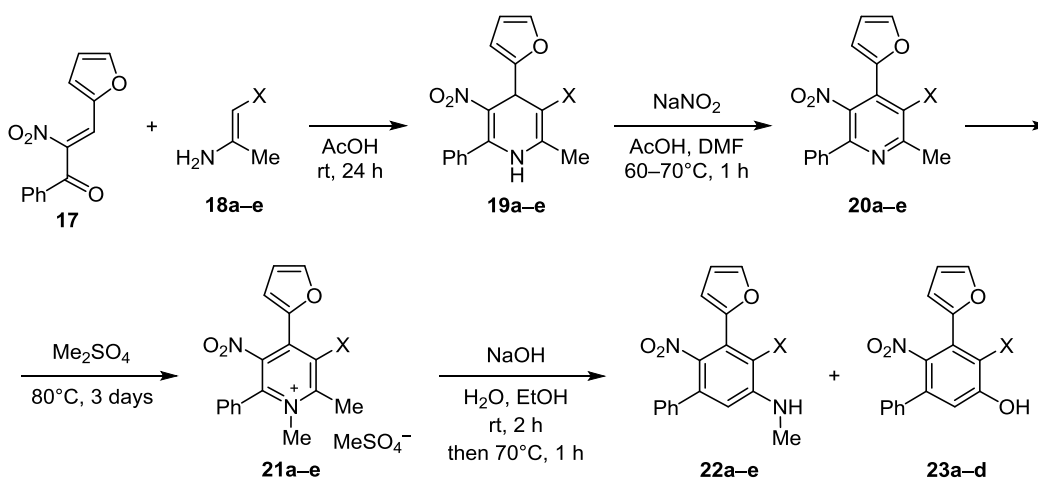


Схема 4



a X = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, b X = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, c X = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, d X = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, e X = (1-naphthyl)CO

бифенилов **16a,b** составили 50–52%. В этих условиях перегруппировка соли **15c** давала биарил **16c** с крайне низким выходом, при использовании водно-спиртового раствора NaOH выход удалось повысить до 25%.

Для получения 5-нитро-4-фурилпиридинов **20a–e** использовали двустадийный синтез Ганча исходя из нитрохалкона **17** и енаминов **18a–e** с последующим окислением дигидропиридинов **19a–e** (схема 4). Перегруппировка солей пиридиния **21a–e** под действием водно-спиртового NaOH приводит к двум разным биарилам **22a–e** и **23a–d** с суммарным выходом 75–95%. 5-Метиламино-2-нитробифенилы **22** являются основными продуктами перегруппировки, 5-гидрокси-2-нитробифенилы **23** – побочные продукты перегруппировки. Гидроксифенилы **23** образуются в результате альдольно-кратоновой конденсации продукта гидролиза енаминного фрагмента раскрытой формы ядра пиридиниевой соли.<sup>9</sup>

Таким образом, разработан новый метод синтеза нитробифенилов перегруппировкой четвертичных солей нитропиридиния. Наиболее замещенные в пиридиновом цикле четвертичные соли, содержащие 4 и 5 заместителей в цикле пиридина, перегруппировываются в соответствующие биарилы с высокими выходами. Это делает более доступными нитробифенилы, которые могут быть использованы в качестве исходных соединений в синтезе карбазолов и индолов по реакциям Кадогана и Бартоли, протекающих с участием нитрогруппы.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Simex FT-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСO-*d*<sub>6</sub> (соединения **4a–g**, **5g**, **8a–d**, **10a–d**, **13a–c**, **15a–c**, **21a–e**) и в CDCl<sub>3</sub> (остальные соединения). В качестве внутреннего стандарта использованы сигналы растворителя (ДМСO-*d*<sub>6</sub>: 2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.5 м. д. для ядер <sup>13</sup>C; CDCl<sub>3</sub>: 7.26 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 77.0 м. д. для ядер <sup>13</sup>C). Спектры ЯМР <sup>13</sup>C записаны в режиме *J*-модуляции. Элементарный

анализ выполнен на СНN-анализаторе PerkinElmer 2400 Series II. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Препаративная хроматография проведена на силикагеле Merck 60A, 0.060–0.200 мм.

Нитроацетофенон **1a** синтезирован по методу Гаврилина из коммерчески доступного стирола.<sup>10a</sup> Нитроацетофеноны **1b–e** синтезированы по методу Катрицкого из коммерчески доступных бензойных кислот.<sup>10b,c</sup> Енамины **2a–c** получены из 1,3-дикетонов по методикам работ.<sup>11</sup> α,β-Непредельный нитрокетон **17** получен взаимодействием нитроацетофенона с фурфуролом по методике работ.<sup>12</sup> Енамины **18a–e** получены по методикам работ.<sup>13</sup> Нитропиридины **3a,f,g** получены нами ранее.<sup>6</sup> Эфиры 3-нитроизоникотиновой кислоты **12a–c** получены нами в работе.<sup>8</sup>

**Синтез 6-арил-2-метил-5-нитропиридинов 3b–e** (общая методика). Раствор 6 ммоль нитроацетофенона **1b–e**, 0.6 г (6 ммоль) енамина ацетилацетона **2a** и 2.7 г (18 ммоль) HC(OEt)<sub>3</sub> в 3 мл AcOH перемешивают в течение 5 сут при 80 °C. Избыток реагентов отгоняют при пониженном давлении, остаток кипятят с активированным углем в 20 мл EtOH, после охлаждения отфильтровывают выпавшие кристаллы. Очищают колоночной хроматографией (элюент PhH) и перекристаллизовывают из EtOH.

**1-[2-Метил-5-нитро-6-(4-хлорфенил)пиридин-3-ил]-этанон (3b)**. Выход 47%, бесцветные кристаллы, т. пл. 147–148 °C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1675 (C=O), 1510, 1365 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.67 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.87 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.42–7.47 (2H, м, H Ar); 7.50–7.55 (2H, м, H Ar); 8.46 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 25.2; 29.3; 129.1; 129.8; 130.9; 133.4; 134.1; 136.8; 143.3; 152.6; 162.0; 197.5. Найдено, %: C 57.82; H 3.86; N 9.72. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 57.84; H 3.81; N 9.64.

**1-[6-(4-Бромфенил)-2-метил-5-нитропиридин-3-ил]-этанон (3c)**. Выход 48%, бесцветные кристаллы, т. пл. 148–149 °C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1670 (C=O), 1515, 1367 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.67 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.87

(3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.43–7.48 (2H, м, H Ar); 7.58–7.62 (2H, м, H Ar); 8.45 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 25.2; 29.3; 125.1; 129.9; 130.9; 132.0; 133.3; 134.6; 143.2; 152.7; 162.0; 197.4. Найдено, %: С 50.22; Н 3.33; N 8.41. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 50.17; Н 3.31; N 8.36.

**1-[2-Метил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридин-3-ил]этанон (3d)**. Выход 48%, бесцветные кристаллы, т. пл. 98–99 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1688 (C=O), 1552, 1347 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.40 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.66 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.87 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 7.25–7.29 (2H, м, H Ar); 7.47–7.52 (2H, м, H Ar); 8.42 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.2; 25.2; 29.3; 128.1; 129.1; 130.9; 133.3; 135.2; 137.6; 143.3; 152.7; 161.9; 197.5. Найдено, %: С 66.70; Н 5.28; N 10.37. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 66.66; Н 5.22; N 10.36.

**1-[2-Метил-6-(4-метоксифенил)-5-нитропиридин-3-ил]этанон (3e)**. Выход 26%, бесцветные кристаллы, т. пл. 101–102 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1674 (C=O), 1530, 1377 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.64 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.86 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.94–6.99 (2H, м, H Ar); 7.55–7.60 (2H, м, H Ar); 8.39 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 25.3; 29.1; 55.4; 114.3; 121.6; 127.8; 129.8; 130.2; 133.4; 143.0; 153.1; 161.6; 197.5. Найдено, %: С 62.95; Н 5.00; N 9.82. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 62.93; Н 4.93; N 9.78.

**Синтез 3-амино-6-арил-2-метил-5-нитропиридинов 6a–d** (общая методика). К смеси 6 ммоль 3-ацетилпиридина **3a–d** в 3 мл 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании порциями добавляют 0.43 г (6.6 ммоль) NaN<sub>3</sub>. После добавления всего количества NaN<sub>3</sub> реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч, затем добавляют 12 г льда и кипятят в течение 12 ч, охлаждают и нейтрализуют водным аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из CCl<sub>4</sub>.

**2-Метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-амин (6a)**. Выход 91%, желтые кристаллы, т. пл. 95–96 °С (т. пл. 95–96 °С (гептан)<sup>14</sup>).

**2-Метил-5-нитро-6-(4-хлорфенил)пиридин-3-амин (6b)**. Выход 90%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 165–166 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3505, 3410 (NH<sub>2</sub>), 1530, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.49 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.98 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.33–7.43 (5H, м, Н-4, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 20.6; 115.7; 128.7; 129.5; 134.7; 135.6; 140.0; 140.5; 144.5; 147.5. Найдено, %: С 54.70; Н 3.86; N 15.99. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.66; Н 3.82; N 15.94.

**6-(4-Бромфенил)-2-метил-5-нитропиридин-3-амин (6c)**. Выход 90%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 167–168 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3490, 3390 (NH<sub>2</sub>), 1535, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.50 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.98 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.31–7.36 (2H, м, H Ar); 7.37 (1H, с, Н-4); 7.50–7.55 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 20.6; 115.8; 123.0; 129.8; 131.6; 136.1; 140.0; 140.7; 144.6; 147.5. Найдено, %: С 46.82; Н 3.29; N 13.68. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 46.78; Н 3.27; N 13.64.

