

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТА-ТЕРФЕНИЛОВ

© 2024 г. А. К. Куратова, Л. В. Якушев, Д. А. Прохоров,
Л. В. Глиздинская, Г. П. Сагитуллина*

ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», Россия, 644077 Омск, просп. Мира, 55-А
*e-mail: sagitullina@chemomsu.ru

Поступила в редакцию 25.08.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 15.09.2023 г.

Перегруппировкой четвертичных солей нитропиридиния под действием водно-спиртовой щелочи и водного метиламина получены новые 5'-метиламино-2'-нитро-*м*-терфенилы. В качестве исходных соединений были использованы 4-арил-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридины Ганча, полученные циклоконденсацией нитрохалконов с различными енаминами. Окислением 1,4-дигидропиридинов нитритом натрия в уксусной кислоте синтезированы 4-арил-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридины. Для алкилирования нитропиридинов использовали диметилсульфат и метиловый эфир фторсульфоновой кислоты.

Ключевые слова: перегруппировка Кост–Сагитуллина, нитрохалконы, енамины, 5-нитропиридины, четвертичные соли 4-арил-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридиния, *мета*-терфенилы

DOI: 10.31857/S0514749224050077 EDN: RCXEDI

ВВЕДЕНИЕ

мета-Терфенилы имеют в настоящее время широкую область применения. Природные лигнаны ряда *мета*-терфенилов — макрантол, дунниалол и симосинол, выделенные из околоплодников и коры растения *Illucium macranthum*, произрастающего в Китае, проявляют антидепрессантную активность [1]. Диктиотерфенилы **A** и **B**, выделенные из плесени *Dictyostelium polycephalum*, проявляют антипролиферативную активность в отношении некоторых раковых клеток [2]. Известны синтетические производные *N*-терфенил-2,2-дихлорацетамидов, обладающие противораковой активностью [3].

Первый синтез 2'-гидрокси-5'-нитро-*мета*-терфенила был выполнен в 1900 г. Хиллом циклоконденсацией нитромалонового диальдегида с дибензилкетонам [4].

В 1959 г. осуществлен синтез *мета*-терфенилов рециклизацией 2,4,6-трифенилпиридиевой соли под действием С-нуклеофилов с использованием анионов динитрила малоновой кислоты и малонового эфира [5]. В продолжение исследований Димротом было изучено взаимодействие тетрафторборатов 4-карбокси-2,6-диарилпиридия и 2-карбокси-4,6-диарилпиридия с нитрометаном в

присутствии *t*-BuOK, в результате которого с высокими выходами образуются 2'-нитро- и 4'-нитро-1,1':3,1"-терфенил-5'-карбоновые кислоты [6].

Самым известным и широко используемым методом синтеза различных производных *мета*-терфенилов является взаимодействие халконов с СН-кислотными соединениями. В результате реакции сопряженного присоединения по Михаэлю и последующей альдольно-кетоновой конденсации образуются 3,5-диарилциклогексен-2-оны. При дальнейшей их дегидратации и дегидрировании были получены *мета*-терфенилы. Этот метод синтеза назван в литературе как “халконный путь” [7, 8].

Целью настоящей работы является продолжение синтеза ранее неизвестных *мета*-терфенилов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевыми соединениями в синтезе *мета*-терфенилов являются замещенные 4-арил-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридины **6a–j** и **7a–j**. Для получения 4-арил-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридинов Ганча **4a–j** и **5a–j** использовали циклоконденсацию нитрохалконов **1**, **2** с енаминами **3a–j** [9–11]. Ароматизацию

1,4-дигидропиридинов **4a–j** и **5a–j** проводили с использованием нитрита натрия в уксусной кислоте при температуре 60–70°C. Алкилирование нитропиридинов **6a,b,d–j** и **7a,b,d–j** осуществляли диметилсульфатом при температуре 80°C, нитропиридины **6c** и **7c** алкилировали метиловым эфиром фторсульфоновой кислоты MeSO₃F (магический метил) при комнатной температуре (схема 1).

Рециклизация солей нитропиридиния **8** и **9** под действием 10%-ного NaOH приводит к 2 продуктам реакции — *мета*-терфенилам **10** и **11**, которые являются основными продуктами реакции Коста–Сагитуллина, а также к побочным продуктам перегруппировки гидрокси-*мета*-терфенилам **12** и **13**. Перегруппировка четвертичных солей **8** и **9** под действием 40%-ного водного раствора метиламина завершается образованием *мета*-терфенилов **10** и **11**, гидрокси-*мета*-терфенилы **12,13** в этих условиях не образуются (схема 2).

Механизм перегруппировки пиридиниевых солей **8,9** включает атаку гидроксид-иона в положении 6 ядра пиридина с образованием псевдооснования **A** — нейтрального аналога анионного σ-комплекса. После разрыва поляризованной связи C⁶–N в ин-

термидате **B** происходит замыкание центрального бензольного цикла метиламино-*м*-терфенилов **10, 11** в результате альдольно-кетоновой конденсации с участием метильной группы и бензоильной группы раскрытого интермедиата **C**. Кроме того, в этих условиях происходит гидролиз енаминного фрагмента в раскрытой форме **C** с образованием интермедиата **D**, циклизация которого приводит к гидрокси-*м*-терфенилам **12, 13** (схема 3).

Следует отметить, что при рециклизации солей **8a–c** и **9a–c** гидрокси-*м*-терфенилы не образуются. Это связано с меньшим объемом заместителей X и, как следствие, более высокой скоростью вращения вокруг одинарной связи C²–C³ в раскрытой форме **C** и замыканием карбоцикла с получением метиламино-*м*-терфенилов **10, 11**. Наличие донорной метоксигруппы у солей **9** приводит к существенному увеличению выхода гидрокси-*м*-терфенилов **13d–j**, что обусловлено высокой скоростью гидролиза метиламиногруппы в интермидате **D**. Механизм перегруппировки четвертичных солей нитропиридиния обсуждался ранее [11–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема 1

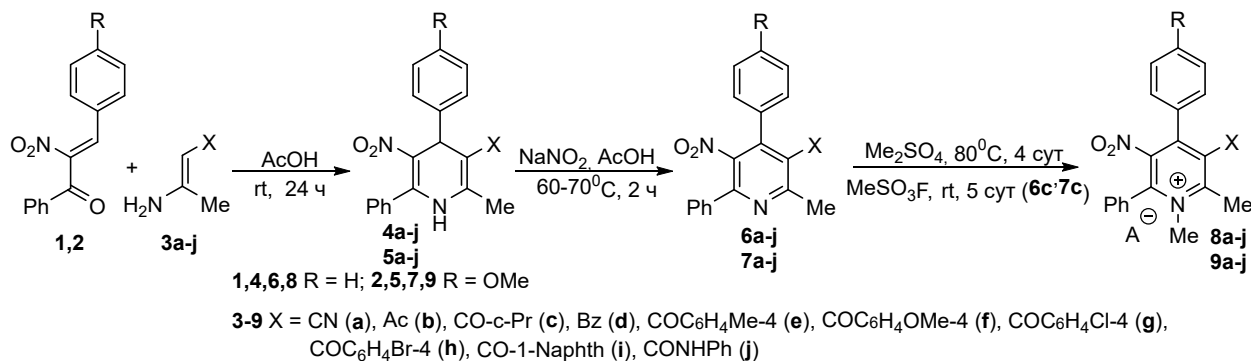


Схема 2

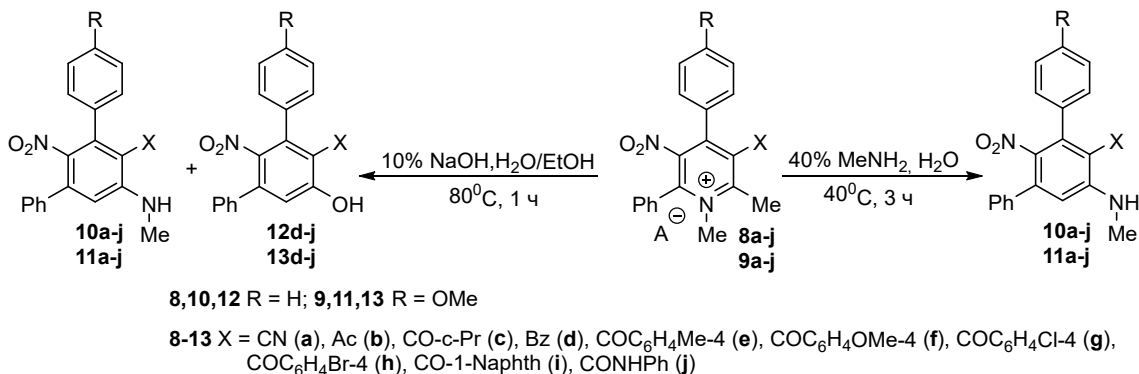
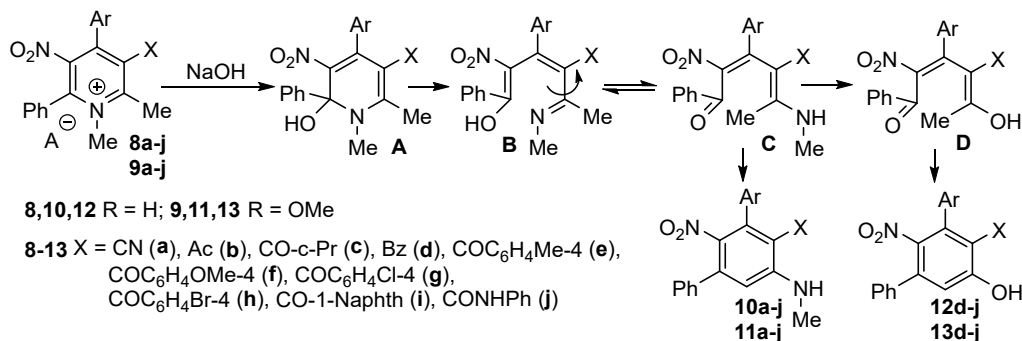


