

К. В. Маслов, А. Г. Егоров, Т. И. Акимова, В. А. Каминский

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНА  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ 1,5-ДИКЕТОНОВ  
С НИТРОАНИЛИНАМИ**

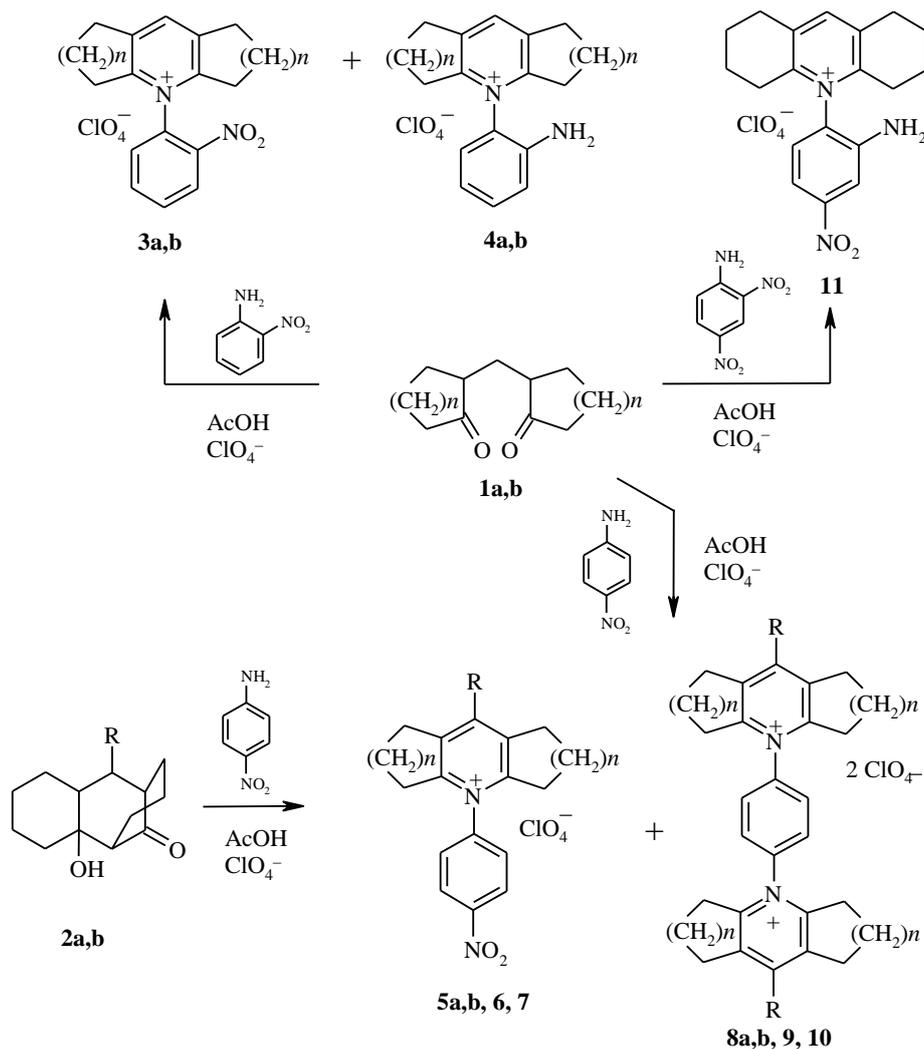
При взаимодействии алициклических 1,5-дикетонов и продуктов их внутримолекулярной альдольной конденсации с 2- и 4-нитроанилинами и 2,4-динитроанилином происходит восстановление нитрогрупп промежуточно образующимися производными 1,4-дигидропиридина; продуктами реакции являются N-нитрофенил- и N-аминофенилпиридиниевые, а также N,N-фениленбиспиридиниевые соли.

**Ключевые слова:** алициклические 1,5-дикетоны, 2,4-динитроанилин, 2-нитроанилин, 4-нитроанилин, пиридиниевые соли, восстановление.