**2-Метил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридин-3-амин (6d)**. Выход 82%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 120–121 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3510, 3420 (NH<sub>2</sub>), 1540,

1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.37 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 2.48 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.91 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.18–7.23 (2H, м, H Ar); 7.30 (1H, с, Н-4); 7.34–7.39 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 20.6; 21.2; 115.7; 127.9; 129.2; 134.1; 138.5; 139.5; 141.8; 144.6; 147.3. Найдено, %: С 64.22; Н 5.42; N 17.31. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 64.19; Н 5.39; N 17.27.

**Синтез 6-арил-3-нод-2-метил-5-нитропиридинов 7a–d** (общая методика). К смеси 1.17 г (9.0 ммоль) *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O в 12 мл MeCN добавляют 3.0 ммоль 3-аминопиридина **6a–d**. Полученную суспензию охлаждают до 10–15 °С и постепенно добавляют к ней раствор 0.41 г (6.0 ммоль) NaNO<sub>2</sub> и 1.25 г (7.5 ммоль) KI в 1.8 мл H<sub>2</sub>O. Реакционную смесь перемешивают в течение 10 мин при охлаждении, затем 30 мин при комнатной температуре, после этого выливают в 50 мл H<sub>2</sub>O и добавляют 1 М раствор NaHCO<sub>3</sub> до pH 9–10 и 6 мл 2 М раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из петролейного эфира (фракция с т. кип. 70–100 °С).

**3-Иод-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин (7a)**. Выход 93%, бесцветные кристаллы, т. пл. 61–62 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1535, 1330 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.86 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 7.42–7.48 (3H, м, H Ph); 7.50–7.55 (2H, м, H Ph); 8.48 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 29.0; 92.3; 128.1; 128.7; 129.9; 135.8; 141.7; 143.4; 151.5; 164.2. Найдено, %: С 42.42; Н 2.70; N 8.26. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 42.38; Н 2.67; N 8.24.

**3-Иод-2-метил-5-нитро-6-(4-хлорфенил)пиридин (7b)**. Выход 92%, бесцветные кристаллы, т. пл. 129–130 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1530, 1335 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.85 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 7.40–7.43 (2H, м, H Ar); 7.45–7.48 (2H, м, H Ar); 8.49 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 29.0; 92.7; 129.0; 129.5; 134.3; 136.2; 141.9; 143.2; 150.3; 164.5. Найдено, %: С 38.52; Н 2.17; N 7.52. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ClIN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 38.48; Н 2.15; N 7.48.

**6-(4-Бромфенил)-3-нод-2-метил-5-нитропиридин (7c)**. Выход 95%, бесцветные кристаллы, т. пл. 129–130 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1540, 1340 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.85 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 7.37–7.41 (2H, м, H Ar); 7.55–7.60 (2H, м, H Ar); 8.49 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 29.0; 92.8; 124.5; 129.7; 131.9; 134.7; 141.9; 143.1; 150.4; 164.5. Найдено, %: С 34.43; Н 1.92; N 6.72. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>BrIN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 34.40; Н 1.92; N 6.69.

**3-Иод-2-метил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридин (7d)**. Выход 93%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 105–106 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1540, 1325 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.39 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 2.84 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 7.22–7.27 (2H, м, H Ar); 7.40–7.45 (2H, м, H Ar); 8.44 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.4; 29.0; 91.8; 128.0; 129.5; 132.9; 140.2; 141.6; 143.4; 151.4; 164.0. Найдено, %: С 44.11; Н 3.15; N 7.95. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 44.09; Н 3.13; N 7.91.

**Синтез 3-нитроизоникотиновых кислот 13a–с** (общая методика). К раствору 1.12 г (20 ммоль) КОН в 10 мл EtOH и 2 мл H<sub>2</sub>O добавляют 4 ммоль этилизоникотината **12a–с** и нагревают при 90 °С в течение 2 ч. После охлаждения реакционную смесь подкисляют 10% HCl до pH 2–3, выпавшие кристаллы

отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% АсОН.

**2-Метил-3-нитро-6-фенилизоникотиновая кислота (13а).** Выход 70%, бесцветные кристаллы, т. пл. 202–203 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3000–2500 (ОН), 1708 (C=O), 1535, 1370 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.60 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 7.50–7.55 (3H, м, Н Ph); 8.12–8.17 (2H, м, Н Ph); 8.20 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.6; 117.9; 127.3; 129.0; 130.6; 134.6; 136.2; 143.3; 150.6; 158.0; 164.0. Найдено, %: С 60.50; Н 3.95; N 10.90.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 60.47; Н 3.90; N 10.85.

**2-Метил-6-(4-метилфенил)-3-нитроизоникотиновая кислота (13b).** Выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 196–197 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3000–2500 (ОН), 1715 (C=O), 1540, 1370 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.36 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.58 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 7.29–7.35 (2H, м, Н Ar); 8.01–8.06 (2H, м, Н Ar); 8.14 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.6; 20.9; 117.4; 127.2; 129.6; 133.5; 135.0; 140.5; 143.1; 150.4; 157.9; 164.1. Найдено, %: С 61.80; Н 4.48; N 10.26.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 61.76; Н 4.44; N 10.29.

**6-Метил-3-нитро-2-фенилизоникотиновая кислота (13с).** Выход 80%, бесцветные кристаллы, т. пл. 212–213 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3000–2500 (ОН), 1720 (C=O), 1544, 1365 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.65 (3H, с, 6- $\text{CH}_3$ ); 7.46–7.53 (5H, м, Н Ph); 7.80 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.1; 122.2; 127.8; 128.7; 129.8; 133.5; 135.2; 142.3; 150.0; 161.8; 163.9. Найдено, %: С 60.52; Н 3.97; N 10.87.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 60.47; Н 3.90; N 10.85.

**Синтез 2(6)-арил-6(2)-метил-3-нитропиридинов 14а–с (общая методика).** В толстостенной пробирке при перемешивании и непрерывной продувке азотом нагревают 2.5 ммоль изоникотиновой кислоты **13а–с** без растворителя при температуре 220–235 °С в течение 40–50 мин. После охлаждения твердый остаток растворяют в бензоле и очищают колоночной хроматографией (элюент PhH), перекристаллизовывают из петролейного эфира (фракция с т. кип. 40–70 °С).

**2-Метил-3-нитро-6-фенилпиридин (14а).** Выход 55%, бесцветные кристаллы, т. пл. 123–124 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1565, 1340 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.95 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 7.47–7.55 (3H, м, Н Ph); 7.73 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-5); 8.05–8.11 (2H, м, Н Ph); 8.37 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.5; 118.1; 127.6; 129.0; 130.5; 133.6; 137.2; 144.1; 154.0; 160.2. Найдено, %: С 67.32; Н 4.75; N 13.12.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 67.28; Н 4.71; N 13.08.

**2-Метил-6-(4-метилфенил)-3-нитропиридин (14b).** Выход 60%, бесцветные кристаллы, т. пл. 126–127 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1560, 1330 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.42 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.94 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 7.27–7.34 (2H, м, Н Ar); 7.69 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-5); 7.94–8.01 (2H, м, Н Ar); 8.34 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.3; 24.6; 117.7; 127.5; 129.7; 133.5; 134.5; 140.9; 143.8; 153.9; 160.2. Найдено, %: С 68.45; Н 5.34; N 12.31.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 68.41; Н 5.30; N 12.27.

**6-Метил-3-нитро-2-фенилпиридин (14с).** Выход 69%, бесцветные кристаллы, т. пл. 60–61 °С. ИК спектр,

$\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1565, 1345 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.70 (3H, с, 6- $\text{CH}_3$ ); 7.26 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-5); 7.43–7.48 (3H, м, Н Ph); 7.51–7.57 (2H, м, Н Ph); 8.06 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 24.8; 121.9; 128.1; 128.6; 129.5; 132.5; 136.7; 144.2; 152.5; 162.1. Найдено, %: С 67.30; Н 4.72; N 13.10.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 67.28; Н 4.71; N 13.08.

**Синтез 3-ацил-2-метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридинов 19а–е (общая методика).** Раствор 4.86 г (20 ммоль) 2-нитро-1-фенил-3-(фуран-2-ил)проп-2-ен-1-она (**17**) и 20 ммоль енамина **18а–е** в 15 мл АсОН перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из EtOH.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-метилфенил)метанон (19а).** Выход 60%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 205–206 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3255 (NH), 1636 (C=O), 1500, 1360 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.89 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.40 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 5.73 (1H, с, 4-CH); 6.03 (1H, уш. с, NH); 6.09 (1H, д,  $J = 2.9$ , Н-3 Fur); 6.24 (1H, д, д,  $J = 2.9$ ,  $J = 1.8$ , Н-4 Fur); 7.20–7.25 (2H, м, Н Ar); 7.29 (1H, д,  $J = 1.8$ , Н-5 Fur); 7.40–7.52 (5H, м, Н Ph); 7.56–7.61 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.1; 21.6; 37.3; 106.0; 110.5; 114.3; 122.1; 127.5; 128.8; 129.0; 129.4; 130.2; 134.4; 136.0; 136.3; 141.9; 143.5; 146.3; 154.6; 196.5. Найдено, %: С 72.03; Н 5.05; N 7.08.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 71.99; Н 5.03; N 7.00.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-метоксифенил)метанон (19b).** Выход 62%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 208–209 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3256 (NH), 1639 (C=O), 1500, 1355 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.87 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.71 (1H, с, 4-CH); 5.96 (1H, уш. с, NH); 6.09 (1H, д,  $J = 3.2$ , Н-3 Fur); 6.23 (1H, д, д,  $J = 3.2$ ,  $J = 1.5$ , Н-4 Fur); 6.87–6.92 (2H, м, Н Ar); 7.28 (1H, д,  $J = 1.5$ , Н-5 Fur); 7.39–7.50 (5H, м, Н Ph); 7.66–7.71 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 17.9; 37.5; 55.5; 106.1; 110.6; 114.0; 114.5; 121.9; 127.5; 129.0; 130.2; 131.1; 131.2; 134.5; 135.1; 141.9; 146.5; 154.6; 163.5; 195.4. Найдено, %: С 69.25; Н 4.86; N 6.72.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 69.22; Н 4.84; N 6.73.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-хлорфенил)метанон (19с).** Выход 61%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 198–199 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200 (NH), 1642 (C=O), 1485, 1323 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.92 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 5.71 (1H, с, 4-CH); 5.97 (1H, уш. с, NH); 6.09 (1H, д,  $J = 3.3$ , Н-3 Fur); 6.26 (1H, д, д,  $J = 3.3$ ,  $J = 1.8$ , Н-4 Fur); 7.29 (1H, д,  $J = 1.8$ , Н-5 Fur); 7.39–7.44 (2H, м, Н Ar); 7.46–7.52 (5H, м, Н Ph); 7.59–7.63 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.3; 37.4; 106.0; 110.6; 114.4; 122.6; 127.9; 128.0; 128.5; 130.0; 131.0; 134.5; 135.9; 136.3; 141.9; 143.0; 145.4; 154.6; 194.7. Найдено, %: С 65.68; Н 4.09; N 6.70.  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 65.64; Н 4.07; N 6.66.