Схема 3



ИК спектры записаны на спектрометре Simex FT-801 (Россия) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы при комнатной температуре на спектрометре Bruker Avance DRX-400 (Германия) (400 МГц и 100 МГц) в CDCl₃ (δ_H 7.26 м.д. и δ_C 77.00 м.д.) для соединений 4с, е–i, 5b–j, 6с, е–i, 7b–j, 10с, е–i, 11е–j, 12a–j, 13d–j и в DMSO-d₆ (δ_H 2.50 и δ_C 39.50) для соединений 8с–j, 9a–j; сигналы растворителя использованы в качестве внутреннего стандарта. Спектры ¹³C записаны в режиме J-модуляции. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin-Elmer (США). Температуры плавления определены на нагревательном столике Voëtius. Для препаративной колонной хроматографии был использован силикагель Merck Kieselgel 40/60. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Merck DC Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, проявитель – УФ-(254 нм). Для препаративной колонной хроматографии был использован силикагель Merck Kieselgel 40/60. Большинство реагентов были приобретены у Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Органические растворители очищали по стандартным методикам. Соединения 1, 2, 3b–i, 4a, b, d, j, 5a, 6a, b, d, j, 7a, 8a, b получены ранее по описанным методикам [9, 11, 14–18].

4-Арил-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридины 4с, е–i, 5a–j. *Общая методика.* Смесь 20 ммоль нитрохалкона 1, 2 и 20 ммоль енамина 3a–j в 30 мл AcOH перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](циклопропил)метанон (4с). Выход 4.03 г (56%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 107–108°C (метанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3467 (NH), 1622 (C=O), 1456, 1385 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.77–0.94 м (3H, c-Pr), 1.01–1.08 м (1H, c-Pr), 2.12–2.20 м (1H, c-Pr), 2.25 с (3H, 2-Me), 5.65 с (1H, 4-H), 6.50 уш.с (1H, NH), 7.21–7.45 м (10H, Ph).

Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 11.3, 11.5, 18.8, 19.7, 41.2, 116.2, 126.4, 127.3, 127.4, 127.7, 128.7, 128.8, 130.1, 134.1, 139.1, 143.8, 144.9, 200.8. Найдено, %: С 73.35; Н 5.58; N 7.80. C₂₂H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 73.32; Н 5.59; N 7.77.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-метилфенил)метанон (4е). Выход 4.51 г (55%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 202–203°C (пропанол-2). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3306 (NH), 1633 (C=O), 1493, 1390 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.81 с (3H, 2-Me), 2.38 с (3H, 4'-Me), 5.57 с (1H, 4-H), 6.02 уш.с (1H, NH), 7.15–7.21 м (3H, Ar), 7.25–7.28 м (4H, Ar), 7.38–7.52 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 17.9, 21.6, 43.3, 117.3, 125.2, 127.2, 127.3, 127.4, 128.7, 128.9, 129.3, 130.1, 134.4, 134.7, 134.8, 139.7, 136.1, 143.4, 143.6, 196.9. Найдено, %: С 76.10; Н 5.42; N 6.79. C₂₆H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: С 76.08; Н 5.40; N 6.82.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-метоксифенил)метанон (4f). Выход 5.11 г (60%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 196–197°C (этанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3252 (NH), 1629 (C=O), 1567, 1380 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.78 с (3H, 2-Me), 3.84 с (3H, 4'-MeO), 5.54 с (1H, 4-H), 6.07 уш.с (1H, NH), 6.83–6.88 м (2H, Ar), 7.14–7.20 м (1H, Ar), 7.23–7.29 м (4H, Ar), 7.37–7.48 м (5H, Ar), 7.56–7.60 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 17.7, 43.6, 55.4, 113.9, 117.5, 125.0, 127.2, 127.3, 127.4, 128.7, 128.9, 130.1, 131.1, 133.5, 133.6, 134.5, 143.5, 146.0, 163.4, 195.8. Найдено, %: С 73.24; Н 5.22; N 6.59. C₂₆H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: С 73.22; Н 5.20; N 6.57.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-хлорфенил)метанон (4g). Выход 4.82 г (56%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 187–188°C (пропанол-2). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3302 (NH), 1642 (C=O), 1583, 1390 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.80 с (3H, 2-Me), 5.53 с (1H, 4-H), 6.10 уш.с (1H, NH), 7.17–7.27 м (5H, Ar), 7.34–7.51 м (9H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 18.1, 43.2, 116.7, 125.4, 127.2, 127.3, 127.4, 128.8, 128.9, 129.0, 129.9, 130.1, 134.2,

136.0, 137.2, 138.9, 143.5, 145.6, 195.9. Найдено, %: С 69.71; Н 4.46; N 6.53. $C_{25}H_{19}ClN_2O_3$. Вычислено, %: С 69.69; Н 4.44; N 6.50.

(4-Бромфенил)[2-метил-5-нитро-4,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-ил]метанон (4h). Выход 5.42 г (57%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 200–201°C (пропанол-2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3295 (NH), 1637 (C=O), 1583, 1390 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.83 с (3H, 2-Me), 5.54 с (1H, 4-H), 6.01 уш.с (1H, NH), 7.18–7.27 м (5H, Ar), 7.37–7.56 м (9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.2, 43.2, 116.6, 125.7, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 128.8, 129.0, 130.0, 130.2, 131.9, 134.3, 135.9, 137.6, 143.4, 145.3, 196.0. Найдено, %: С 63.19; Н 4.01; N 5.92. $C_{25}H_{19}BrN_2O_3$. Вычислено, %: С 63.17; Н 4.03; N 5.89.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](1-нафтил)метанон (4i). Выход 5.35 г (60%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 207–208°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3333 (NH), 1633 (C=O), 1486, 1320 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.74 с (3H, 2-Me), 5.68 с (1H, 4-H), 6.02 уш.с (1H, NH), 7.18–7.31 м (7H, Ar), 7.37–7.53 м (8H, Ar), 7.83–7.93 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.6, 41.8, 118.2, 124.8, 124.9, 125.9, 126.5, 126.7, 127.2, 127.3, 127.4, 127.7, 128.3, 128.6, 128.9, 130.0, 130.1, 131.0, 133.7, 134.0, 138.4, 140.2, 144.0, 144.7, 197.1. Найдено, %: С 77.98; Н 5.00; N 6.31. $C_{29}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: С 78.01; Н 4.97; N 6.27.

1-[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил]этанон (5b). Выход 4.0 г (55%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 89–90°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3476 (NH), 1625 (C=O), 1463, 1386 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.19 с (3H, 2-Me), 2.34 с (3H, COMe), 3.77 с (3H, 4'-MeO), 5.42 с (1H, 4-H), 6.21 уш.с (1H, NH), 6.81–6.87 м (2H, Ar), 7.22–7.32 м (4H, Ar), 7.34–7.46 м (3H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.6, 29.5, 40.6, 55.2, 114.1, 115.0, 127.4, 127.7, 128.8, 129.1, 130.1, 134.7, 135.9, 141.2, 143.8, 158.9, 198.4. Найдено, %: С 69.25; Н 5.55; N 7.65. $C_{21}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: С 69.22; Н 5.53; N 7.69.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](циклопропил)метанон (5c). Выход 4.76 г (61%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 167–168°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3475 (NH), 1625 (C=O), 1520, 1379 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.68–0.88 м (3H, *c*-Pr), 0.93–1.01 м (1H, *c*-Pr), 2.05–2.14 м (1H, *c*-Pr), 2.20 с (3H, 2-Me), 3.71 с (3H, 4'-MeO), 5.54 с (1H, 4-H), 6.09 уш.с (1H, NH), 6.73–6.81 м (2H, Ar), 7.17–7.28 м (4H, Ar), 7.29–7.41 м (3H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.2, 11.5, 18.9, 19.6, 40.5, 55.2, 114.0, 116.3, 126.9, 127.4, 128.8, 128.9, 130.0, 134.2, 136.2, 138.9, 144.5, 158.8, 200.8. Найдено, %: С 70.79; Н 5.67; N

7.18. $C_{23}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 70.75; Н 5.68; N 7.17.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](фенил)метанон (5d). Выход 4.69 г (55%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 171–172°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 1630 (C=O), 1455, 1374 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.70 с (3H, 2-Me), 3.66 с (3H, 4'-MeO), 5.43 с (1H, 4-H), 6.21 уш.с (1H, NH), 6.59–6.77 м (2H, Ar), 6.95–7.15 м (2H, Ar), 7.28–7.65 м (10H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 42.3, 55.1, 114.0, 117.2, 125.7, 127.3, 128.0, 128.8, 129.9, 130.0, 130.1, 131.1, 133.4, 133.8, 134.3, 140.6, 145.4, 162.2, 197.2. Найдено, %: С 73.21; Н 5.18; N 6.54. $C_{26}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 73.22; Н 5.20; N 6.57.