Восстановительные свойства производных 1,4-дигидропиридина широко известны [1, 2]; большинство исследованных производных содержат электрооакцепторные заместители в положениях 3 и 5. Особенности восстановительных свойств дигидропиридинов без электрооакцепторных групп исследовались на примере производных 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридина; они достаточно легко восстанавливают различные субстраты [3], а также способны к диспропорционированию с образованием пиридиниевых солей и производных 1,2,3,4-тетрагидропиридина [4]. Специфическим вариантом окислительно-восстановительных превращений с участием дигидропиридинов является взаимодействие 1,5-дикетонов с первичными аминами, содержащими фрагменты, способные к восстановлению; в этом случае возможно как диспропорционирование промежуточно образующихся дигидропиридинов, так и восстановление указанных выше фрагментов. Нами было показано, что при взаимодействии алициклических 1,5-дикетонов **1a,b** с 4-аминоазобензолом происходит восстановление азогруппы [5]; при этом в окислительно-восстановительных превращениях наряду с производными дигидропиридинов участвуют также продукты дегидратации 1,5-дикетонов – производные 4Н-пирана.

Продолжая исследования в данном направлении, мы изучили взаимодействие дикетонов **1a,b** с 2- и 4-нитроанилинами и с 2,4-динитроанилином, а также мостиковых кетолов **2a,b** с 4-нитроанилином; реакции проводили в уксусной кислоте. В использованных нами условиях кетолы **2a,b** предварительно подвергаются ретроальдольному расщеплению до соответствующих 1,5-дикетонов.

Во всех случаях происходит восстановление нитрогруппы реагента до аминогруппы. При взаимодействии эквимольных количеств дикетонов **1a,b** с 2-нитроанилином в уксусной кислоте образуется смесь



1, 3–5, 8 a  $n = 1$ ; b  $n = 2$ ; 6, 7, 9, 10  $n = 2$ ; 5, 8 R = H; 6, 9 R = Me; 7, 10 R = Ph

N-(2-нитрофенил)пиридиниевых солей **3a,b** и N-(2-аминофенил)пиридиниевых солей **4a,b**; в молярном соотношении 2:1 (по данным спектров ЯМР). Реакция данных дикетонов, а также кетолов **2a,b** с 4-нитроанилином при мольном соотношении дикетон (кетол) – амин 3:2 приводит к смеси N-(4-нитрофенил)пиридиниевых солей солей **5a,b–7a,b** и N,N-фениленбиспиридиниевых солей **8a,b–10a,b**; последние очевидно образуются при взаимодействии избытка 1,5-дикетонов с промежуточно образующимися 4-аминофенилпиридиниевыми солями. При взаимодействии дикетона **1b** с 2,4-динитроанилином восстанавливается только нитрогруппа в положении 2, т. е. образуется N-(2-амино-4-нитрофенил)пиридиниевая соль **11**. Дикетон **1a** не реагирует с очень малонуклеофильным 2,4-динитроанилином вследствие меньшей реакционной способности карбонильных групп по сравнению с дикетоном **1b**. Соединения **8a,b** идентифицированы с ранее полученными [5], остальные соли пиридиния получены впервые.

Соли **4a** и **4b** не удалось получить в индивидуальном состоянии; по данным спектров ЯМР они содержат примеси солей **3a** и **3b** соответственно.

Восстановление нитрогруппы, как и в изученном ранее случае, в принципе может осуществляться промежуточно образующимися производными 1,4-дигидропиридина или 4Н-пирана. Проведенные нами эксперименты показали, что 9-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-9Н-ксантен в уксусной кислоте не восстанавливает нитробензол и соль **3a** до соответствующих аминосоединений. Вероятно, восстановителями нитрогруппы являются производные 1,4-дигидропиридина.