**(4-Бромфенил)[2-метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил]метанон (19d).** Выход 65%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 206–207 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3288 (NH), 1640 (C=O), 1493, 1320

(NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.92 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 5.71 (1H, с, 4-CH); 5.95 (1H, уш. с, NH); 6.09 (1H, д, J = 3.1, H-3 Fur); 6.25 (1H, д. д, J = 3.1, J = 1.9, H-4 Fur); 7.29 (1H, д, J = 1.9, H-5 Fur); 7.39–7.44 (2H, м, H Ar); 7.46–7.63 (7H, м, H Ar, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 18.3; 37.4; 106.1; 110.6; 114.9; 122.6; 127.9; 128.1; 128.5; 130.1; 131.0; 134.5; 135.8; 136.4; 141.9; 143.0; 145.5; 154.6; 194.7. Найдено, %: С 59.40; Н 3.71; N 6.07. C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 59.37; Н 3.68; N 6.02.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-1,4-дигидропиридин-3-ил](1-нафтил)метанон (19e)**. Выход 45%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 207–208 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3298 (NH), 1626 (C=O), 1478, 1315 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.78 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 5.84 (1H, с, 4-CH); 6.09 (1H, д, J = 2.8, H-3 Fur); 6.13 (1H, уш. с, NH); 6.26–6.28 (1H, м, H-4 Fur); 7.29–7.31 (1H, м, H-5 Fur); 7.37–7.53 (9H, м, H Ar, H Ph); 7.86–7.99 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 18.0; 37.4; 106.0; 110.3; 114.4; 124.3; 127.0; 128.2; 128.9; 129.2; 130.1; 132.4; 134.0; 134.6; 135.7; 141.8; 143.0; 146.0; 154.8; 196.5. Найдено, %: С 74.33; Н 4.66; N 6.49. C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 74.30; Н 4.62; N 6.42.

**Синтез 3-ацил-2-метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридинов 20a–e** (общая методика). Смесь 10 ммоль дигидропиридина **19a–e** и 8 мл ДМФА нагревают до 60–70 °С и добавляют 8 мл ледяной АсОН, затем при перемешивании небольшими порциями добавляют 2.07 г (30 ммоль) NaNO<sub>2</sub>. После добавления всего количества NaNO<sub>2</sub> реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при этой же температуре, затем охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой в 4 раза, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизовывают из EtOH.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил](4-метилфенил)метанон (20a)**. Выход 81%, бесцветные кристаллы, т. пл. 127–128 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1665 (C=O), 1530, 1350 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.40 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 2.51 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 6.30 (1H, д. д, J = 3.5, J = 1.8, H-4 Fur); 6.61 (1H, д. д, J = 3.5, J = 0.6, H-3 Fur); 7.24–7.25 (2H, м, H Ar); 7.30 (1H, д. д, J = 1.8, J = 0.6, H-5 Fur); 7.46–7.50 (3H, м, H Ph); 7.62–7.66 (2H, м, H Ph); 7.66–7.70 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.8; 23.3; 112.3; 114.7; 128.1; 128.8; 129.0; 129.3; 129.7; 130.0; 131.4; 133.6; 135.4; 142.0; 143.4; 145.2; 145.5; 150.8; 157.0; 194.8. Найдено, %: С 72.38; Н 4.58; N 7.09. C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 72.35; Н 4.55; N 7.03.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил](4-метоксифенил)метанон (20b)**. Выход 90%, бесцветные кристаллы, т. пл. 149–150 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1667 (C=O), 1536, 1340 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.51 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.31 (1H, д. д, J = 3.4, J = 1.7, H-4 Fur); 6.61 (1H, д. д, J = 3.4, J = 0.6, H-3 Fur); 6.88–6.92 (2H, м, H Ar); 7.32 (1H, д. д, J = 1.7, J = 0.6, H-5 Fur); 7.45–7.50 (3H, м, H Ph); 7.61–7.66 (2H, м, H Ph); 7.73–7.78 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 23.2; 55.6; 112.2; 114.3; 114.7; 128.1; 128.8; 129.0; 129.1; 130.0; 131.5; 131.7; 135.4; 142.1; 143.5; 145.2; 150.7; 157.0; 164.5; 193.6. Найдено, %:

С 69.59; Н 4.40; N 6.80. C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 6.76.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил](4-хлорфенил)метанон (20c)**. Выход 80%, бесцветные кристаллы, т. пл. 132–133 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1663 (C=O), 1530, 1342 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.51 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 6.32 (1H, д. д, J = 3.5, J = 1.8, H-4 Fur); 6.61 (1H, д. д, J = 3.5, J = 0.7, H-3 Fur); 7.30 (1H, д. д, J = 1.8, J = 0.7, H-5 Fur); 7.38–7.43 (2H, м, H Ar); 7.46–7.51 (3H, м, H Ph); 7.62–7.67 (2H, м, H Ph); 7.69–7.74 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 23.3; 112.5; 114.9; 128.1; 128.9; 129.1; 129.4; 130.2; 130.4; 131.6; 134.4; 135.3; 140.8; 142.0; 143.2; 145.3; 151.1; 157.0; 193.9. Найдено, %: С 66.00; Н 3.65; N 6.73. C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 65.96; Н 3.61; N 6.69.

**(4-Бромфенил)[2-метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил]метанон (20d)**. Выход 84%, бесцветные кристаллы, т. пл. 120–121 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1664 (C=O), 1536, 1353 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.51 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 6.32 (1H, д. д, J = 3.6, J = 1.9, H-4 Fur); 6.62 (1H, д. д, J = 3.6, J = 0.5, H-3 Fur); 7.30 (1H, д. д, J = 1.9, J = 0.5, H-5 Fur); 7.46–7.50 (3H, м, H Ph); 7.56–7.60 (2H, м, H Ar); 7.62–7.67 (4H, м, H Ar, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 23.3; 112.5; 114.9; 128.1; 128.9; 129.1; 129.7; 130.2; 130.5; 132.4; 134.8; 135.3; 142.0; 143.2; 145.3; 151.1; 157.0; 194.1. Найдено, %: С 59.66; Н 3.30; N 6.09. C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 59.63; Н 3.26; N 6.05.

**[2-Метил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридин-3-ил](1-нафтил)метанон (20e)**. Выход 78%, бесцветные кристаллы, т. пл. 186–187 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1660 (C=O), 1530, 1350 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.61 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 6.09–6.18 (1H, м, H-4 Fur); 6.56–6.64 (1H, м, H-3 Fur); 7.05–7.12 (1H, м, H Ar); 7.34–7.42 (1H, м, H-5 Fur); 7.44–7.55 (3H, м, H Ph); 7.57–7.79 (5H, м, H Ar, H Ph); 7.87–7.96 (1H, м, H Ar); 7.97–8.06 (1H, м, H Ar); 9.19–9.27 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 23.4; 112.1; 114.3; 124.3; 125.8; 126.9; 128.1; 128.7; 128.9; 129.1; 130.1; 130.7; 132.3; 132.4; 132.7; 134.1; 134.6; 135.1; 135.4; 142.3; 143.5; 145.5; 150.7; 157.5; 196.6. Найдено, %: С 74.69; Н 4.20; N 6.51. C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 74.64; Н 4.18; N 6.45.

**Получение четвертичных солей пиридиния 4a–e, 8a–d, 10a–d, 15a–c, 21a–e** (общая методика). Смесь 5 ммоль пиридина **3a–e, 7a–d, 14a–c** или **20a–e** и 1.90 г (15 ммоль) Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (для 5 ммоль аминопиридинов **6a–d** используют 4.40 г (35 ммоль) Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) нагревают при 80 °С в течение 3 сут. Смесь охлаждают, промывают сухим Et<sub>2</sub>O (3 × 10 мл), эфир декантируют. Если метилсульфатная соль не кристаллизуется, остаток растворяют в 5 мл H<sub>2</sub>O и добавляют к нему насыщенный водный раствор 0.64 г (5.3 ммоль) NaClO<sub>4</sub>. Соли пиридиния отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из EtOH.

**Перхлорат 3-ацетил-1,2-диметил-5-нитро-6-фенилпиридиния (4a)**. Выход 74%, бесцветные кристаллы, т. пл. 204–205 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.77 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 2.91 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.90 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.55–7.60 (3H, м, H Ph); 7.66–7.72 (2H, м, H Ph); 9.50 (1H, с,

H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.8; 30.6; 44.8; 127.9; 128.3; 129.5; 131.9; 137.4; 138.5; 146.5; 151.4; 160.0; 197.8. Найдено, %: С 48.62; Н 4.10; N 7.60.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 48.60; Н 4.08; N 7.56.