(4-Метилфенил)[4-(4-метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил]метанон (5e). Выход 4.40 г (50%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 181–182°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (NH), 1635 (C=O), 1495, 1392 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.77 с (3H, 2-Me), 2.38 с (3H, 4'-Me), 3.72 с (3H, 4'-MeO), 5.47 с (1H, 4-H), 6.23 уш.с (1H, NH), 6.74–6.81 м (2H, Ar), 7.14–7.21 м (4H, Ar), 7.32–7.51 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 21.6, 42.4, 55.2, 114.0, 117.5, 125.7, 127.3, 128.5, 128.7, 128.9, 129.3, 129.9, 134.4, 134.6, 134.7, 136.0, 143.4, 145.6, 145.7, 158.61, 197.0. Найдено, %: С 73.59; Н 5.48; N 6.34. $C_{27}H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: С 73.62; Н 5.49; N 6.36.

(4-Метоксифенил)[4-(4-метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил]метанон (5f). Выход 5.47 г (60%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 227–228°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3263 (NH), 1630 (C=O), 1562, 1383 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.80 с (3H, 2-Me), 3.73 с (3H, 4'-MeO), 3.83 с (3H, 4''-MeO), 5.48 с (1H, 4-H), 5.97 уш.с (1H, NH), 6.73–6.90 м (4H, Ar), 7.14–7.23 м (2H, Ar), 7.34–7.51 м (5H, Ar), 7.56–7.67 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.8, 42.8, 55.2, 55.5, 113.9, 114.1, 117.6, 125.4, 127.4, 128.5, 128.9, 130.0, 131.1, 131.2, 133.4, 134.6, 135.9, 145.6, 158.7, 163.4, 195.9. Найдено, %: С 71.00; Н 5.28; N 6.16. $C_{27}H_{24}N_2O_5$. Вычислено, %: С 71.04; Н 5.30; N 6.14.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](4-хлорфенил)метанон (5g). Выход 4.33 г (47%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 162–163°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3312 (NH), 1640 (C=O), 1575, 1393 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.67 с (3H, 2-Me), 3.69 с (3H, 4'-MeO), 5.34 с (1H, 4-H), 6.52 уш.с (1H, NH), 6.71–6.79 м (2H, Ar), 7.10–7.18 м (2H, Ar), 7.20–7.39 м (9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.2, 42.0, 55.1, 113.7, 116.9, 124.9, 127.1, 128.3, 128.6, 128.8, 128.9, 130.0, 133.8, 135.8, 135.9, 136.9, 138.8, 146.0, 158.3,

196.3. Найдено, %: С 67.77; Н 4.61; N 6.04. $C_{26}H_{21}Cl \cdot N_2O_4$. Вычислено, %: С 67.75; Н 4.59; N 6.08.

(4-Бромфенил)[4-(4-метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил]метанон (5h). Выход 4.74 г (48%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 132–133°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (NH), 1645 (C=O), 1565, 1390 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.70 с (3H, 2-Me), 3.73 с (3H, 4'-MeO), 5.38 с (1H, 4-H), 6.75–6.81 м (2H, Ar), 6.86 уш.с (1H, NH), 7.15–7.20 м (2H, Ar), 7.25–7.30 м (2H, Ar), 7.32–7.45 м (5H, Ar), 7.48–7.53 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.3, 42.0, 55.1, 113.7, 116.8, 124.9, 127.1, 127.5, 128.3, 128.8, 128.9, 130.1, 133.8, 135.9, 136.1, 136.9, 137.5, 146.2, 158.3, 196.5. Найдено, %: С 61.82; Н 4.22; N 5.57. $C_{26}H_{21}BrN_2O_4$. Вычислено, %: С 61.79; Н 4.19; N 5.54.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-ил](1-нафтил)метанон (5i). Выход 5.23 г (55%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 141–142°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3340 (NH), 1629 (C=O), 1496, 1322 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.77 с (3H, 2-Me), 3.75 с (3H, 4'-MeO), 5.59 с (1H, 4-H), 6.00 уш.с (1H, NH), 6.74–6.81 м (2H, Ar), 7.14–7.20 м (2H, Ar), 7.25–7.31 м (1H, Ar), 7.34–7.51 м (8H, Ar), 7.82–7.87 м (2H, Ar), 7.87–7.92 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.8, 41.2, 55.2, 144.0, 118.4, 124.8, 124.9, 125.9, 126.0, 126.4, 127.3, 127.4, 128.3, 128.9, 129.0, 130.1, 130.2, 131.0, 133.5, 133.7, 134.2, 136.5, 138.4, 140.0, 144.0, 158.7, 197.2. Найдено, %: С 75.59; Н 5.05; N 5.90. $C_{30}H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: С 75.61; Н 5.08; N 5.88.

4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-N,6-дифенил-1,4-дигидропиридин-3-карбоксамид (5j). Выход 5.73 г (65%), желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 220–221°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3410, 3280 (NH), 1630 (C=O), 1510, 1310 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.05 с (3H, 2-Me), 3.70 с (3H, 4'-MeO), 5.47 с (1H, 4-H), 6.70–6.79 м (2H, Ar), 6.90–6.99 м (2H, Ar), 7.03 уш.с (1H, NH), 7.14–7.20 м (3H, CONH, Ar), 7.38–7.67 м (8H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.9, 42.0, 55.1, 114.6, 119.0, 120.8, 123.8, 125.1, 128.1, 128.8, 129.1, 130.2, 131.5, 136.6, 140.1, 144.8, 150.3, 157.3, 159.8, 165.7. Найдено, %: С 70.70; Н 5.23; N 9.49. $C_{26}H_{23}N_3O_4$. Вычислено, %: С 70.73; Н 5.25; N 9.52.

4-Арил-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридины 6с, е–i, 7а–j. *Общая методика.* Смесь 10 ммоль дигидропиридина **4с**, **е–i**, **5а–j** в 25 мл уксусной кислоты нагревали до 60–70°C и при перемешивании небольшими порциями прибавляли 1.04 г (15 ммоль) $NaNO_2$. После прибавления всего количества $NaNO_2$ реакционную смесь перемешивали еще 1 ч при этой же температуре, затем охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой в 4

раза, отфильтровывали выпавшие кристаллы и перекристаллизовывали.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридин-3-ил](циклопропил)метанон (6с). Выход 3.04 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 125–126°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1682 (C=O), 1562, 1357 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.70–0.76 м (2H, *c*-Pr), 0.93–0.98 м (2H, *c*-Pr), 1.74–1.81 м (1H, *c*-Pr), 2.67 с (3H, 2-Me), 7.29–7.33 м (2H, Ph), 7.39–7.49 м (6H, Ph), 7.63–7.67 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.3, 23.3, 23.7, 128.0, 128.7, 128.8, 128.9, 129.8, 130.0, 131.8, 135.5, 136.7, 139.9, 144.8, 149.8, 155.5, 205.2. Найдено, %: С 73.70; Н 5.08; N 7.80. $C_{22}H_{18}N_2O_3$. Вычислено, %: С 73.73; Н 5.06; N 7.82.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридин-3-ил](4-метилфенил)метанон (6е). Выход 3.67 г (90%), бесцветные кристаллы, т.пл. 134–135°C (пропанол-2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666 (C=O), 1527, 1358 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.37 с (3H, 4'-Me), 2.55 с (3H, 2-Me), 7.12–7.26 м (7H, Ar), 7.47–7.52 м (3H, Ar), 7.53–7.58 м (2H, Ar), 7.67–7.73 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.8, 23.3, 128.0, 128.4, 128.9, 129.2, 129.3, 129.4, 129.5, 130.0, 131.2, 133.9, 134.1, 135.6, 140.8, 145.0, 145.4, 150.0, 156.3, 194.6 (CO). Найдено, %: С 76.44; Н 4.95; N 6.83. $C_{26}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: С 76.45; Н 4.94; N 6.86.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридин-3-ил](4-метоксифенил)метанон (6f). Выход 4.10 г (97%), бесцветные кристаллы, т.пл. 180–181°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=O), 1529, 1358 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.56 с (3H, 2-Me), 3.83 с (3H, 4'-MeO), 6.81–6.87 м (2H, Ar), 7.09–7.26 м (5H, Ar), 7.46–7.51 м (3H, Ar), 7.61–7.66 м (2H, Ar), 7.66–7.71 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.4, 55.6, 114.0, 127.0, 127.7, 128.4, 128.6, 128.7, 129.0, 129.4, 130.0, 131.0, 133.9, 135.1, 140.6, 147.7, 149.9, 156.4, 164.2, 193.5. Найдено, %: С 73.55; Н 4.75; N 6.56. $C_{26}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: С 73.57; Н 4.75; N 6.60.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридин-3-ил](4-хлорфенил)метанон (6g). Выход 3.85 г (90%), бесцветные кристаллы, т.пл. 148–149°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667 (C=O), 1528, 1358 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.57 с (3H, 2-Me), 7.11–7.17 м (2H, Ar), 7.19–7.26 м (3H, Ar), 7.31–7.36 м (2H, Ar), 7.47–7.52 м (3H, Ar), 7.54–7.60 м (2H, Ar), 7.67–7.73 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.3, 128.1, 128.4, 128.5, 128.9, 129.2, 129.6, 130.1, 130.5, 131.0, 133.3, 134.6, 135.4, 140.8, 140.9, 144.9, 150.4, 156.4, 194.0. Найдено, %: С 69.98; Н 4.03; N 6.55. $C_{25}H_{17}ClN_2O_3$. Вычислено, %: С 70.01; Н 4.00; N 6.53.

