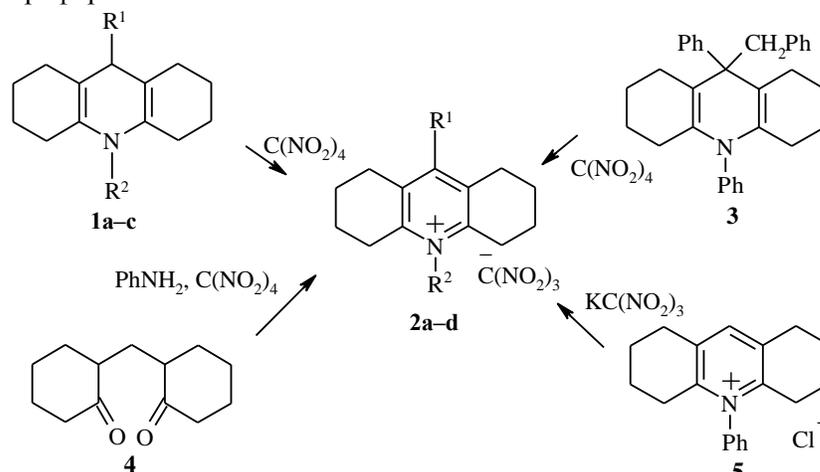


ОКИСЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНА ТЕТРАНИТРОМЕТАНОМ

Ключевые слова: 1,4-дигидропиридины, пиридиниевые нитроформаты, тетранитрометан.

Тетранитрометан в определенной мере проявляет окислительные свойства; известны примеры ароматизации дигидроароматических соединений под его воздействием [1], однако данные относительно ароматизации дигидрогетероароматических соединений под действием тетранитрометана отсутствуют.

Мы установили, что продукты взаимодействия алициклических 1,5-дикетонов с первичными аминами – трициклические производные 1,4-дигидропиридина **1a–c**, не содержащие электроноакцепторных групп, – легко взаимодействуют с тетранитрометаном в эфире с образованием пиридиниевых нитроформатов **2a–c**.



1, 2 a $R^1=R^2=Ph$; **b** $R^1=Ph$, $R^2=cyclo-C_6H_{11}$; **c** $R^1=H$, $R^2=CH_2Ph$; **d** $R^1=H$, $R^2=Ph$

При действии тетранитрометана на 4,4-дизамещенный дигидропиридин **3** происходит окислительное элиминирование бензильной группы и образуется нитроформат **2a**. Показана возможность синтеза пиридиниевых нитроформатов непосредственно из 1,5-дикетонов: при взаимодействии алициклического 1,5-дикетона **4** с анилином в присутствии тетранитрометана образуется пиридиниевый нитроформат **2d**, полученный также встречным синтезом из пиридиниевого хлорида **5** и калиевой соли три-нитрометана.

Дигидропиридин, содержащий электроноакцепторные группы, – 3,5-дикарбэтокси-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин – не окисляется тетранитрометаном.

Нитроформат 9,10-дифенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридиния (2a). Т. пл. 176–178 °С (из пропанола-2). Выход 83%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J , Гц: 1.69–1.81 (8H, м, 2-, 3-, 6-, 7-Н); 2.49 (4H, т, $J=6$, 4-, 5-Н); 2.56 (4H, т, $J=6$, 1-, 8-Н); 7.23 (2H, д, $J_o=8$, $J_m=1,7$, Ar-Н); 7.46–7.56 (6H, м, Ar-Н); 7.66–7.73 (3H, м, Ar-Н). ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 1372, 1537 (NO_2). Найдено, %: С 63.32; Н 5.44; N 11.23. $C_{26}H_{26}N_4O_6$. Вычислено, %: С 63.67; Н 5.31; N 11.43.

Нитроформат 9-фенил-10-циклогексил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридиния (2b). Т. пл. 170–171 °С (из бензола). Выход 91%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J , Гц: 2.45 (8H, т, $J=6$, 2-, 3-, 6-, 7-Н); 3.19 (4H, т, $J=6$, 4-, 5-Н); 3.33 (4H, т, $J=6$, 1-, 8-Н); 5.02 (1H, т. д, N^+-CH); 7.11 (2H, д, $J=8$, Ar-Н); 7.44–7.55 (3H, м, Ar-Н). ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 1373, 1536 (NO_2). Найдено, %: С 62.77; Н 6.63; N 11.16. $C_{26}H_{32}N_4O_6$. Вычислено, %: С 62.90; Н 6.45; N 11.29.

Нитроформат 10-бензил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридиния (2c). Т. пл. 108–109 °С (из пропанола-2). Выход 52%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J , Гц: 1.88 (8H, м, 2-, 3-, 6-, 7-Н); 2.93–3.01 (8H, м, 1-, 4-, 5-, 8-Н); 5.79 (2H, с, N^+-CH_2-Ph); 6.85 (2H, д, $J_o=8$, $J_m=2$, Ar-Н); 7.36–7.42 (3H, м, Ar-Н); 7.85 (1H, с, 9-Н). ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 1374, 1537 (NO_2). Найдено, %: С 59.11; Н 5.66; N 13.33. $C_{21}H_{24}N_4O_6$. Вычислено, %: С 58.87; Н 5.61; N 13.08.

Нитроформат 10-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридиния (2d). Т. пл. 159–160 °С (из пропанола-2). Выход 41% (из дикетона **4**), 69% (из соединения **5**). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J , Гц: 1.84 (8H, кв, 2-, 3-, 6-, 7-Н); 2.51 (4H, уш. с, 4-, 5-Н); 2.98 (4H, уш. с, 1-, 8-Н); 7.50 (3H, м, Ar-Н); 7.69 (2H, д, $J=8$); 7.93 (1H, с, 9-Н). ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 1374, 1537 (NO_2). Найдено, %: С 57.80; Н 5.48; N 13.29. $C_{20}H_{22}N_4O_6$. Вычислено, %: С 57.97; Н 5.31; N 13.53.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. T. Nielsen, *Nitrocarbons*, N. Y., 1995, 73.

В. А. Каминский, В. С. Павлова

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

Поступило в редакцию 06.07.2000

ХГС. – 2001. – № 4. – С. 558