**Перхлорат 3-ацетил-1,2-диметил-5-нитро-6-(4-хлорфенил)пиридиния (4b).** Выход 86%, бесцветные кристаллы, т. пл. 214–215 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.76 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.91 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.90 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.59–7.64 (2H, м, H Ar); 7.76–7.81 (2H, м, H Ar); 9.50 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.8; 30.6; 44.9; 126.7; 129.8; 130.3; 137.0; 137.5; 138.8; 146.4; 150.6; 160.1; 197.7. Найдено, %: С 44.48; Н 3.51; N 6.95.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 44.46; Н 3.48; N 6.91.

**Перхлорат 3-ацетил-6-(4-бромфенил)-1,2-диметил-5-нитропиридиния (4c).** Выход 87%, бесцветные кристаллы, т. пл. 226–227 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.76 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.91 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.90 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.51–7.58 (2H, м, H Ar); 7.89–7.97 (2H, м, H Ar); 9.50 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.8; 30.6; 44.9; 125.9; 127.2; 130.5; 132.7; 137.6; 138.8; 146.3; 150.6; 160.1; 197.8. Найдено, %: С 40.11; Н 3.15; N 6.25.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrClN}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 40.07; Н 3.14; N 6.23.

**Перхлорат 3-ацетил-1,2-диметил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридиния (4d).** Выход 78%, бесцветные кристаллы, т. пл. 194–195 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.43 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.76 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.90 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.90 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.44–7.47 (2H, м, H Ar); 7.48–7.51 (2H, м, H Ar); 9.47 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.7; 21.0; 30.5; 44.7; 124.9; 128.2; 130.1; 137.2; 138.4; 142.1; 146.6; 151.6; 159.9; 197.7. Найдено, %: С 49.98; Н 4.47; N 7.32.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 49.95; Н 4.45; N 7.28.

**Перхлорат 3-ацетил-1,2-диметил-6-(4-метоксифенил)-5-нитропиридиния (4e).** Выход 73%, бесцветные кристаллы, т. пл. 199–200 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.75 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.89 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.87 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.92 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.21–7.26 (2H, м, H Ar); 7.48–7.52 (2H, м, H Ar); 9.45 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.8; 30.5; 44.6; 55.5; 115.0; 119.4; 130.2; 137.0; 138.1; 146.8; 151.5; 159.7; 161.7; 197.7. Найдено, %: С 47.98; Н 4.30; N 7.03.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 47.95; Н 4.28; N 6.99.

**Перхлорат 1,2-диметил-5-нитро-6-фенил-3-(этоксикарбонил)пиридиния (4g).** Выход 87%, бесцветные кристаллы, т. пл. 213–214 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.38 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.05 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.91 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 4.48 (3H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.54–7.60 (2H, м, H Ph); 7.65–7.72 (3H, м, H Ph); 9.47 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.8; 19.9; 45.0; 63.5; 127.9; 128.2; 129.6; 131.5; 132.0; 139.0; 146.5; 152.5; 161.5; 162.5. Найдено, %: С 47.97; Н 4.29; N 7.01.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 47.95; Н 4.28; N 6.99.

**Перхлорат 3-иод-1,2-диметил-5-нитро-6-фенилпиридиния (8a).** Выход 85%, бесцветные кристаллы, т. пл. 275–276 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.14 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.93 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.51–7.56 (2H, м, H Ph); 7.63–7.73 (3H, м, H Ph); 9.64 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.2; 46.3; 100.9; 127.9; 128.3; 129.5; 131.9;

146.3; 147.4; 149.7; 162.8. Найдено, %: С 34.38; Н 2.70; N 6.20.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClIN}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 34.35; Н 2.66; N 6.16.

**Перхлорат 3-иод-1,2-диметил-5-нитро-6-(4-хлорфенил)пиридиния (8b).** Выход 86%, бесцветные кристаллы, т. пл. 252–253 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.15 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.93 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.54–7.60 (2H, м, H Ar); 7.74–7.80 (2H, м, H Ar); 9.64 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.2; 46.5; 101.3; 126.8; 129.8; 130.3; 136.9; 146.1; 147.6; 148.9; 163.0. Найдено, %: С 31.96; Н 2.30; N 5.77.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{IN}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 31.93; Н 2.27; N 5.73.

**Метилсульфат 6-(4-бромфенил)-3-иод-1,2-диметил-5-нитропиридиния (8c).** Выход 93%, бесцветные кристаллы, т. пл. 169–170 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.13 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.34 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ); 3.93 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.48–7.52 (2H, м, H Ar); 7.87–7.91 (2H, м, H Ar); 9.63 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.2; 46.5; 52.8; 101.2; 126.7; 127.2; 130.4; 132.6; 146.1; 147.6; 148.9; 163.1. Найдено, %: С 30.86; Н 2.62; N 5.17.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrIN}_2\text{O}_6\text{S}$ . Вычислено, %: С 30.85; Н 2.59; N 5.14.

**Метилсульфат 3-иод-1,2-диметил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридиния (8d).** Выход 92%, бесцветные кристаллы, т. пл. 167–168 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.12 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.39 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ); 3.93 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.39–7.49 (4H, м, H Ar); 9.61 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.1; 27.2; 46.3; 52.8; 100.7; 125.0; 128.2; 130.0; 142.0; 146.5; 147.1; 149.9; 162.7. Найдено, %: С 37.55; Н 3.60; N 5.85.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{IN}_2\text{O}_6\text{S}$ . Вычислено, %: С 37.51; Н 3.57; N 5.83.

**Перхлорат 3-(диметиламино)-1,2-диметил-5-нитро-6-фенилпиридиния (10a).** Выход 70%, бесцветные кристаллы, т. пл. 218–219 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.82 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.93 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.83 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.49–7.54 (2H, м, H Ph); 7.61–7.69 (3H, м, H Ph); 8.61 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 17.2; 40.9; 43.2; 124.8; 128.1; 129.1; 129.4; 131.4; 140.4; 147.0; 151.8; 155.4. Найдено, %: С 48.49; Н 4.91; N 11.35.  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 48.46; Н 4.88; N 11.30.

**Перхлорат 3-(диметиламино)-1,2-диметил-5-нитро-6-(4-хлорфенил)пиридиния (10b).** Выход 65%, бесцветные кристаллы, т. пл. 170–171 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.82 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.93 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.83 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.52–7.59 (2H, м, H Ar); 7.70–7.78 (2H, м, H Ar); 8.60 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.4; 43.0; 45.1; 124.8; 127.0; 129.6; 131.1; 136.4; 139.4; 146.8; 151.9; 155.5. Найдено, %: С 44.38; Н 4.25; N 10.37.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 44.35; Н 4.22; N 10.34.

**Перхлорат 6-(4-бромфенил)-3-(диметиламино)-1,2-диметил-5-нитропиридиния (10c).** Выход 70%, бесцветные кристаллы, т. пл. 192–193 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.82 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.93 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.83 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 7.45–7.51 (2H, м, H Ar); 7.85–7.91 (2H, м, H Ar); 8.60 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.4; 43.0; 45.1; 124.7; 125.3; 127.4; 131.2; 132.5; 139.4; 146.8; 151.9; 155.5. Найдено, %: С 40.01; Н 3.82; N 9.35.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrClN}_3\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 39.98; Н 3.80; N 9.32.

**Перхлорат 3-(диметиламино)-1,2-диметил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридиния (10d).** Выход 60%, бесцвет-

ные кристаллы, т. пл. 207–208 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.41 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 2.80 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.92 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.83 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.35–7.40 (2H, м, H Ar); 7.42–7.47 (2H, м, H Ar); 8.60 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.3; 21.0; 43.1; 44.9; 124.8; 125.1; 129.0; 130.0; 140.6; 141.5; 147.1; 151.6; 155.3. Найдено, %: С 49.85; Н 5.25; N 10.93. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 49.81; Н 5.23; N 10.89.

**Метилсульфат 1,2-диметил-5-нитро-6-фенилпиридиния (15a).** Выход 70%, бесцветные кристаллы, т. пл. 176–177 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.93 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 4.05 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.64–7.73 (5H, м, H Ph); 8.20 (1H, д, *J* = 8.5, H-5); 9.09 (1H, д, *J* = 8.5, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.0; 45.0; 52.8; 127.9; 129.0; 129.3; 131.6; 132.2; 139.0; 148.1; 152.6; 159.7. Найдено, %: С 49.43; Н 4.75; N 8.27. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 49.41; Н 4.74; N 8.23.

**Перхлорат 1,2-диметил-6-(4-метилфенил)-5-нитропиридиния (15b).** Выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 174–175 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.44 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 2.92 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 4.06 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.48–7.57 (4H, м, H Ar); 8.15 (1H, д, *J* = 8.5, H-5); 9.07 (1H, д, *J* = 8.5, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.0; 21.0; 45.0; 127.9; 129.0; 129.3; 129.4; 129.9; 138.9; 148.0; 152.6; 160.0. Найдено, %: С 49.10; Н 4.42; N 8.20. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 49.06; Н 4.41; N 8.17.

**Перхлорат 1,6-диметил-3-нитро-2-фенилпиридиния (15c).** Выход 70%, бесцветные кристаллы, т. пл. 181–182 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.95 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 3.83 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.55–7.59 (2H, м, H Ph); 7.66–7.70 (3H, м, H Ph); 8.39 (1H, д, *J* = 8.5, H-5); 9.14 (1H, д, *J* = 8.5, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.1; 43.8; 128.1; 128.4; 129.5; 131.7; 139.0; 147.1; 150.2; 161.7. Найдено, %: С 47.55; Н 4.03; N 8.53. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 47.50; Н 3.99; N 8.52.