(4-Бромфенил)[2-метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридин-3-ил]метанон (6h). Выход 3.78 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 150–151°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666 (C=O), 1529, 1356 (NO_2).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.56 с (3H, 2-Me), 7.11–7.17 м (2H, Ar), 7.19–7.25 м (3H, Ar), 7.46–7.53 м (7H, Ar), 7.67–7.73 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.3, 128.1, 128.4, 128.5, 129.0, 129.6, 129.7, 130.2, 130.6, 131.0, 132.2, 133.3, 135.0, 135.4, 140.9, 144.9, 150.4, 156.4, 194.2. Найдено, %: C 63.41; H 3.60; N 5.97. $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 63.44; H 3.62; N 5.92.

[2-Метил-5-нитро-4,6-дифенилпиридин-3-ил] (1-нафтил)метанон (6i). Выход 3.15 г (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 129–130°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1643 (C=O), 1529, 1357 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.70 с (3H, 2-Me), 6.95–7.05 м (3H, Ar), 7.08–7.16 м (2H, Ar), 7.34–7.40 м (1H, Ar), 7.49–7.58 м (6H, Ar), 7.70–7.76 м (2H, Ar), 7.77–7.82 м (1H, Ar), 7.92–7.98 м (1H, Ar), 8.73–8.79 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.4, 124.0, 125.6, 126.8, 128.1, 128.2, 128.3, 128.5, 128.7, 128.9, 130.1, 130.3, 131.3, 132.0, 133.5, 133.7, 134.8, 135.4, 135.6, 136.9, 141.1, 145.0, 150.0, 156.9, 196.8. Найдено, %: C 78.39; H 4.53; N 6.35. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 78.36; H 4.54; N 6.30.

1-[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил]этанон (7b). Выход 3.08 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 162–163°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1678 (C=O), 1565, 1356 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.98 с (3H, COMe), 2.61 с (3H, 2-Me), 3.82 с (3H, 4'-MeO), 6.91–6.98 м (2H, Ar), 7.19–7.26 м (2H, Ar), 7.41–7.50 м (3H, Ar), 7.58–7.65 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.1, 31.5, 55.3, 114.6, 123.3, 128.0, 128.8, 129.9, 130.0, 135.5, 136.2, 139.1, 144.9, 149.8, 155.2, 160.9, 203.1. Найдено, %: C 69.63; H 5.03; N 7.76. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 69.60; H 5.01; N 7.73.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил](циклопропил)метанон (7c). Выход 3.57 г (92%), бесцветные кристаллы, т.пл. 168–169°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 (C=O), 1560, 1355 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.72–0.79 м (2H, c-Pr), 0.95–1.01 м (2H, c-Pr), 1.73–1.81 м (1H, c-Pr), 2.63 с (3H, 2-Me), 3.82 с (3H, 4'-MeO), 6.90–6.94 м (2H, Ar), 7.20–7.24 м (2H, Ar), 7.42–7.48 м (3H, Ar), 7.60–7.65 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.1, 23.3, 23.7, 55.3, 114.3, 123.7, 128.0, 128.8, 128.9, 130.0, 135.6, 136.8, 139.7, 145.1, 149.8, 155.4, 160.7, 205.4 (CO). Найдено, %: C 71.15; H 5.18; N 7.23. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.12; H 5.19; N 7.21.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил](фенил)метанон (7d). Выход 3.77 г (89%), бесцветные кристаллы, т.пл. 140–141°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 (C=O), 1530, 1361 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.54 с (3H, 2-Me), 3.68 с (3H, 4'-MeO), 6.56–6.67 м (1H, Ar), 6.75–6.85 м (1H, Ar), 6.90–7.01 м (1H, Ar), 7.15–7.23 м (1H, Ar), 7.35–7.42 м (2H, Ar), 7.46–7.57 м (4H, Ar), 7.62–

7.69 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.4, 55.1, 113.9, 122.8, 127.7, 128.8, 129.0, 129.2, 130.1, 133.8, 134.3, 134.4, 135.1, 135.5, 140.5, 144.9, 150.0, 156.3, 159.8, 195.6. Найдено, %: C 73.55; H 4.77; N 6.62. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.57; H 4.75; N 6.60.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил](4-метилфенил)метанон (7e). Выход 3.41 г (78%), бесцветные кристаллы, т.пл. 175–176°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1664 (C=O), 1522, 1365 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, 4''-Me), 2.52 с (3H, 2-Me), 3.69 с (3H, 4'-MeO), 6.67–6.74 м (2H, Ar), 7.04–7.12 м (2H, Ar), 7.14–7.20 м (2H, Ar), 7.44–7.50 м (3H, Ar), 7.53–7.58 м (2H, Ar), 7.65–7.71 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.8, 23.3, 55.1, 114.0, 123.3, 128.0, 128.7, 128.9, 129.4, 129.5, 130.0, 133.8, 134.3, 135.6, 140.6, 145.2, 145.4, 149.9, 155.2, 160.2, 194.5. Найдено, %: C 73.99; H 5.01; N 6.42. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.96; H 5.06; N 6.39.

(4-Метоксифенил)[4-(4-метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил]метанон (7f). Выход 4.17 г (92%), бесцветные кристаллы, т.пл. 161–162°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 (C=O), 1533, 1358 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.53 с (3H, 2-Me), 3.70 с (3H, 4'-MeO), 3.83 с (3H, 4''-MeO), 6.68–6.75 м (2H, Ar), 6.81–6.86 м (2H, Ar), 7.05–7.13 м (2H, Ar), 7.44–7.50 м (3H, Ar), 7.60–7.70 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.2, 55.1, 55.5, 113.9, 114.1, 123.3, 120.0, 128.1, 128.9, 129.4, 129.9, 131.8, 134.4, 135.6, 140.5, 145.3, 149.8, 156.2, 160.2, 164.4, 193.6. Найдено, %: C 71.34; H 4.90; N 6.12. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 71.35; H 4.88; N 6.16.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил](4-хлорфенил)метанон (7g). Выход 3.66 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 138–139°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1672 (C=O), 1528, 1362 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.53 с (3H, 2-Me), 3.70 с (3H, 4'-MeO), 6.60–6.85 м (2H, Ar), 6.90–7.03 м (1H, Ar), 7.11–7.21 м (1H, Ar), 7.31–7.38 м (2H, Ar), 7.45–7.54 м (3H, Ar), 7.56–7.70 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.4, 55.1, 114.0, 122.7, 127.7, 128.7, 129.0, 129.2, 129.9, 130.5, 133.2, 133.9, 135.1, 140.5, 140.8, 144.8, 150.2, 156.3, 160.0, 194.4. Найдено, %: C 68.02; H 4.20; N 6.12. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.05; H 4.17; N 6.10.

(4-Бромфенил)[4-(4-метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил]метанон (7h). Выход 4.02 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 156–157°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (C=O), 1530, 1359 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.53 с (3H, 2-Me), 3.71 с (3H, 4'-MeO), 6.69–6.75 м (2H, Ar), 7.02–7.09 м (2H, Ar), 7.44–7.53 м (7H, Ar), 7.65–7.70 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.3, 55.2, 114.1, 123.0, 128.0, 128.9, 129.6, 129.9, 130.1, 130.6, 132.2, 133.5, 135.0, 135.5, 140.7, 145.2, 150.3, 156.3,

160.4, 194.4. Найдено, %: С 62.01; Н 3.77; N 5.60. $C_{26}H_{19}BrN_2O_4$. Вычислено, %: С 62.04; Н 3.80; N 5.57.

[4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-6-фенилпиридин-3-ил](1-нафтил)метанон (7i). Выход 3.15 г (69%), бесцветные кристаллы, т.пл. 189–190°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1666 (C=O), 1534, 1357 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.67 с (3H, 2-Me), 3.51 с (3H, 4'-MeO), 6.49–6.55 м (2H, Ar), 6.98–7.04 м (2H, Ar), 7.33–7.39 м (1H, Ar), 7.45–7.60 м (6H, Ar), 7.68–7.73 м (2H, Ar), 7.78–7.83 м (1H, Ar), 7.92–7.97 м (1H, Ar), 8.76–8.81 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.4, 55.2, 114.0, 123.4, 124.0, 125.7, 126.4, 128.1, 128.4, 128.6, 128.9, 129.8, 130.0, 130.3, 131.8, 133.6, 133.7, 134.8, 135.4, 135.8, 141.0, 145.4, 150.0, 156.8, 159.9, 197.1 (CO). Найдено, %: С 75.93; Н 4.64; N 5.87. $C_{30}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 75.94; Н 4.67; N 5.90.