Т а б л и ц а 1

Спектры ЯМР пиридиниевых солей

Соединение	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д., $J$ (Гц)					
	CH <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> **	CH <sub>2</sub> ***	4-Н	Ar-Н	Другие
<b>3a</b>	2.83 (4Н, уш. т)	3.16 (4Н, уш. т)	2.17 (4Н, м)	8.47 (1Н, с)	8.57 (1Н, д. д), 8.17 (1Н, т. д), 8.06 (1Н, т. д), 7.99 (1Н, д. д)	
<b>3b</b>	2.63 (2Н, д. т), 2.18 (2Н, д. т)	3.10 (2Н, д. т), 2.90 (2Н, д. т)	1.95 (4Н, м), 1.77 (4Н, м)	7.95 (1Н, с)	8.37 (1Н, д. д), 8.28 (1Н, д. д), 8.09 (1Н, т. д), 7.90 (1Н, т. д)	
<b>4a</b> * <sup>4</sup>	2.80 (4Н, м)	3.12 (4Н, уш. т)	2.18 (4Н, м)	8.31 (1Н, с)	7.31 (1Н, т. д), 7.21 (1Н, д. д), 6.95 (1Н, д. д), 6.75 (1Н, т. д)	5.53 (2Н, уш. с, NH <sub>2</sub> )
<b>4b</b> * <sup>5</sup>	2.63 (2Н, д. т), 2.50 (2Н, д. т)	3.12 (2Н, д. т), 2.88 (2Н, д. т)	1.95 (4Н, м), 1.78 (4Н, м)	7.92 (1Н, с)	7.36 (1Н, т), 6.78–6.94 (3Н, м)	4.50 (2Н, с, NH <sub>2</sub> )
<b>5a</b>	2.91 (4Н, т)	3.23 (4Н, т)	2.33 (8Н, квинт.)	8.11 (1Н, с)	8.51 (2Н, д), 7.95 (2Н, д)	
<b>5b</b>	2.45 (4Н, уш. с)	2.98 (4Н, уш. с)	1.86 (8Н, м)	7.95 (1Н, с)	8.53 (2Н, д), 7.84 (2Н, д)	
<b>6</b>	2.42 (4Н, т)	2.88 (4Н, т)	1.85 (8Н, м)		8.52 (2Н, д), 7.78 (2Н, д)	2.44 (3Н, с, CH <sub>3</sub> )
<b>7</b>		2.50 (8Н, м)	1.68–1.85 (8Н, м)			
<b>9</b>	2.46 (8Н, м)	2.87 (8Н, м)	1.75 (16Н, м)		7.88 (4Н, с)	2.45 (6Н, с, CH <sub>3</sub> )
<b>10</b>	2.48 (8Н, м)	2.61 (8Н, м)	1.72 (16Н, м)		8.02 (4Н, с), 7.65 (6Н, м), 7.28 (4Н, д. д)	
<b>11</b>	2.55 (4Н, м)	3.08 (2Н, м), 2.92 (2Н, м)	1.70–1.95 (8Н, м)	7.97 (1Н, с)	7.74 (1Н, д), 7.64 (1Н, д. д), 7.06 (1Н, д)	5.05 (2Н, уш. с, NH <sub>2</sub> )

\* Протоны групп CH<sub>2</sub>, связанных с положениями 2 и 6 пиридиниевого цикла.

\*\* Протоны групп CH<sub>2</sub>, связанных с положениями 3 и 5 пиридиниевого цикла.

\*\*\* Протоны остальных групп CH<sub>2</sub>.

\*<sup>4</sup> Содержатся также сигналы протонов соли **3a** (**4a:3a** 70:30).

\*<sup>5</sup> Содержатся также сигналы соли **3b** (**4b:4a** 90:10).