**Метилсульфат 1,2-диметил-3-(4-метилбензил)-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридиния (21a).** Выход 95%, бесцветные кристаллы, т. пл. 229–230 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 2.68 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 3.87 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.71 (1H, д, д, *J* = 3.7, *J* = 1.4, H-4 Fur); 6.96 (1H, д, *J* = 3.7, H-3 Fur); 7.41–7.46 (2H, м, H Ar); 7.61–7.66 (1H, м, H Ph); 7.67–7.78 (4H, м, H Ph); 7.89–7.94 (2H, м, H Ar); 8.02 (1H, д, *J* = 1.4, H-5 Fur). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.0; 21.3; 44.1; 52.7; 114.6; 120.5; 127.0; 128.4; 129.5; 129.6; 129.8; 130.2; 131.4; 132.0; 132.2; 134.4; 140.5; 143.2; 147.0; 150.2; 156.2; 191.1. Найдено, %: С 59.55; Н 4.63; N 5.37. C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S. Вычислено, %: С 59.53; Н 4.61; N 5.34.

**Метилсульфат 1,2-диметил-3-(4-метоксибензил)-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридиния (21b).** Выход 97%, бесцветные кристаллы, т. пл. 209–210 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.68 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 3.87 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.71 (1H, д, *J* = 2.0, H-4 Fur); 6.96 (1H, д, *J* = 3.5, H-3 Fur); 7.08–7.16 (2H, м, H Ar); 7.61–7.79 (5H, м, H Ph); 7.96–8.06 (3H, м, H Ar, H-5 Fur). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.0; 44.1; 52.7; 55.9; 114.5; 115.0; 120.6; 127.0; 127.3; 128.4; 128.8; 129.4; 129.5; 131.4; 132.3; 134.7; 140.7; 143.3; 150.1;

156.1; 165.2; 189.7. Найдено, %: С 57.80; Н 4.50; N 5.22. C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S. Вычислено, %: С 57.77; Н 4.48; N 5.18.

**Метилсульфат 1,2-диметил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)-3-(4-хлорбензил)пиридиния (21c).** Выход 87%, бесцветные кристаллы, т. пл. 223–224 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.70 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 3.89 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.71 (1H, д, д, *J* = 3.9, *J* = 1.8, H-4 Fur); 6.98 (1H, д, *J* = 3.9, H-3 Fur); 7.65–7.78 (7H, м, H Ar, H Ph); 8.00 (1H, д, *J* = 1.8, H-5 Fur); 8.01–8.06 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.9; 44.1; 52.6; 114.6; 120.5; 126.8; 128.3; 128.7; 129.3; 129.6; 131.3; 131.5; 132.1; 133.1; 133.8; 140.3; 140.8; 143.2; 150.3; 156.4; 190.4. Найдено, %: С 55.12; Н 3.90; N 5.20. C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S. Вычислено, %: С 55.10; Н 3.88; N 5.14.

**Метилсульфат 3-(4-бромбензил)-1,2-диметил-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридиния (21d).** Выход 85%, бесцветные кристаллы, т. пл. 233–234 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.69 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 3.87 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.72 (1H, д, д, *J* = 3.5, *J* = 1.8, H-4 Fur); 6.98 (1H, д, д, *J* = 3.5, *J* = 0.4, H-3 Fur); 7.61–7.77 (5H, м, H Ph); 7.81–7.86 (2H, м, H Ar); 7.93–7.98 (2H, м, H Ar); 8.03 (1H, д, д, *J* = 1.8, *J* = 0.4, H-5 Fur). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.1; 44.2; 52.8; 114.8; 120.7; 127.0; 128.5; 128.9; 129.5; 130.5; 131.4; 131.5; 132.8; 133.3; 133.5; 133.7; 140.4; 143.2; 150.4; 156.5; 190.9. Найдено, %: С 50.97; Н 3.62; N 4.78. C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S. Вычислено, %: С 50.94; Н 3.59; N 4.75.

**Метилсульфат 1,2-диметил-3-(1-нафтоил)-5-нитро-6-фенил-4-(фуран-2-ил)пиридиния (21e).** Выход 89%, бесцветные кристаллы, т. пл. 225–226 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.78 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.39 (3H, с, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 3.93 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 6.56 (1H, д, д, *J* = 3.7, *J* = 1.7, H-4 Fur); 6.98 (1H, д, *J* = 3.7, H-3 Fur); 7.57–7.63 (1H, м, H Ar); 7.71–7.77 (6H, м, H Ar, H Ph); 7.79 (1H, д, *J* = 1.7, H-5 Fur); 8.36–7.91 (1H, м, H Ar); 8.11–8.16 (2H, м, H Ar); 8.32–8.37 (1H, м, H Ar); 9.26–9.30 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.0; 44.2; 52.6; 114.2; 119.8; 124.8; 124.9; 126.9; 127.2; 128.6; 129.1; 129.4; 129.7; 129.9; 131.4; 132.1; 133.6; 134.8; 135.7; 136.9; 140.7; 143.4; 150.0; 156.6; 192.5. Найдено, %: С 62.16; Н 4.33; N 5.05. C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S. Вычислено, %: С 62.14; Н 4.32; N 5.00.

**Фторсульфонат 1,2-диметил-5-нитро-6-фенил-3-(циклопропилкарбонил)пиридиния (4f).** К раствору 1.41 г (5 ммоль) пиридина **3f** в 15 мл хлорбензола при перемешивании и охлаждении до 0 °С по каплям добавляют раствор 1.71 г (15 ммоль) метилового эфира фторсульфоновой кислоты в 3 мл хлорбензола. Смесь перемешивают в течение 30 мин при охлаждении и 5 сут при комнатной температуре. Затем смесь разбавляют Et<sub>2</sub>O, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 71%, бесцветные кристаллы, т. пл. 172–173 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.30–1.38 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.62–2.65 (1H, м, CH циклопропил); 2.92 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.90 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 7.55–7.61 (2H, м, H Ph); 7.66–7.75 (3H, м, H Ph); 9.45 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.2; 20.0; 22.4; 44.7; 127.8; 128.3; 129.6; 132.0; 137.1; 139.2; 146.2; 151.3; 159.4; 200.0. Найдено, %: С 51.55; Н 4.35; N 7.10. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 51.51; Н 4.32; N 7.07.



**Синтез нитробифенилов 5a–g, 9a–d, 11a–d, 16c** (общая методика). К суспензии 1 ммоль пиридиниевой соли **4a–g, 8a–d, 10a–d, 15c** в 4 мл EtOH добавляют 2 мл 10% раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч, затем разбавляют водой и нейтрализуют 50% раствором AcOH. Выпавший осадок отфильтровывают, очищают колоночной хроматографией (элюент PhH) и перекристаллизовывают из EtOH (бифенилкарбоновую кислоту **5g** очищают перекристаллизацией из PhMe).

**1-[5-(Метиламино)-2-нитробифенил-4-ил]этанон (5a)**. Выход 70%, желтые кристаллы, т. пл. 126–127 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3320 (NH), 1630 (C=O), 1560, 1320 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.66 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.97 (3H, д,  $J = 5.1$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.51 (1H, с, H-6); 7.26–7.33 (2H, м, H Ph); 7.36–7.48 (3H, м, H Ph); 8.63 (1H, с, H-3); 9.44 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.7; 29.6; 114.2; 115.3; 127.5; 128.3; 131.6; 134.5; 135.4; 138.7; 144.4; 153.8; 200.0. Найдено, %: C 66.69; H 5.26; N 10.31.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 66.66; H 5.22; N 10.36.

**1-[5-(Метиламино)-2-нитро-4'-хлорбифенил-4-ил]-этанон (5b)**. Выход 68%, желтые кристаллы, т. пл. 139–140 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290 (NH), 1650 (C=O), 1570, 1325 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.66 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.97 (3H, д,  $J = 5.0$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.46 (1H, с, H-6); 7.20–7.24 (2H, м, H Ar); 7.36–7.41 (2H, м, H Ar); 8.65 (1H, с, H-3); 9.46 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.7; 29.6; 114.1; 115.5; 128.6; 128.9; 131.7; 134.3; 135.1; 137.3; 143.2; 153.8; 200.0. Найдено, %: C 59.15; H 4.33; N 9.24.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 59.12; H 4.30; N 9.19.

**1-[4'-Бром-5-(метиламино)-2-нитробифенил-4-ил]-этанон (5c)**. Выход 60%, желтые кристаллы, т. пл. 159–160 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3295 (NH), 1655 (C=O), 1565, 1325 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.66 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.97 (3H, д,  $J = 5.0$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.46 (1H, с, H-6); 7.11–7.21 (2H, м, H Ar); 7.48–7.59 (2H, м, H Ar); 8.65 (1H, с, H-3); 9.46 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.7; 29.6; 114.1; 115.5; 122.5; 129.2; 131.5; 131.7; 135.0; 137.8; 143.2; 153.8; 200.0. Найдено, %: C 51.64; H 3.78; N 8.06.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 51.60; H 3.75; N 8.02.

**1-[4'-Метил-5-(метиламино)-2-нитробифенил-4-ил]-этанон (5d)**. Выход 55%, желтые кристаллы, т. пл. 155–156 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3295 (NH), 1650 (C=O), 1570, 1330 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.41 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.97 (3H, д,  $J = 4.5$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.51 (1H, с, H-6); 7.17–7.25 (4H, м, H Ar); 8.61 (1H, с, H-3); 9.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.3; 27.7; 29.6; 114.2; 115.3; 127.4; 129.1; 131.6; 135.7; 135.8; 138.2; 144.4; 153.8; 200.0. Найдено, %: C 67.62; H 5.70; N 9.90.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 67.59; H 5.67; N 9.85.