4-(4-Метоксифенил)-2-метил-5-нитро-N,6-дифенилникотинамид (7j). Выход 3.46 г (79%), бесцветные кристаллы, т.пл. 214–215°C (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420 (NH), 1682 (C=O), 1562, 1357 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.78 с (3H, 2-Me), 3.76 с (3H, 4'-MeO), 6.34–6.41 м (2H, Ar), 6.88–6.94 м (2H, Ar), 7.10–7.22 м (4H, Ar, CONH), 7.25–7.30 м (2H, Ar), 7.30–7.36 м (2H, Ar), 7.43–7.50 м (3H, Ar), 7.60–7.65 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.2, 55.3, 114.6, 120.6, 123.4, 125.4, 128.0, 128.9, 129.0, 129.3, 130.1, 131.4, 135.5, 136.6, 140.1, 145.1, 150.3, 157.3, 160.7, 164.3. Найдено, %: С 71.03; Н 4.85; N 9.53. $C_{26}H_{21}N_3O_4$. Вычислено, %: С 71.06; Н 4.82; N 9.56.

Четвертичные соли пиридиния с диметилсульфатом (8d–j, 9a, b, d–j). *Общая методика.* Смесь 5 ммоль соответствующего пиридина **6d–j**, **7a**, **b**, **d–j** и 1.9 г (15 ммоль) диметилсульфата нагревали при 80°C в течение 3 суток. Смесь охлаждали, промывали (3 × 10 мл) сухим эфиром, эфир сливали декантацией. Если метилсульфатная соль не кристаллизовалась, остаток растворяли в 5 мл воды и прибавляли к нему насыщенный водный раствор 0.64 г (5.3 ммоль) перхлората натрия. Соли пиридиния отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали.

Перхлорат 3-бензоил-1,2-диметил-5-нитро-4,6-дифенилпиридиния (8d). Выход 2.34 г (92%), бесцветные кристаллы, т.пл. 163–164°C (этанол). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.76 с (3H, 2-Me), 3.99 с (3H, NMe), 7.23–7.87 м (15H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.4, 44.5, 126.9, 128.6, 128.8, 128.9, 129.4, 129.6, 129.7, 129.8, 131.1, 132.4, 134.8, 135.8, 138.8, 145.4, 147.5, 149.8, 156.5, 191.0. Найдено, %: С 61.33; Н 4.15; N 5.53. $C_{26}H_{21}ClN_2O_7$. Вычислено, %: С 61.36; Н 4.16; N 5.50.

Метилсульфат 1,2-диметил-3-(4-метилбензоил)-5-нитро-4,6-дифенилпиридиния (8e). Выход 2.56 г (96%), бесцветные кристаллы, т.пл. 166–167°C (ацетонитрил). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.36 с (3H, 4'-Me), 2.74 с (3H, 2-Me), 3.38 с (3H, MeSO₄), 3.99 с (3H, NMe), 7.09–7.24 м (2H, Ar), 7.30–7.44 м (5H, Ar), 7.64–7.80 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.4, 21.4, 44.5, 52.8, 127.0, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.5, 129.6, 129.9, 131.0, 132.3, 132.4, 139.0, 145.3, 147.0, 147.6, 149.7, 156.4, 190.4. Найдено, %: С 76.44; Н 4.95; N 6.83. $C_{28}H_{26}N_2O_7S$. Вычислено, %: С 76.45; Н 4.94; N 6.86.

Метилсульфат 1,2-диметил-3-(4-метоксибензоил)-5-нитро-4,6-дифенилпиридиния (8f). Выход 2.47 г (90%), бесцветные кристаллы, т.пл. 151–152°C (ацетонитрил). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.74 с (3H, 2-Me), 3.39 с (3H, MeSO₄), 3.84 с (3H, 4'-MeO), 3.99 с (3H, NMe), 6.98–7.05 м (2H, Ar), 7.11–7.25 м (2H, Ar), 7.31–7.45 м (3H, Ar), 7.65–7.79 м (5H, Ar), 7.82–7.88 м (3H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.9, 44.2, 52.5, 55.6, 114.5, 126.8, 127.4, 127.5, 127.6, 128.4, 128.5, 129.2, 130.6, 132.0, 132.3, 139.2, 145.2, 147.4, 149.3, 156.2, 164.8, 188.5. Найдено, %: С 61.05; Н 4.75; N 5.06. $C_{28}H_{26}N_2O_8S$. Вычислено, %: С 61.08; Н 4.76; N 5.09.

Метилсульфат 1,2-диметил-5-нитро-4,6-дифенил-3-(4-хлорбензоил)пиридиния (8g). Выход 2.35 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 225–226°C (ацетонитрил). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.77 с (3H, 2-Me), 3.38 с (3H, MeSO₄), 3.99 с (3H, NMe), 7.10–7.24 м (2H, Ar), 7.29–7.45 м (3H, Ar), 7.57–7.62 м (2H, Ar), 7.64–7.79 м (5H, Ar), 7.84–7.90 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.2, 44.4, 52.6, 126.8, 127.7, 128.4, 128.5, 128.8, 129.3, 129.4, 130.9, 131.4, 132.2, 133.2, 138.4, 140.7, 145.4, 147.4, 149.8, 156.6, 189.9. Найдено, %: С 58.46; Н 4.15; N 5.06. $C_{27}H_{23}ClN_2O_7S$. Вычислено, %: С 58.43; Н 4.18; N 5.05.

Метилсульфат 3-(4-бромбензоил)-1,2-диметил-5-нитро-4,6-дифенилпиридиния (8h). Выход 2.93 г (98%), бесцветные кристаллы, т.пл. 236–237°C (ацетонитрил). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.76 с (3H, 2-Me), 3.38 с (3H, MeSO₄), 3.99 с (3H, NMe), 7.08–7.25 м (2H, Ar), 7.33–7.44 м (3H, Ar), 7.65–7.80 м (9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.2, 44.3, 52.4, 126.7, 127.6, 128.2, 128.4, 128.6, 129.3, 129.9, 130.8, 131.2, 132.0, 132.1, 133.5, 138.3, 145.4, 147.3, 149.7, 156.5, 189.9. Найдено, %: С 54.12; Н 3.85; N 4.70. $C_{27}H_{23}BrN_2O_7S$. Вычислено, %: С 54.10; Н 3.87; N 4.67.

Метилсульфат 1,2-диметил-3-(1-нафтоил)-5-нитро-4,6-дифенилпиридиния (8i). Выход 2.59 г (91%), бесцветные кристаллы, т.пл. 240–241°C (ацетонитрил). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.87 с (3H, 2-Me), 3.39 с (3H, MeSO₄), 4.03 с (3H, NMe), 7.11–7.23 м (4H, Ar), 7.55–7.78 м (9H, Ar), 7.97–8.03 м (1H, Ar),

8.11–8.16 м (1H, Ar), 8.22–8.28 м (1H, Ar), 8.78–8.83 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.0, 44.4, 52.4, 124.4, 124.5, 126.7, 126.8, 127.5, 127.8, 128.3, 128.4, 128.5, 129.0, 129.2, 129.3, 130.2, 130.4, 132.0, 133.1, 135.0, 136.3, 140.1, 145.1, 147.4, 149.3, 156.7, 191.9. Найдено, %: C 65.28; H 4.63; N 4.89. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: C 65.25; H 4.59; N 4.91.

Перхлорат 3-(анилинокарбонил)-1,2-диметил-5-нитро-4,6-дифенилпиридиния (8j). Выход 2.41 г (92%), бесцветные кристаллы, т.пл. 241–242°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.01 с (3H, 2-Me), 4.05 с (3H, NMe), 7.11–7.17 м (1H, Ar), 7.28–7.34 м (4H, Ar), 7.44–7.55 м (5H, Ar), 7.61–7.67 м (2H, Ar), 7.69–7.79 м (3H, Ar), 10.62 с (1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.9, 44.7, 120.1, 125.1, 126.5, 127.5, 128.5, 128.7, 128.8, 128.9, 129.5, 131.1, 132.3, 136.7, 137.5, 145.5, 147.4, 148.9, 157.0, 159.9. Найдено, %: C 59.62; H 4.25; N 8.05. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: C 59.60; H 4.23; N 8.02.

Перхлорат 1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенил-3-циано-пиридиния (9a). Выход 2.04 г (89%), бесцветные кристаллы, т.пл. 226–227°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.20 с (3H, 2-Me), 3.86 с (3H, OMe), 3.97 с (3H, NMe), 7.21–7.27 м (2H, Ar), 7.48–7.78 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.1, 45.3, 55.6, 113.3, 115.2, 115.4, 120.4, 126.4, 128.4, 129.7, 129.9, 132.7, 146.9, 150.4, 151.8, 162.6, 163.6. Найдено, %: C 54.82; H 3.97; N 9.11. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: C 54.85; H 3.95; N 9.14.

Перхлорат 3-ацетил-1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9b). Выход 2.14 г (90%), бесцветные кристаллы, т.пл. 210–211°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.20 с (3H, COMe), 2.82 с (3H, 2-Me), 3.82 с (3H, 4'-MeO), 3.92 с (3H, NMe), 7.10–7.36 м (4H, Ar), 7.55–7.81 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.8, 31.5, 44.4, 55.5, 115.2, 120.3, 126.9, 128.5, 129.6, 129.7, 132.3, 140.9, 143.9, 147.4, 149.0, 155.5, 161.6, 199.9. Найдено, %: C 55.39; H 4.42; N 5.90. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 55.41; H 4.44; N 5.87.

