

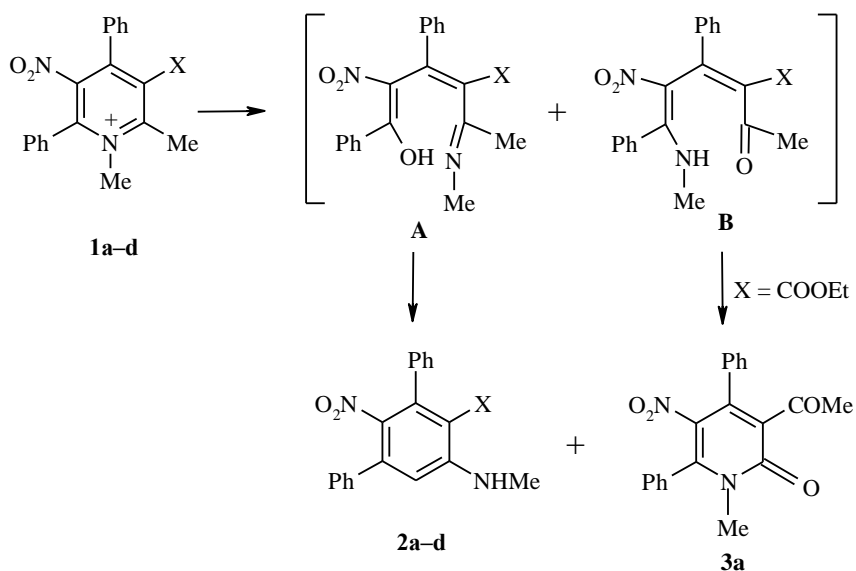
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ *мета*-ТЕРФЕНИЛОВ

Ключевые слова: 2-пиридон, *мета*-терфенилы, четвертичные соли нитропиридиния, рециклизация.

Изучая синтетические возможности изомеризационной рециклизации ранее описанных нами нитропиридиниевых солей [1], мы установили, что реакция может быть использована для синтеза *мета*-терфенилов (*мета*-дифенилбензолов).

Перегруппировка пиридиниевых солей **1a–d** под действием водно-спиртовой щелочи протекает при комнатной температуре и приводит к ди-фенилбензолам **2a–d** с выходом 41–70%. Образование соединений **2a–d** происходит через раскрытую форму **A**, образующуюся после атаки гидр-оксильного аниона в *орто*-положение к нитрогруппе. Бензольный цикл образуется путем внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсации бензоильной группы, образующейся после раскрытия пиридинового кольца, по метильной группе раскрытой формы **A**. Побочным продуктом рециклизации соли **1a** является пиридон **3a** (выход 9%), который образуется из раскрытой формы **B** путем внутримолекулярного ацилирования сложноэфирной группой енаминного фрагмента.

Рециклизация соли **1b** протекает региоспецифично; возможный продукт гетероциклизации с участием цианогруппы [2, 3] не обнаружен.



Синтезированные нами *мета*-терфенилы с заместителями в одном ядре нельзя получить другими известными методами.

Получение *мета*-терфенилов 2a–d (общая методика). К суспензии 1 ммоль соответствующей пиридиниевой соли **1a–d** в 4 мл этанола прибавляют 1.8 мл 10% водного раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч (для солей **1b,c** – 6 ч), а затем разбавляют водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола.

Этиловый эфир 2,4-дифенил-6-метиламино-3-нитробензойной кислоты (2a). Выход соединения **2a** 42%. Желтые кристаллы с т. пл. 183–185 °С. Масс-спектр, m/z (I , %): 376 M^+ (100). ИК спектр ($CHCl_3$), ν , cm^{-1} : 3420, 3030, 1680, 1520, 1360. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 200 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 0.66 (3H, т, $J = 7.2$, $COOCH_2CH_3$); 2.93 (3H, д, $J = 5.0$, $NHCH_3$); 3.81 (2H, к, $J = 7.2$, $COOCH_2CH_3$); 6.59 (1H, с, H-5); 6.69 (1H, уш. с, $NHCH_3$); 7.24–7.41 (10H, м, 2,4- C_6H_5). Найдено, %: С 69.86; Н 5.42. $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: С 70.20; Н 5.36.

3-Ацетил-1-метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридон-2 (3a). Выделен колоночной хро-матографией на Silicagel L 60/100, элюент хлороформ. Выход соединения **3a** 9%, т. пл. 166–168 °С. Масс-спектр, m/z (I , %): 348 M^+ (66.95). ИК спектр ($CHCl_3$), ν , cm^{-1} : 3020, 1700, 1640, 1530, 1360. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 200 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.27 (3H, с, $COCH_3$); 3.31 (3H, с, $N-CH_3$); 7.25–7.56 (10H, м, 4,6- C_6H_5). Найдено, %: С 69.35; Н 4.59. $C_{20}H_{16}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68.96; С 4.63.

6-Метиламино-3-нитро-2,4-дифенилбензонитрил (2b). Выход соединения **2b** 62%, желтые кристаллы с т. пл. 194–195 °С. Масс-спектр, m/z (I , %): 329 M^+ (100). ИК спектр ($CHCl_3$), ν , cm^{-1} : 3430, 3020, 2220, 1590, 1530, 1360. Спектр ЯМР 1H

(CDCl₃, 200 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.99 (3H, д, *J* = 4.8, NHCH₃); 5.20 (1H, уш. с, NHCH₃); 6.58 (1H, с, H-5); 7.42–7.44 (10H, м, 2,4-С₆H₅). Найдено, %: С 72.86; Н 4.59. С₂₀H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С 72.94; Н 4.59.

6-Метиламино-3-нитро-2,4-дифенилацетофенон (2c). Выход соединения **2c** 46%, жел-тые кристаллы с т. пл. 158–160 °С. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 346 M⁺ (100). ИК спектр (CHCl₃), ν, см⁻¹: 3440, 3030, 1640, 1510, 1340. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 200 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.65 (3H, с, СОСН₃); 2.90 (3H, д, *J* = 5.0, NHCH₃); 6.59 (1H, с, H-5); 6.87 (1H, уш. с, NHCH₃); 7.31–7.44 (10H, м, 2,4-С₆H₅). Найдено, %: С 72.65; Н 5.34. С₂₁H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 72.82; Н 5.24.

6-Метиламино-3-нитро-2,4-дифенил-N-фенилбензамид (2d). Выход соединения **2d** 70%, желтые кристаллы с т. пл. 193–194 °С. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 423 M⁺ (100). ИК спектр (CHCl₃), ν, см⁻¹: 3420, 3020, 1660, 1520, 1360. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, 200 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.84 (3H, д, *J* = 4.6, NHCH₃); 6.12 (1H, уш. с, NHCH₃); 6.60 (1H, с, H-5); 7.16–7.49 (15H, м, CONHC₆H₅, 2,4-С₆H₅); 10.12 (1H, с, CONHC₆H₅). Найдено, %: С 73.91; Н 5.12. С₂₆H₂₁N₃O₃. Вычислено, %: С 73.74; Н 5.00.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (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. Shkil, V. Lulis, D. Muceniece, R. S. Sagitullin, *Tetrahedron*, 51, 8599 (1995).
3. Г. П. Шкиль, Л. В. Бердович, В. Лусис, Д. Муцениеце, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 86 (1995).

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

*Омский государственный университет,
кафедра органической химии,
Омск 644077, Россия
e-mail: Sagitullina@orgchem.univer.omsk.su*

Поступило в редакцию 05.05.2003

ХГС. – 2005. – № 4. – С. 633