**1-[5-(Метиламино)-4'-метокси-2-нитробифенил-4-ил]этанон (5e)**. Выход 50%, желтые кристаллы, т. пл. 168–169 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290 (NH), 1650 (C=O), 1570, 1320 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.65 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.97 (3H, д,  $J = 4.5$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 3.84 (3H,

с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.50 (1H, с, H-6); 6.93–6.97 (2H, м, H Ar); 7.21–7.25 (2H, м, H Ar); 8.59 (1H, с, H-3); 9.40 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 27.7; 29.6; 55.3; 113.9; 114.1; 115.2; 128.9; 130.8; 131.6; 135.8; 144.0; 153.8; 159.8; 200.0. Найдено, %: C 64.05; H 5.39; N 9.38.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 63.99; H 5.37; N 9.33.

**1-[5-(Метиламино)-2-нитробифенил-4-ил](циклопропил)метанон (5f)**. Выход 82%, желтые кристаллы, т. пл. 177–178 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350 (NH), 1650 (C=O), 1550, 1340 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.04–1.11 (2H, м) и 1.18–1.27 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.66–2.77 (1H, м, CH циклопропил); 2.97 (3H, д,  $J = 5.3$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.51 (1H, с, H-6); 7.27–7.34 (2H, м, H Ph); 7.38–7.47 (3H, м, H Ph); 8.91 (1H, с, H-3); 9.40 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 11.6; 17.3; 29.6; 114.1; 116.0; 127.5; 128.1; 128.3; 130.9; 135.6; 138.9; 144.1; 153.6; 201.3. Найдено, %: C 68.92; H 5.45; N 9.50.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 68.91; H 5.44; N 9.45.

**5-(Метиламино)-2-нитробифенил-4-карбоновая кислота (5g)**. Выход 63%, желтые кристаллы, т. пл. 225–226 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3360 (NH), 2900–2300 (OH), 1660 (C=O), 1570, 1330 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.94 (3H, с,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.54 (1H, с, H-6); 7.30–7.36 (2H, м, H Ph); 7.38–7.46 (3H, м, H Ph); 8.56 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.5; 108.5; 113.8; 127.6; 127.9; 128.2; 130.3; 134.7; 138.6; 143.1; 153.6; 168.3. Найдено, %: C 61.79; H 4.47; N 10.31.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 61.76; H 4.44; N 10.29.

**(4-Иод-6-нитробифенил-3-ил)метиламин (9a)**. Выход 65%, желтые кристаллы, т. пл. 120–121 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3355 (NH), 1580, 1320 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.96 (3H, д,  $J = 4.9$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 4.94 (1H, уш. с, NH); 6.32 (1H, с, H-2); 7.26–7.31 (2H, м, H Ph); 7.37–7.44 (3H, м, H Ph); 8.46 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.9; 80.8; 110.9; 127.7; 127.9; 128.3; 136.3; 138.0; 139.0; 140.4; 151.3. Найдено, %: C 44.12; H 3.15; N 7.99.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 44.09; H 3.13; N 7.91.

**(4-Иод-6-нитро-4'-хлорбифенил-3-ил)метиламин (9b)**. Выход 60%, желтые кристаллы, т. пл. 169–170 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3360 (NH), 1575, 1325 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.96 (3H, д,  $J = 5.0$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 4.97 (1H, уш. с, NH); 6.26 (1H, с, H-2); 7.18–7.23 (2H, м, H Ar); 7.34–7.40 (2H, м, H Ar); 8.48 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.9; 81.1; 110.7; 128.6; 129.1; 134.0; 136.5; 137.5; 137.7; 139.3; 151.4. Найдено, %: C 40.22; H 2.63; N 7.26.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClIN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 40.18; H 2.59; N 7.21.

**(4'-Бром-4-иод-6-нитробифенил-3-ил)метиламин (9c)**. Выход 55%, желтые кристаллы, т. пл. 186–187 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350 (NH), 1570, 1320 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.96 (3H, д,  $J = 4.9$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 4.97 (1H, уш. с, NH); 6.25 (1H, с, H-2); 7.12–7.17 (2H, м, H Ar); 7.50–7.55 (2H, м, H Ar); 8.48 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.9; 81.1; 110.6; 122.2; 129.4; 131.5; 136.5; 137.6; 138.0; 139.3; 151.4. Найдено, %: C 36.09; H 2.35; N 6.50.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrIN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 36.06; H 2.33; N 6.47.

**(4-Иод-4'-метил-6-нитробифенил-3-ил)метиламин (9d)**. Выход 50%, желтые кристаллы, т. пл. 160–161 °С.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3350 (NH), 1570, 1330 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.40 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.95 (3H, д,  $J = 5.1$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 4.92 (1H, уш. с, NH); 6.31 (1H, с, H-2); 7.15–7.24 (4H, м, H Ar); 8.44 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.2; 30.9; 80.5; 111.0; 127.6; 129.1; 136.0; 136.3; 137.8; 138.2; 140.4; 151.2. Найдено, %: C 45.71; H 3.60; N 7.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 45.67; H 3.56; N 7.61.

**$N^3, N^4, N^4$ -Триметил-6-нитробифенил-3,4-диамин (11a)**. Выход 80%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 126–127 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3378 (NH), 1520, 1325 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.69 (3H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.93 (3H, д,  $J = 5.3$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 5.39 (1H, уш. с, NH); 6.36 (1H, с, H-2); 7.28–7.33 (2H, м, H Ph); 7.35–7.45 (3H, м, H Ph); 7.82 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.0; 43.8; 111.0; 117.1; 127.3; 127.9; 128.2; 136.6; 138.5; 140.1; 147.0. Найдено, %: C 66.46; H 6.36; N 15.56.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 66.40; H 6.32; N 15.49.

**$N^3, N^4, N^4$ -Триметил-6-нитро-4'-хлорбифенил-3,4-диамин (11b)**. Выход 70%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 149–150 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3368 (NH), 1573, 1325 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.68 (3H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.92 (3H, д,  $J = 5.3$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 5.40 (1H, уш. с, NH); 6.29 (1H, с, H-2); 7.18–7.24 (2H, м, H Ar); 7.32–7.39 (2H, м, H Ar); 7.82 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.0; 43.7; 105.8; 117.8; 124.4; 125.7; 130.2; 130.3; 132.6; 132.8; 138.0; 146.7. Найдено, %: C 58.99; H 5.32; N 13.83.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 58.92; H 5.27; N 13.74.

**4'-Бром- $N^3, N^4, N^4$ -триметил-6-нитробифенил-3,4-диамин (11c)**. Выход 65%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 164–165 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3387 (NH), 1573, 1320 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.68 (3H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.92 (3H, д,  $J = 5.3$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 5.40 (1H, уш. с, NH); 6.28 (1H, с, H-2); 7.12–7.19 (2H, м, H Ar); 7.49–7.54 (2H, м, H Ar); 7.82 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.0; 43.7; 110.8; 117.3; 121.5; 129.6; 131.3; 135.5; 136.4; 138.8; 139.2; 148.1. Найдено, %: C 51.49; H 4.65; N 12.06.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 51.44; H 4.60; N 12.00.

**$N^3, N^4, N^4, 4'$ -Тетраметил-6-нитробифенил-3,4-диамин (11d)**. Выход 75%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 130–131 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3364 (NH), 1567, 1310 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.40 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.68 (3H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.92 (3H, д,  $J = 5.2$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 5.35 (1H, уш. с, NH); 6.34 (1H, с, H-2); 7.17–7.24 (4H, м, H Ar); 7.79 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.2; 30.0; 43.8; 111.1; 117.1; 127.8; 128.9; 136.6; 136.8; 137.1; 138.2; 138.4; 147.9. Найдено, %: C 67.40; H 6.75; N 14.79.  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 67.35; H 6.71; N 14.73.

**$N$ -Метил-6-нитробифенил-3-амин (16c)**. Выход 25%, желтые кристаллы, т. пл. 120–121 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3345 (NH), 1590, 1314 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.90 (3H, д,  $J = 5.1$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 4.51 (1H, уш. с, NH); 6.37 (1H, д,  $J = 2.8$ , H-2); 6.50 (1H, д, д,  $J = 9.0$ ,  $J = 2.8$ , H-4); 7.27–7.30 (2H, м, H Ph); 7.35–7.42 (3H, м, H Ph); 8.00 (1H, д,  $J = 9.0$ , H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 30.1; 110.1; 114.1; 127.5; 127.7; 127.8; 128.2; 137.8;

139.6; 140.3; 152.5. Найдено, %: C 68.46; H 5.35; N 12.32.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 68.41; H 5.30; N 12.27.

**Синтез бифенилов 16a,b** (общая методика). Раствор 1 ммоль соли пиридиния **15a,b** в 20 мл насыщенного раствора  $\text{MeNH}_2$  в  $\text{EtOH}$  перемешивают при комнатной температуре в течение 3 сут. Этанол упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (элюент  $\text{CHCl}_3$ – $\text{EtOAc}$ , 9:1), перекристаллизовывают из  $\text{EtOH}$ .

**$N$ -Метил-4-нитробифенил-3-амин (16a)**. Выход 50%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 75–76 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3396 (NH), 1578, 1343 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.09 (3H, д,  $J = 4.9$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.87 (1H, д, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 1.9$ , H-6); 6.98 (1H, д,  $J = 1.9$ , H-2); 7.39–7.50 (3H, м, H Ph); 7.57–7.63 (2H, м, H Ph); 8.10 (1H, уш. с, NH); 8.23 (1H, д,  $J = 8.7$ , H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.7; 111.3; 114.7; 127.3; 127.4; 128.8; 128.9; 131.2; 139.7; 146.5; 149.2. Найдено, %: C 68.47; H 5.31; N 12.35.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 68.41; H 5.30; N 12.27.