Перхлорат 3-бензоил-1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9d). Выход 2.37 г (90%), бесцветные кристаллы, т.пл. 186–187°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.75 с (3H, 2-Me), 3.69 с (3H, 4'-MeO), 3.98 с (3H, NMe), 6.87–6.96 м (2H, Ar), 7.08–7.14 м (2H, Ar), 7.50–7.57 м (2H, Ar), 7.64–7.78 м (6H, Ar), 7.80–7.87 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.1, 44.3, 55.2, 114.5, 120.3, 126.8, 128.4, 129.2, 129.4, 129.5, 129.6, 132.2, 134.5, 135.5, 138.8, 145.4, 147.6, 149.5, 156.1, 161.1, 191.1. Найдено, %: C 60.15; H 4.32; N 5.23. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 60.17; H 4.30; N 5.20.

Перхлорат 1,2-диметил-3-(4-метилбензоил)-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9e). Выход 2.56 г (93%), бесцветные кристаллы, т.пл. 195–196°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.39 с (3H, 4'-Me), 2.73 с (3H, 2-Me), 3.71 с (3H, 4'-MeO), 3.98 с (3H, NMe), 6.89–6.94 м (2H, Ar), 7.09–7.15 м (2H, Ar), 7.32–7.38 м (2H, Ar), 7.66–7.78 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.9, 21.0, 44.1, 55.1, 114.3, 120.2, 126.7, 128.3, 129.3, 129.4, 129.5, 129.6, 132.0, 132.1, 139.0, 145.3, 146.5, 147.6, 149.3, 155.8, 160.9, 190.2. Найдено, %: C 60.79; H 4.53; N 5.05. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 60.82; H 4.56; N 5.07.

Перхлорат 1,2-диметил-3-(4-метоксифенил)-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9f). Выход 2.70 г (95%), бесцветные кристаллы, т.пл. 187–188°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.74 с (3H, 2-Me), 3.71 с (3H, 4'-MeOC $_6$ H $_4$), 3.87 с (3H, 4'-MeOC $_6$ H $_4$ CO), 3.98 с (3H, NMe), 6.90–6.95 м (2H, Ar), 7.01–7.06 м (2H, Ar), 7.11–7.16 м (2H, Ar), 7.66–7.77 м (5H, Ar), 7.79–7.85 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.8, 44.1, 55.1, 55.6, 114.3, 114.5, 120.4, 126.8, 127.6, 128.4, 129.2, 129.3, 132.0, 132.1, 139.2, 145.3, 147.6, 149.1, 155.8, 160.9, 164.8, 188.7. Найдено, %: C 59.13; H 4.43; N 4.98. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_9$. Вычислено, %: C 59.11; H 4.43; N 4.95.

Перхлорат 1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенил-3-(4-хлорбензоил)пиридиния (9g). Выход 2.55 г (89%), бесцветные кристаллы, т.пл. 230–231°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.76 с (3H, 2-Me), 3.71 с (3H, 4'-MeO), 3.99 с (3H, NMe), 6.88–6.98 м (2H, Ar), 7.06–7.17 м (2H, Ar), 7.55–7.63 м (2H, Ar), 7.65–7.78 м (5H, Ar), 7.81–7.88 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.86, 44.1, 55.1, 114.4, 120.1, 126.7, 128.3, 129.2, 129.3, 129.4, 131.1, 132.1, 133.2, 138.3, 140.5, 145.5, 147.5, 149.5, 156.2, 161.1, 189.8. Найдено, %: C 56.53; H 3.85; N 4.90. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 56.56; H 3.87; N 4.89.

Перхлорат 3-(4-бромбензоил)-1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9h). Выход 3.02 г (98%), бесцветные кристаллы, т.пл. 184–185°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.76 с (3H, 2-Me), 3.72 с (3H, 4'-MeO), 3.99 с (3H, NMe), 6.89–6.97 м (2H, Ar), 7.08–7.16 м (2H, Ar), 7.64–7.80 м (9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.9, 44.1, 55.1, 114.5, 120.1, 126.7, 128.3, 129.3, 129.4, 129.9, 131.1, 132.1, 132.2, 133.5, 138.3, 145.5, 147.5, 149.5, 156.2, 161.1, 190.1. Найдено, %: C 52.51; H 3.61; N 4.50. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BrClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 52.49; H 3.59; N 4.53.

Перхлорат 1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-3-(1-нафтоил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9i). Выход 2.50 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 269–270°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.:

2.87 с (3H, 2-Me), 3.53 с (3H, 4'-MeO), 4.03 с (3H, NMe), 6.70–6.78 м (2H, Ar), 7.05–7.13 м (2H, Ar), 7.53–7.80 м (8H, Ar), 7.97–8.05 м (2H, Ar), 8.22–8.29 м (1H, Ar), 8.79–8.86 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.9, 44.2, 54.9, 114.3, 120.3, 124.8, 124.5, 126.7, 126.8, 128.4, 128.5, 129.0, 129.2, 129.3, 129.4, 130.6, 132.0, 133.2, 134.1, 136.2, 140.2, 145.3, 147.6, 149.2, 156.4, 160.6, 192.1. Найдено, %: С 63.25; Н 4.30; N 4.73. $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 62.22; Н 4.28; N 4.76.

Перхлорат 3-(анилинокарбонил)-1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилпиридиния (9j). Выход 2.68 г (97%), бесцветные кристаллы, т.пл. 217–218°C (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.67 с (3H, 2-Me), 3.23 с (3H, 4'-MeO), 3.72 с (3H, NMe), 6.93–6.99 м (2H, Ar), 7.04–7.10 м (1H, Ar), 7.24–7.29 м (2H, Ar), 7.30–7.35 м (2H, Ar), 7.38–7.44 м (2H, Ar), 7.50–7.61 м (5H, Ar), 10.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.3, 54.9, 113.7, 119.6, 123.1, 124.0, 127.5, 128.5, 128.6, 129.4, 129.8, 132.5, 135.2, 137.9, 139.7, 144.7, 148.4, 156.0, 159.8, 163.4. Найдено, %: С 58.52; Н 4.35; N 7.63. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: С 58.54; Н 4.37; N 7.59.

Четвертичные соли пиридиния с метилфторсульфонатом (8с, 9с). *Общая методика.* К раствору 5 ммоль соответствующего пиридина **6с**, **7с** в 15 мл хлорбензола при охлаждении до 0°C прибавляли по каплям при перемешивании раствор 1.71 г (15 ммоль) метилового эфира фторсульфоновой кислоты в 3 мл хлорбензола. Смесь перемешивали 30 минут при охлаждении и 5 суток при комнатной температуре. Затем смесь упаривали в вакууме, остаток растворяли в 5 мл воды и прибавляли к нему насыщенный водный раствор 0.64 г (5.3 ммоль) перхлората натрия. Соли пиридиния отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из этанола.

Перхлорат 1,2-диметил-5-нитро-4,6-дифенил-3-(циклопропилкарбонил)пиридиния (8с). Выход 1.77 г (75%), бесцветные кристаллы, т.пл. 206–207°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87–1.05 м (4H, c-Pr), 2.14–2.22 м (1H, c-Pr), 2.86 с (3H, 2-Me), 3.95 с (3H, NMe), 7.32–7.37 м (2H, Ar), 7.54–7.65 м (5H, Ar), 7.67–7.74 м (3H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.7, 20.0, 23.8, 44.5, 126.9, 128.0, 128.6, 128.9, 129.2, 129.6, 131.4, 132.4, 141.5, 144.5, 147.3, 149.1, 155.8, 201.8. Найдено, %: С 58.40; Н 4.43; N 5.90. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 58.42; Н 4.48; N 5.92.

Перхлорат 1,2-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенил-3-(циклопропилкарбонил)пиридиния (9с). Выход 1.93 г (77%), бесцветные кристаллы, т.пл. 174–175°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94–1.08 м (4H, c-Pr), 2.11–2.21 м (1H, c-Pr), 2.85 с (3H, 2-Me), 3.84 с (3H, OMe), 3.94 с (3H, NMe), 7.10–7.17 м (2H, Ar), 7.25–7.32 м (2H, Ar), 7.59–7.65 м (2H, Ar), 7.66–7.76 м (3H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ,

δ , м.д.: 14.2, 19.8, 23.6, 44.2, 55.4, 114.8, 120.6, 126.8, 128.5, 129.4, 129.7, 132.2, 141.3, 144.5, 147.4, 148.8, 155.4, 161.5, 201.7. Найдено, %: С 57.30; Н 4.63; N 5.60. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 57.32; Н 4.61; N 5.57.

Перегруппировка солей 8a–j, 9a–j под действием водно-спиртовой щелочи (метод А). *Общая методика.* К суспензии 1 ммоль соответствующей пиридиневой соли **8a–j**, **9a–j** в 4 мл этанола прибавляли 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 1 ч. Затем разбавляли водой и нейтрализовывали 10%-ным раствором соляной кислоты. Отфильтровывали выпавший осадок, разделяли смесь колоночной хроматографией (элюент хлороформ) и перекристаллизовывали 5-(метиламино)терфенилы **10**, **11** из этанола, а 5-гидрокситерфенилы **12**, **13** — из толуола.