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
<b>3a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>53.28</u>	<u>4.62</u>	<u>7.22</u>	196–198	51
		53.61	4.47	7.36		
<b>3b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>55.90</u>	<u>5.26</u>	<u>6.64</u>	217–218	52
		55.81	5.14	6.85		
<b>5a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>53.66</u>	<u>4.60</u>	<u>7.44</u>	236–238	42
		53.61	4.47	7.36		
<b>5b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>55.72</u>	<u>5.32</u>	<u>6.93</u>	255–256	44
		55.81	5.14	6.85		
<b>6</b>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>56.60</u>	<u>5.48</u>	<u>6.77</u>	239–240	38
		56.80	5.44	6.63		
<b>7</b>	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<u>62.05</u>	<u>5.20</u>	<u>5.68</u>	246–248	31
		61.92	5.16	5.78		
<b>9</b>	C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<u>60.50</u>	<u>6.33</u>	<u>4.11</u>	300 (разл.)	55
		60.27	6.20	4.14		
<b>10</b>	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<u>65.78</u>	<u>5.70</u>	<u>3.46</u>	310 (разл.)	50
		65.92	5.74	3.50		
<b>11</b>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	<u>53.72</u>	<u>5.30</u>	<u>9.77</u>	230 (разл.)	36
		53.84	5.19	9.92		

В ИК спектрах всех полученных солей имеются "пиридиниевые" полосы поглощения в области 1500 и 1600 см<sup>-1</sup> и отсутствует поглощение в карбонильной области 1650–1720 см<sup>-1</sup>. Поглощению нитрогруппы соответствуют полосы в интервалах 1340–1360 и 1530–1539 см<sup>-1</sup>, а поглощению аминогруппы (в солях **4a,b**, **11**) – полосы в интервалах 3350–3365 и 3400–3450 см<sup>-1</sup>.

В спектрах ЯМР пиридиниевых солей (табл. 1) сигналы протонов групп CH<sub>2</sub> находятся в тех же областях, что и для ранее полученных солей тех же рядов [5], однако для солей, содержащих при атоме азота 2-замещенный фенил (**3**, **4**, **11**), картина, в общем, более сложная, чем для содержащих в этом положении 4-замещенный фенил. Это указывает на неравноценность конденсированных с пиридиниевым ядром три- или тетраметиленовых фрагментов; вероятно, это является следствием существования достаточно устойчивых конформаций, в которых заместитель в положении 2 N-арильного заместителя находится ближе к одному из конденсированных полиметиленовых фрагментов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Spectrum BX-II (Perkin-Elmer) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, спектры ЯМР – на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Характеристики впервые синтезированных соединений представлены в табл. 2.

**Взаимодействие 1,5-дикетонов 1a,b и кетолов 2a,b с нитроанилинами.** Раствор 5 ммоль 1,5-дикетона **1** или кетолола **2** и 5 ммоль нитроанилина в 15 мл уксусной кислоты кипятят 2–4 ч в случае дикетонов и 3–6 ч в случае кетолов, добавляют 80–100 мл воды,

нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до pH 8–9, трижды экстрагируют эфиром, к водному слою добавляют насыщенный водный раствор  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , выпавший осадок смеси перхлоратов отфильтровывают, промывают водой, сушат. Для разделения смесей перхлоратов **3a** и **4a** или **3b** и **4b** растворяют при кипячении 1 г смеси солей в 10 мл метанола, охлаждают, отфильтровывают перхлорат **3a** или **3b**, дважды перекристаллизовывают из метанола; фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из метанола, получают соль **4a** (с примесью соли **3a**) или **4b** (с примесью соли **3b**). Для разделения смесей перхлоратов **5** и **8**, **6** и **9**, **7** и **10** нагревают до кипения 2 г смеси в 10 мл ацетона, нерастворившийся осадок бисперхлоратов **8**, **9** или **10** отфильтровывают, промывают ацетоном, перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил–вода; фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из метанола, получают соли **5**, **6** или **7**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.*, **72**, 1 (1972).
2. A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles*, **27**, 269 (1988).
3. А. Н. Саверченко, З. Р. Беккерова, В. А. Каминский, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 243 (1974).
4. В. А. Каминский, А. Н. Саверченко, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 1538 (1970).
5. К. В. Маслов, Т. И. Акимова, В. А. Каминский, *ХГС*, 482 (2002).

Дальневосточный государственный  
университет, Владивосток 690600, Россия  
e-mail: kamin@chem.dvgu.ru

Поступило в редакцию 07.05.2001