**$N, 4'$ -Диметил-4-нитробифенил-3-амин (16b)**. Выход 52%, желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 96–97 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3390 (NH), 1570, 1395 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.41 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 3.08 (3H, д,  $J = 4.9$ ,  $\text{NHCH}_3$ ); 6.86 (1H, д, д,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.9$ , H-6); 6.96 (1H, д,  $J = 1.9$ , H-2); 7.26–7.30 (2H, м, H Ar); 7.48–7.54 (2H, м, H Ar); 8.10 (1H, уш. с, NH); 8.21 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.2; 29.7; 110.9; 114.6; 127.2; 127.4; 129.7; 131.0; 136.8; 139.0; 146.5; 149.1. Найдено, %: C 69.46; H 5.84; N 11.60.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.41; H 5.82; N 11.56.

**Синтез фурилбифенилов 22a–e и 23a–d** (общая методика). К суспензии 1 ммоль пиридиниевой соли **21a–e** в 4 мл  $\text{EtOH}$  добавляют 2 мл 10% водного раствора  $\text{NaOH}$ . Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, затем нагревают при 70 °С еще в течение 1 ч, после чего разбавляют водой и нейтрализуют 10% раствором  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, продукты разделяют колоночной хроматографией (элюент  $\text{CHCl}_3$ ). Аминобифенилы **22a–e** перекристаллизовывают из  $\text{EtOH}$ , гидроксифенилы **23a–d** – из  $\text{PhMe}$ .

**[5-(Метиламино)-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](4-метилфенил)метанон (22a)**. Выход 73%, желтые кристаллы, т. пл. 162–163 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3340 (NH), 1656 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1530, 1355 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.30 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3$ ); 2.85 (3H, с,  $\text{NHCH}_3$ ); 5.62 (1H, уш. с, NH); 6.07 (1H, д, д,  $J = 3.5$ ,  $J = 1.7$ , H-4 Fur); 6.30 (1H, д, д,  $J = 3.5$ ,  $J = 0.8$ , H-3 Fur); 6.62 (1H, с, H-6); 7.03–7.08 (2H, м, H Ar); 7.15 (1H, д, д,  $J = 1.7$ ,  $J = 0.8$ , H-5 Fur); 7.41–7.46 (5H, м, H Ph); 7.48–7.52 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.6; 30.1; 111.5; 111.7; 113.1; 120.8; 124.5; 127.9; 128.6; 128.7; 128.8; 129.0; 135.0; 137.1; 138.5; 139.2; 143.6; 143.9; 146.0; 148.5; 197.1. Найдено, %: C 72.86; H 4.94; N 6.85.  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 72.80; H 4.89; N 6.79.

**[5-Гидрокси-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](4-метилфенил)метанон (23a)**. Выход 20%, бесцветные кристаллы, т. пл. 212–213 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ :

3210 (ОН), 1644 (C=O), 1531, 1363 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.30 (3H, с, 4'-CH<sub>3</sub>); 6.05 (1H, д, д, J = 3.6, J = 1.9, H-4 Fur); 6.35 (1H, д, д, J = 3.6, J = 0.6, H-3 Fur); 7.00–7.06 (2H, м, H Ar); 7.12 (1H, с, H-6); 7.13 (1H, д, д, J = 1.9, J = 0.6, H-5 Fur); 7.41–7.47 (7H, м, H Ar, H Ph); 9.42 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.6; 112.0; 113.6; 119.6; 120.4; 124.9; 127.9; 128.7; 128.8; 128.9; 129.3; 134.9; 135.5; 139.7; 142.3; 143.8; 144.2; 145.2; 158.9; 198.3. Найдено, %: С 72.23; Н 4.34; N 3.55. C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 72.17; Н 4.29; N 3.51.

**[5-(Метиламино)-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](4-метоксифенил)метанон (22b)**. Выход 71%, желтые кристаллы, т. пл. 171–172 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3400 (NH), 1640 (C=O), 1550, 1370 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.84 (3H, с, NHCH<sub>3</sub>); 3.79 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.45 (1H, уш. с, NH); 6.09 (1H, д, д, J = 3.5, J = 1.6, H-4 Fur); 6.32 (1H, д, д, J = 3.5, J = 0.8, H-3 Fur); 6.61 (1H, с, H-6); 6.72–6.77 (2H, м, H Ar); 7.17 (1H, д, д, J = 1.6, J = 0.8, H-5 Fur); 7.41–7.46 (5H, м, H Ph); 7.59–7.63 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 30.2; 55.4; 111.5; 111.6; 112.9; 113.4; 121.2; 124.3; 127.9; 128.6; 128.7; 130.2; 131.4; 137.2; 138.4; 139.2; 143.7; 146.0; 148.3; 163.6; 195.8. Найдено, %: С 70.12; Н 4.75; N 6.50. C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 70.09; Н 4.71; N 6.54.

**[5-Гидрокси-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](4-метоксифенил)метанон (23b)**. Выход 15%, бесцветные кристаллы, т. пл. 211–212 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3194 (ОН), 1640 (C=O), 1530, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 3.79 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.08 (1H, д, д, J = 3.6, J = 1.9, H-4 Fur); 6.38 (1H, д, д, J = 3.6, J = 0.8, H-3 Fur); 6.70–6.75 (2H, м, H Ar); 7.11 (1H, с, H-6); 7.15 (1H, д, д, J = 1.9, J = 0.8, H-5 Fur); 7.41–7.47 (5H, м, H Ph); 7.54–7.58 (2H, м, H Ar); 9.23 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 55.4; 112.0; 113.4; 113.5; 119.5; 120.8; 124.7; 127.9; 128.9; 129.2; 130.0; 131.3; 135.5; 139.4; 142.3; 144.3; 145.3; 158.5; 163.5; 196.8. Найдено, %: С 69.44; Н 4.12; N 3.42. C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 69.39; Н 4.12; N 3.37.

**[5-(Метиламино)-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](4-хлорфенил)метанон (22c)**. Выход 70%, желтые кристаллы, т. пл. 185–186 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3450 (NH), 1660 (C=O), 1525, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.87 (3H, с, NHCH<sub>3</sub>); 5.92 (1H, уш. с, NH); 6.08 (1H, д, д, J = 3.6, J = 1.9, H-4 Fur); 6.30 (1H, д, д, J = 3.6, J = 0.6, H-3 Fur); 6.65 (1H, с, H-6); 7.16 (1H, д, д, J = 1.9, J = 0.6, H-5 Fur); 7.19–7.23 (2H, м, H Ar); 7.42–7.46 (5H, м, H Ph); 7.47–7.53 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 30.1; 111.8; 112.0; 113.5; 119.4; 124.9; 127.9; 128.3; 128.7; 128.8; 130.0; 136.3; 136.9; 139.0; 139.1; 139.2; 143.8; 145.8; 148.9; 196.3. Найдено, %: С 66.64; Н 3.95; N 6.52. C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 66.59; Н 3.96; N 6.47.

**[5-Гидрокси-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](4-хлорфенил)метанон (23c)**. Выход 20%, бесцветные кристаллы, т. пл. 194–195 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3398 (ОН), 1640 (C=O), 1525, 1365 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.09 (1H, д, д, J = 3.5, J = 1.7, H-4 Fur); 6.38 (1H, д, д, J = 3.5, J = 0.6, H-3 Fur); 7.14 (1H, с, H-6); 7.15 (1H, д, д, J = 1.7, J = 0.6, H-5 Fur); 7.19–7.23 (2H, м,

Н Ar); 7.40–7.49 (7H, м, H Ar, H Ph); 9.55 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 112.2; 114.0; 119.5; 119.8; 124.9; 127.9; 128.3; 128.9; 129.4; 129.8; 135.3; 135.8; 139.1; 140.2; 142.4; 144.4; 144.9; 159.2; 197.6. Найдено, %: С 65.77; Н 3.40; N 3.30. C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 65.80; Н 3.36; N 3.34.

**(4-Бромфенил)[5-(метиламино)-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил]метанон (22d)**. Выход 71%, желтые кристаллы, т. пл. 208–209 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3445 (NH), 1660 (C=O), 1525, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.88 (3H, с, NHCH<sub>3</sub>); 5.94 (1H, уш. с, NH); 6.08 (1H, д, д, J = 3.5, J = 1.7, H-4 Fur); 6.30 (1H, д, д, J = 3.5, J = 0.7, H-3 Fur); 6.65 (1H, с, H-6); 7.16 (1H, д, д, J = 1.7, J = 0.7, H-5 Fur); 7.35–7.42 (4H, м, H Ar); 7.43–7.45 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 30.1; 111.8; 112.1; 113.6; 119.3; 125.0; 127.8; 127.9; 128.8; 129.9; 130.1; 131.3; 136.7; 136.9; 139.1; 143.8; 145.7; 148.9; 196.5. Найдено, %: С 60.35; Н 3.62; N 5.93. C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 60.39; Н 3.59; N 5.87.

**(4-Бромфенил)[5-гидрокси-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил]метанон (23d)**. Выход 13%, бесцветные кристаллы, т. пл. 210–211 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3239 (NH), 1656 (C=O), 1530, 1364 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.10 (1H, д, д, J = 3.1, J = 2.0, H-4 Fur); 6.38 (1H, д, д, J = 3.1, J = 0.9, H-3 Fur); 7.14 (1H, с, H-6); 7.15 (1H, д, д, J = 2.0, J = 0.9, H-5 Fur); 7.36–7.40 (4H, м, H Ar); 7.41–7.47 (5H, м, H Ph); 9.57 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 112.3; 114.0; 119.5; 119.8; 125.0; 127.8; 127.9; 128.9; 129.4; 129.9; 131.3; 135.3; 136.3; 140.3; 142.4; 144.4; 144.9; 159.3; 197.8. Найдено, %: С 59.48; Н 3.05; N 3.08. C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 59.50; Н 3.04; N 3.02.