Перегруппировка солей (8b–j, 9b–j) под действием водного метиламина (метод Б). *Общая методика.* К суспензии 1 ммоль соответствующей пиридиневой соли **8b–j**, **9b–j** в 1 мл ДМФА прибавляли 20 мл 40%-ного раствора метиламина. Реакционную смесь нагревали при 40°C в течение 1 ч. Затем разбавляли водой и отфильтровывали выпавший осадок 5-(метиламино)терфенила **10**, **11**, очищали колоночной хроматографией (элюент хлороформ), перекристаллизовывали из этанола.

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]карбонитрил (10a). Выход 0.25 г (75%) (метод А), желтые кристаллы, т.пл. 194–195°C. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Спектральные характеристики приведены ранее [12].

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]этанон (10b). Выход 0.22 г (63%) (метод А), 0.23 (66%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 159–160°C. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Спектральные характеристики приведены ранее [12].

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](циклопропил)метанон (10с). Выход 0.35 г (93%) (метод А), 0.25 (66%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 205–206°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3414 (NH), 1658 (C=O), 1518, 1356 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.40–0.46 м (2H, c-Pr), 0.83–0.88 м (2H, c-Pr), 1.45–1.54 м (1H, c-Pr), 2.88 с (3H, N-Me), 6.38 уш.с (1H, NH), 6.58 с (1H, 6'-H), 7.36–7.43 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.3, 24.6, 30.0, 111.3, 123.3, 127.8, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.5, 135.4, 136.1, 137.3, 138.2, 140.9, 147.7, 206.9. Найдено, %: С 74.20; Н 5.39; N 7.50. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 74.18; Н 5.41; N 7.52.

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](фенил)метанон (10d). Выход 0.23 г (57%) (метод А), 0.31 (76%) (метод Б), желтые кристаллы,

т.пл. 180–181°C. $C_{26}H_{20}N_2O_3$. Спектральные характеристики приведены ранее [11].

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метилфенил)метанон (10e). Выход 0.30 г (70%) (метод А), 0.35 (82%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 177–178°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3390 (NH), 1655 (C=O), 1514, 1357 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H, 4-Me), 2.88 с (3H, N-Me), 4.49 уш.с (1H, NH), 6.72 с (1H, 6'-H), 6.98–7.02 м (2H, Ar), 7.05–7.12 м (5H, Ar), 7.37–7.41 м (2H, Ar), 7.42–7.50 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.6, 30.2, 110.9, 123.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.5, 128.7, 128.8, 129.2, 129.4, 134.7, 135.5, 137.4, 137.8, 140.9, 144.1, 147.8, 198.0. Найдено, %: C 76.73; H 5.26; N 7.60. $C_{27}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: C 76.76; H 5.25; N 7.63.

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метоксифенил)метанон (10f). Выход 0.28 г (63%) (метод А), 0.37 (85%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3395 (NH), 1650 (C=O), 1511, 1358 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.87 с (3H, N-Me), 3.78 с (3H, 4-MeO), 4.61 уш.с (1H, NH), 6.69 с (1H, 6'-H), 6.70–6.73 м (2H, Ar), 7.05–7.16 м (5H, Ar), 7.41–7.49 м (5H, Ar), 7.49–7.54 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2, 55.4, 110.6, 113.2, 122.6, 127.5, 128.2, 128.3, 128.5, 128.7, 128.8, 129.9, 131.7, 134.3, 135.5, 137.2, 137.6, 140.2, 147.5, 163.4, 196.7. Найдено, %: C 73.94; H 5.06; N 6.41. $C_{27}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: C 73.96; H 5.06; N 6.39.

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-хлорфенил)метанон (10g). Выход 0.29 г (65%) (метод А), 0.33 (75%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 201–202°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3388 (NH), 1659 (C=O), 1516, 1356 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.90 с (3H, N-Me), 4.85 уш.с (1H, NH), 6.71 с (1H, 6'-H), 7.05–7.11 м (5H, Ar), 7.12–7.17 м (2H, Ar), 7.33–7.38 м (2H, Ar), 7.42–7.48 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2, 111.2, 121.8, 127.8, 128.2, 128.3, 128.5, 128.7, 128.8, 129.5, 130.2, 134.7, 135.1, 137.0, 137.2, 138.4, 139.1, 140.9, 148.3, 197.6. Найдено, %: C 70.49; H 4.30; N 6.31. $C_{26}H_{19}ClN_2O_3$. Вычислено, %: C 70.51; H 4.32; N 6.33.

(4-Бромфенил)[5'-(метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]метанон (10h). Выход 0.33 г (69%) (метод А), 0.42 (86%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 200–201°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3389 (NH), 1660 (C=O), 1510, 1355 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.89 с (3H, N-Me), 4.97 уш.с (1H, NH), 6.69 с (1H, 6'-H), 7.05–7.11 м (5H, Ar), 7.26–7.33 м (4H, Ar), 7.42–7.48 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2, 111.2, 121.7, 127.8, 128.2, 128.5, 128.7, 128.8, 129.5, 130.3, 131.2, 134.6, 135.2, 137.0, 137.2, 137.4, 138.4, 140.9, 148.3, 197.8. Найдено, %: C 64.10; H 3.94; N 5.78. $C_{26}H_{19}BrN_2O_3$. Вычислено, %: C 64.08; H 3.93; N 5.75.

[5'-(Метиламино)-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](1-нафтил)метанон (10i). Выход 0.34 г (75%) (метод А), 0.39 (85%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 175–176°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3382 (NH), 1639 (C=O), 1518, 1357 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.98 с (3H, N-Me), 5.52 уш.с (1H, NH), 6.56–6.61 м (1H, Ar), 6.67–6.73 м (2H, Ar), 6.78 с (1H, 6'-H), 6.86–6.90 м (2H, Ar), 7.19–7.24 м (1H, Ar), 7.30–7.33 м (1H, Ar), 7.40–7.50 м (7H, Ar), 7.65–7.69 м (1H, Ar), 7.70–7.74 м (1H, Ar), 8.17–8.21 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.1, 111.2, 122.9, 123.7, 125.4, 126.1, 127.1, 127.6, 127.8, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 129.1, 129.7, 132.5, 133.4, 134.8, 136.7, 137.3, 137.7, 138.6, 140.9, 149.4, 200.3. Найдено, %: C 78.60; H 4.83; N 6.08. $C_{30}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: C 78.59; H 4.84; N 6.11.

5'-(Метиламино)-2'-нитро-N-фенил-1,1':3',1''-терфенил-4'-карбоксамид (10j). Выход 0.20 г (48%) (метод А), 0.30 (70%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 193–194°C. Спектральные характеристики приведены ранее [11].

5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-карбонитрил (11a). Выход 0.29 г (80%) (метод А), желтые кристаллы, т.пл. 179–180°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3390 (NH), 2022 (CN), 1515, 1364 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.00 д (3H, N-Me, J 5.1 Гц), 3.83 с (3H, 4''-MeO), 5.15 уш.с (1H, NH), 6.55 с (1H, 6'-H), 6.94–6.99 м (2H, Ar), 7.29–7.35 м (2H, Ar), 7.36–7.46 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2, 55.2, 96.2, 110.2, 114.3, 115.8, 125.6, 127.6, 128.8, 129.1, 129.7, 136.6, 139.6, 140.8, 141.2, 151.4, 160.5. Найдено, %: C 70.20; H 4.75; N 11.71. $C_{21}H_{17}N_3O_3$. Вычислено, %: C 70.18; H 4.77; N 11.69.

1-[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]этанон (11b). Выход 0.27 г (73%) (метод А), желтые кристаллы, т.пл. 133–134°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400 (NH), 1663 (C=O), 1515, 1362 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.67 с (3H, COMe), 2.87 д (3H, N-Me, J 5.0 Гц), 3.81 с (3H, 4''-MeO), 6.55 с (1H, 6'-H), 6.82 уш.с (1H, NH), 6.90–6.94 м (2H, Ar), 7.30–7.35 м (2H, Ar), 7.37–7.45 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 29.9, 31.6, 55.3, 111.4, 114.4, 120.3, 127.8, 128.2, 128.6, 128.7, 130.8, 135.5, 136.3, 140.2, 141.0, 148.4, 160.6, 206.1. Найдено, %: C 70.21; H 5.38; N 7.49. $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: C 70.20; H 5.36; N 7.44.

[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](циклопропил)метанон (11c). Выход 0.31 г (78%) (метод А), 0.24 (60%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 193–194°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3405 (NH), 1650 (C=O), 1532, 1348 (NO_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.44–0.52 м (2H, *c*-Pr), 0.84–0.91 м (2H, *c*-Pr), 1.48–1.55 м (1H, *c*-Pr), 2.86 д (3H, N-Me, J 5.1 Гц), 3.81 с (3H, 4''-MeO),

6.39 уш.с (1H, NH), 6.55 с (1H, 6'-H), 6.88–6.94 м (2H, Ar), 7.24–7.29 м (2H, Ar), 7.37–7.45 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0, 24.4, 30.0, 55.3, 111.0, 114.2, 123.3, 127.8, 128.1, 128.5, 128.6, 130.7, 135.0, 137.3, 138.1, 141.0, 147.7, 160.1, 206.9. Найдено, %: C 71.60; H 5.49; N 7.00. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.63; H 5.51; N 6.96.

