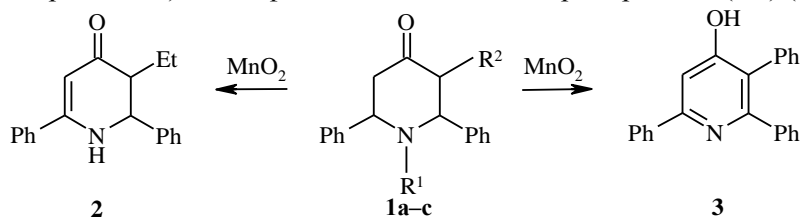


# ПЕРВЫЙ ПРИМЕР АРОМАТИЗАЦИИ $\gamma$ -ПИПЕРИДОНОВ ДЕЙСТВИЕМ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

**Ключевые слова:** 4-гидроксипиридины, диоксид марганца,  $\gamma$ -пиперидоны, окисление.

Диоксид марганца, успешно используемый для ароматизации дигидро-производных пятичленных гетероциклов [1, 2], также достаточно эффективен для превращения замещенных дигидропиридинов [3, 4] и тетра-гидропиридинов [5] в соответствующие пиридины. Однако работ по окислительному дегидрированию  $\gamma$ -пиперидонов до настоящего времени в литературе не появлялось. В настоящем сообщении приведены результаты изучения окислительных превращений трех  $\gamma$ -пиперидонов **1a–c**, различающихся заместителями при 3-С и/или атоме азота гетероцикла. Во всех случаях окисление субстратов проводили кипячением в толуольном растворе в течение 4 ч при 10-кратном весовом количестве активного диоксида марганца. В указанных условиях степень превращения 3-этил-2,6-дифенилпиперидона (**1a**) составила 34% и при этом был выделен с выходом 48% (на использованный пиперидон **1a**) 2,6-дифенил-3-этил-2,3-дигидропиридон-4(1H) (**2**).



**1 a** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Et; **b** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph; **c** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Ph

В случае пиперидона **1b** степень окислительного дегидрирования увеличивается, так как основным продуктом оказался 4-гидрокси-2,3,6-трифенилпиридин (**3**) (выделен с выходом 55% в расчете на взятый пиперидон). Поскольку таутомерный  $\gamma$ -пиридон обнаружить не удалось, было изучено также окисление N-метилзамещенного пиперидона **1c**. Однако и в этом случае был выделен лишь 4-гидроксипиридин **3** (44% на взятый пиперидон), что свидетельствует о значительной легкости не только дегидрирования, но и N-деметилирования в изученных условиях окисления.

Таким образом, впервые установлена возможность не только дегидрирования, но и ароматизации 2,6-дифенилпиперидонов под действием диоксида марганца.

**2,6-Дифенил-3-этил-2,3-дигидропиридин-4(1H)-он (2).** Смесь 1 г (3.6 ммоль) соединения **1a** и 3.1 г (35.6 ммоль) диоксида марганца в толуоле кипятят 4 ч. Диоксид марганца отделяют и промывают на фильтре 50 мл хлороформа. Объединенные фильтраты упаривают под вакуумом и остаток хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент эфир–гексан, 1 : 1). Выделяют 0.66 г (возврат 66%) исходного соединения **1** и 0.16 г (16% на взятый или 48% на прореагировавший пиперидон **1**) соединения **2** в виде густого светло-желтого масла, R<sub>f</sub> 0.4 (алуфол, хлороформ). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3200, шир. (NH), 1650–1610 (C=C–C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д., J (Гц): 0.93 (3H, т, J = 5.0, Me–CH<sub>2</sub>); 1.55 и 1.78 (1H каждый, оба м, Me–CH<sub>2</sub>); 2.62 (1H, м, 3-H); 4.70 (1H, д. д, J = 6.4 и 1.0, 2-H); 5.30 (1H, уш. с, NH); 5.47 (1H, с, 5-H); 7.35–7.60 (10H, м, Ph). Масс-спектр, m/z: 277 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 82.05; H 7.11; N 4.93. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO. Вычислено, %: C 82.31; H 6.86; N 5.05.

**4-Гидрокси-2,3,6-трифенилпиридин (3)** получают аналогично из 0.5 г (~1.5 ммоль) пиперидона **1b** или **1c** и 1.3 г (15 ммоль) диоксида марганца. В случае NH-пиперидона **1b** выделяют 60 мг исходного соединения (степень превращения 88%) и 0.27 г (55% в расчете на взятый пиперидон **1b**) 4-гидроксипиридина **3** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 208–210 °С, R<sub>f</sub> 0.42 (алуфол, хлороформ). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300, шир. (OH), 1615. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (CDCl<sub>3</sub>): 7.22 (10H, м, Ph); 7.43 (4H, м, Ph+5-H); 8.0 (2H, уш. м, Ph). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7.25 (10H, м, Ph); 7.53 (4H, м, Ph+5-H); 8.03 (2H, уш. м, Ph); 10.75 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 323 (51) [M]<sup>+</sup>, 322 (100), 189 (12), 161 (12), 152 (5), 83 (13), 77 (5). Найдено, %: C 85.31; H 5.46; N 4.05. C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO. Вычислено, %: C 85.45; H 5.26; N 4.34.

В случае N-метилпиперидона **1c** выделяют 0.2 г исходного соединения и 0.22 г (44% на взятый или 74% на прореагировавший пиперидон **1c**) соединения **3**, идентичного (т. пл. и R<sub>f</sub>) образцу, полученному из пиперидона **1b**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32940a).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *Chem. Ind.*, **5**, 443 (1969).
2. A. J. Fatiadi, *Synthesis*, 65 (Pt I); 133 (Pt II) (1976).

3. A. Kuno, H. Sakai, Y. Sugiyama, H. Takasugi, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 156 (1993).
4. А. Саусиньш, Г. Дубур, *ХГС*, 579 (1993).
5. А. Т. Soldatenkov, К. В. Polyanskii, А. W. Temesgen, S. A. Soldatova, N. D. Sergeeva, N. M. Kolyadina, N. N. Lobanov, *Mendeleev Commun.*, 27 (2001).

**А.Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, Н. М. Колядина**

*Российский университет дружбы народов,  
Москва 117923, Россия  
e-mail: asoldatenkov@sci.pfu.edu.ru*

*Поступило в редакцию 19.11.2001*

ХГС. – 2002. – № 4. – С. 558

---