**[5-(Метиламино)-2-нитро-3-(фуран-2-ил)бифенил-4-ил](1-нафтил)метанон (23e)**. Выход 87%, желтые кристаллы, т. пл. 160–161 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3400 (NH), 1640 (C=O), 1525, 1360 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.95 (3H, с, NHCH<sub>3</sub>); 5.65 (1H, д, д, J = 3.5, J = 1.9, H-4 Fur); 6.10 (1H, д, д, J = 3.5, J = 0.8, H-3 Fur); 6.64 (1H, д, д, J = 1.9, J = 0.8, H-5 Fur); 6.71 (1H, с, H-6); 6.72 (1H, уш. с, NH); 7.20–7.23 (1H, м, H Ar); 7.30–7.33 (7H, м, H Ar, H Ph); 7.56–7.61 (1H, м, H Ar); 7.75–7.79 (2H, м, H Ar); 8.57–8.61 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 30.1; 111.1; 112.0; 112.1; 120.9; 123.7; 125.6; 126.1; 126.2; 127.5; 127.9; 128.3; 128.7; 128.8; 128.9; 130.4; 132.6; 133.7; 136.2; 137.0; 139.2; 139.6; 144.2; 146.4; 149.9; 199.1. Найдено, %: С 74.96; Н 4.52; N 6.20. C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 74.99; Н 4.50; N 6.25.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования Омской области (грант 16-43-550144p\_a).*

#### Список литературы

- (a) Bringmann, G.; Gulder, T.; Gulder, T. A. M.; Breuning, M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 563. (b) Prabhakar, S.; Tavares, M. R. In *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*; Pelletier, S. W., Ed.; Elsevier: New York, 2001, vol. 15, p. 433. (c) Bringmann, G.; Günther, C.; Ochse, M.; Schupp, O.; Tasler, S. In *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* /

- Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*; Herz, W.; Falk, H.; Kirby, G. W.; Moore, R. E., Eds.; Springer: Heidelberg, 2001, vol. 82, p. 1. (d) Shimizu, H.; Sayo, N.; Saito, T. In *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches, and Solutions*; Blaser, H.-U.; Federsel, H.-J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, 2nd ed., p. 207. (e) Shang, G.; Li, W.; Zhang, X. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Ojima, I., Ed.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2010, 3rd ed., p. 343. (f) Busacca, C. A.; Fandrick, D. R.; Song, J. J.; Senanayake, C. H. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1825. (g) Magano, J.; Dunetz, J. R. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2177.
2. (a) Youssef, D. T. A. *J. Nat. Prod.* **2001**, 64, 839. (b) Dufour, J.; Neuville, L.; Zhu, J. *Chem.–Eur. J.* **2010**, 16, 10523. (c) Lin, C.-H.; Chang, H.-S.; Liao, C.-H.; Ou, T.-H.; Chen, I.-S.; Tsai, I.-L. *J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 1628. (d) Pérez-Labrada, K.; Cruz-Mendoza, M. A.; Chávez-Riveros, A.; Hernández-Vázquez, E.; Torroba, T.; Miranda, L. D. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 2450. (e) Roberts, T. C.; Smith, P. A.; Cirz, R. T.; Romesberg, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15830. (f) Narender, T.; Sarkar, S.; Rajendar, K.; Tiwari, S. *Org. Lett.* **2011**, 13, 6140. (g) Gooßen, L.-J.; Deng, G.; Levy, L. M. *Science* **2006**, 313, 662. (h) Markham, A.; Goa, K. L. *Drugs* **1997**, 54, 299.
  3. (a) Gattermann, L. *Chem. Ber.* **1890**, 23, 1218. (b) Ullmann, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 332, 38. (c) Stark, L. M.; Lin, X.-F.; Flippin, L. A. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3227. (d) Venkatraman, S.; Li, C.-J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4831. (e) Xuan, Z.; Kim, J. H.; Lee, S.-g. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 7824. (f) Gomberg, M.; Bachmann, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 2339. (g) Beadle, J. R.; Korzeniowski, S. H.; Rosenberg, D. E.; Garcia-Slanga, B. J.; Gokel, G. W. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1594. (h) Rüchardt, C.; Merz, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 2431. (i) Zinin, N. *J. Prakt. Chem.* **1845**, 36, 93. (j) Shine, H. J.; Chamness, J. T. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1232. (k) Kim, H.-Y.; Lee, W.-J.; Kang, H.-M.; Cho, C.-G. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3185. (l) Benniston, A. C.; Clegg, W.; Harriman, A.; Harrington, R. W.; Li, P.; Sams, C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2665. (m) Yamabe, S.; Nakata, H.; Yamazaki, S. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4631.
  4. (a) Cepanec, I. *Synthesis of Biaryls*; Elsevier: Oxford, 2004, p. 350. (b) Simonetti, M.; Cannas, D. M.; Larrosa, I. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Pérez, P. J., Ed.; Elsevier: New York, 2017, vol. 67, p. 299. (c) Zawartka, W.; Gniewek, A.; Trzeciak, A. M. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 455, 595. (d) Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5014. (e) González, R. R.; Liguori, L.; Carrillo, A. M.; Bjørsvik, H.-R. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9591. (f) Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E.; Dehaen, W. *Synlett* **2005**, 127. (g) Pandarus, V.; Gingras, G.; Béland, F.; Ciriminna, R.; Pagliaro, M. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 117. (h) Yan, M.-Q.; Yuan, J.; Lan, F.; Zeng, S.-H.; Gao, M.-Y.; Liu, S.-H.; Chen, J.; Yu, G.-A. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 3924. (i) Rathod, P. V.; Jadhav, V. H. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1006. (j) Deng, C.-L.; Hau, S. C. K.; Peng, X.-S.; Wong, H. N. C. *Synlett* **2016**, 2095. (k) Liang, Y.; Gao, S.; Wan, H.; Wang, J.; Chen, H.; Zheng, Z.; Hu, X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 1267. (l) Kitamura, M.; Fukuma, H.; Kobayashi, M.; Okayama, S.; Okauchi, T. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3956. (m) Lu, G.; Usta, H.; Risko, C.; Wang, L.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7670. (n) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359. (o) Goossen, L. J.; Linder, C.; Rodríguez, N.; Lange, P. P. *Chem.–Eur. J.* **2009**, 15, 9336. (p) Fromm, A.; van Wüllen, C.; Hackenberger, D.; Gooßen, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10007. (q) Becht, J.-M.; Catala, C.; Le Drian, C.; Wagner, A. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1781. (r) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis* **2003**, 2470. (s) Výprachtický, D.; Kminek, I.; Pavlačková, P.; Cimrová, V. *Synthesis* **2011**, 1472. (t) Výprachtický, D.; Kminek, I.; Pokorná, V.; Cimrová, V. *Tetrahedron* **2012**, 68, 5075. (u) May, S. A.; Wilson, T. M.; Fields, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1351.
  5. (a) Gao, H.; Xu, Q.-L.; Yousufuddin, M.; Ess, D. H.; Kürti, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 2701. (b) Sanz, R.; Escribano, J.; Pedrosa, M. R.; Aguado, R.; Arnáiz, F. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 713. (c) Sun, L.; Wu, Y.; Liu, Y.; Chen, X.; Hu, L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, 27, 261. (d) Knölker, H.-J.; Reddy, K. R. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4303. (e) Schmidt, A. W.; Reddy, K. R.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3193. (f) Roy, J.; Jana, A. K.; Mal, D. *Tetrahedron* **2012**, 68, 6099.
  6. Sagitullina, G. P.; Garkushenko, A. K.; Sagitullin, R. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 1147. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 1430.]
  7. Krasnokutskaya, E. A.; Semenischeva, N. I.; Filimonov, V. D.; Knochel, P. *Synthesis* **2007**, 81.
  8. Sagitullina, G. P.; Garkushenko, A. K.; Dushek, M. A.; Poendaev, N. V.; Sagitullin, R. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 46, 1250. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 1546.]
  9. (a) Sagitullina, G. P.; Glyzdinskaya, L. V.; Sagitullin, R. S. *Mendeleev Commun.* **2006**, 16, 56. (b) Sagitullina, G. P.; Glizdinskaya, L. V.; Sagitullin, R. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 602. [Журн. орган. химии **2007**, 43, 604.] (c) Sagitullina, G. P.; Glizdinskaya, L. V.; Sagitullin, R. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, 42, 1203. [Журн. орган. химии **2006**, 42, 1222.]
  10. (a) Gavrilin, G. F.; Bykova, L. U.; Rogachkova, T. D.; Novikova, É. I.; Savel'eva, G. S. *Pharm. Chem. J.* **1973**, 7, 173. [Хим.-фарм. журн. **1973**, 7(3), 43.] (b) Katritzky, A. R.; Zhang, Y.; Singh, S. K. *Synthesis* **2003**, 2795. (c) Katritzky, A. R.; Abdel-Fattah, A. A. A.; Gromova, A. V.; Witek, R.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9211.
  11. (a) Compton, B. J.; Purdy, W. C. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 2207. (b) Sagitullina, G. P.; Garkushenko, A. K.; Atavin, E. G.; Sagitullin, R. S. *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 155. (c) Braibante, M. E. F.; Braibante, H. S.; Missio, L.; Andricopulo, A. *Synthesis*, **1994**, 898.
  12. (a) Goncharov, D. S.; Garkushenko, A. K.; Savelieva, A. P.; Fisyuk, A. S. *ARKIVOC* **2015**, (v), 176. (b) Valduga, C. J. Squizani, A.; Braibante, H. S.; Braibante, M. E. F. *Synthesis* **1998**, 1019. (c) Singh, B.; Leshner, G. Y. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, 27, 2085.
  13. Sagitullina, G. P.; Garkushenko, A. K.; Glyzdinskaya, L. V.; Uldashev, F. A.; Vorontsova, M. A.; Sagitullin, R. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 46, 1255. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 1551.]