[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](фенил)метанон (11d). Выход 0.22 г (50%) (метод А), 0.32 (72%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 177–178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3385 (NH), 1662 (C=O), 1525, 1360 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.86 д (3H, N-Me, J 5.1 Гц), 3.64 с (3H, 4''-MeO), 5.36 уш.с (1H, NH), 6.63 с (1H, 6'-H), 6.53–6.59 м (2H, Ar), 6.95–7.00 м (2H, Ar), 7.15–7.22 м (2H, Ar), 7.30–7.36 м (1H, Ar), 7.41–7.48 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2, 55.1, 110.7, 113.4, 122.6, 126.9, 127.8, 127.9, 128.6, 128.7, 128.8, 130.8, 132.8, 134.8, 137.4, 138.0, 138.6, 148.1, 159.4, 198.9. Найдено, %: C 73.93; H 5.05; N 6.42. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.96; H 5.06; N 6.39.

[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метилфенил)метанон (11e). Выход 0.19 г (43%) (метод А), 0.34 (75%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 196–197°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3392 (NH), 1671 (C=O), 1507, 1348 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H, 4-Me), 2.85 д (3H, N-Me, J 4.9 Гц), 3.65 с (3H, 4''-MeO), 5.10 уш.с (1H, NH), 6.58 с (1H, 6'-H), 6.59–6.63 м (2H, Ar), 6.98–7.04 м (4H, Ar), 7.38–7.49 м (7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.6, 30.2, 55.1, 110.6, 113.5, 123.2, 126.9, 127.9, 128.5, 128.7, 128.8, 129.2, 130.6, 134.4, 135.5, 137.5, 137.7, 141.2, 144.0, 147.8, 159.4, 198.1. Найдено, %: C 74.35; H 5.33; N 6.21. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.32; H 5.35; N 6.19.

[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метоксифенил)метанон (11f). Выход 0.17 г (36%) (метод А), 0.32 (69%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 194–195°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3398 (NH), 1667 (C=O), 1512, 1351 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.84 д (3H, N-Me, J 5.0 Гц), 3.66 с (3H, 4'-MeO), 3.78 с (3H, 4''-MeO), 4.95 уш.с (1H, NH), 6.58 с (1H, 6'-H), 6.59–6.64 м (2H, Ar), 6.68–6.73 м (2H, Ar), 7.01–7.06 м (2H, Ar), 7.39–7.48 м (5H, Ar), 7.50–7.55 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2, 55.1, 55.4, 110.6, 113.4, 113.6, 123.3, 123.4, 126.9, 127.9, 128.5, 128.7, 130.5, 130.7, 131.7, 134.1, 137.5, 141.2, 147.6, 159.4, 163.7, 196.7. Найдено, %: C 71.80; H 5.14; N 6.00. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 71.78; H 5.16; N 5.98.

[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-хлорфенил)метанон (11g). Выход 0.27 г (57%) (метод А), 0.35 (74%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 163–164°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3390 (NH), 1668 (C=O), 1511, 1359

(NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.85 с (3H, N-Me), 3.67 с (3H, 4''-MeO), 5.51 уш.с (1H, NH), 6.57–6.63 м (3H, 6'-H, Ar), 6.93–6.99 м (2H, Ar), 7.11–7.17 м (2H, Ar), 7.34–7.39 м (2H, Ar), 7.41–7.49 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.1, 55.1, 110.7, 113.6, 121.1, 126.7, 127.4, 128.2, 128.6, 128.8, 130.1, 130.3, 134.7, 136.5, 137.0, 138.2, 138.9, 140.3, 148.1, 159.1, 197.8. Найдено, %: C 68.54; H 4.50; N 5.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 68.57; H 4.48; N 5.92.

(4-Бромфенил)[5'-(метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]метанон (11h). Выход 0.26 г (50%) (метод А), 0.36 (69%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 185–186°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3389 (NH), 1664 (C=O), 1510, 1354 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.86 д (3H, N-Me, J 5.1 Гц), 3.67 с (3H, 4''-MeO), 5.53 уш.с (1H, NH), 6.57–6.63 м (3H, 6'-H, Ar), 6.93–6.99 м (2H, Ar), 7.26–7.33 м (4H, Ar), 7.41–7.49 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.1, 55.1, 110.7, 113.6, 121.1, 126.7, 127.4, 127.8, 128.7, 128.8, 130.1, 130.3, 131.1, 134.8, 136.9, 137.0, 138.2, 140.3, 148.1, 159.1, 198.0. Найдено, %: C 62.70; H 4.07; N 5.45. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 62.68; H 4.09; N 5.41.

[5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](1-нафтил)метанон (11i). Выход 0.29 г (60%) (метод А), 0.37 (75%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3382 (NH), 1642 (C=O), 1515, 1356 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.86 д (3H, N-Me, J 5.0 Гц), 3.24 с (3H, 4''-MeO), 6.05–6.11 м (2H, Ar), 6.41 уш.с (1H, NH), 6.59 с (1H, 6'-H), 6.62–6.68 м (2H, Ar), 7.07–7.17 м (2H, Ar), 7.29–7.39 м (7H, Ar), 7.55–7.64 м (2H, Ar), 8.04–8.10 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.1, 54.8, 110.9, 113.5, 123.2, 123.8, 125.6, 126.1, 126.9, 127.2, 127.8, 127.9, 128.0, 128.7, 128.7, 129.7, 130.4, 132.2, 133.5, 136.6, 137.3, 138.1, 138.6, 141.2, 149.4, 158.6, 200.5. Найдено, %: C 76.23; H 4.97; N 5.70. $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 76.21; H 4.95; N 5.73.

5'-(Метиламино)-4''-метокси-2'-нитро-N-фенил-1,1':3',1''-терфенил-4'-карбоксамид (11j). Выход 0.10 г (22%) (метод А), 0.30 (67%) (метод Б), желтые кристаллы, т.пл. 193–194°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420 (NH), 1660 (C=O), 1520, 1360 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.92 д (3H, N-Me, J 5.1 Гц), 3.76 с (3H, 4''-MeO), 6.50 уш.с (1H, NH), 6.58 с (1H, 6'-H), 6.79 с (1H, CONH), 6.90–6.96 м (2H, Ar), 6.97–7.02 м (2H, Ar), 7.03–7.09 м (1H, Ar), 7.17–7.23 м (2H, Ar), 7.33–7.38 м (2H, Ar), 7.39–7.4 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.1, 55.3, 111.0, 114.9, 118.0, 120.4, 124.9, 127.2, 127.8, 128.6, 128.7, 128.8, 129.6, 133.2, 136.8, 137.2, 138.1, 141.0, 149.4, 160.2, 166.0. Найдено, %: C 71.52; H 5.09; N 9.30. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.51; H 5.11; N 9.27.

[5'-Гидрокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](фенил)метанон (11d). Выход 0.11 г (37%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 119–120°C. Спектральные характеристики приведены ранее [11].

[5'-Гидрокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метилфенил)метанон (12e). Выход 0.11 г (27%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 220–221°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3387 (ОН), 1631 (C=O), 1527, 1367 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.26 с (3H, 4-Me), 6.93–6.98 м (2H, Ar), 7.04–7.09 м (5H, Ar), 7.11 с (1H, 6'-H), 7.30–7.34 м (2H, Ar), 7.43–7.46 м (5H, Ar), 8.70 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.6, 118.6, 123.2, 127.8, 128.2, 128.6, 128.7, 128.8, 129.1, 129.3, 129.6, 134.1, 135.3, 135.6, 135.8, 138.9, 143.8, 144.0, 157.7, 199.0. Найдено, %: C 76.28; H 4.70; N 3.45. C₂₆H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 76.27; H 4.68; N 3.42.

[5'-Гидрокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метоксифенил)метанон (12f). Выход 0.13 г (30%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3220 (ОН), 1639 (C=O), 1524, 1370 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.76 с (3H, 4-MeO), 6.63–6.67 м (2H, Ar), 7.04–7.15 м (6H, 6'-H, Ar), 7.42–7.48 м (7H, Ar), 8.48 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.4, 113.3, 118.4, 123.8, 127.8, 128.2, 128.7, 128.8, 129.0, 129.4, 130.6, 131.8, 134.1, 135.1, 135.9, 138.4, 143.9, 157.2, 163.5, 196.9. Найдено, %: C 73.42; H 4.52; N 3.26. C₂₆H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 73.40; H 4.50; N 3.29.

[5'-Гидрокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-хлорфенил)метанон (12g). Выход 0.06 г (15%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3382 (ОН), 1634 (C=O), 1528, 1366 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 7.06–7.15 м (8H, 6'-H, Ar), 7.30–7.35 м (2H, Ar), 7.41–7.48 м (5H, Ar), 8.87 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 118.4, 122.3, 127.8, 128.2, 128.4, 128.9, 129.1, 129.2, 129.6, 130.3, 133.9, 135.6, 135.7, 136.7, 139.1, 139.5, 144.0, 158.2, 198.4. Найдено, %: C 69.83; H 3.76; N 3.22. C₂₅H₁₆ClNO₄. Вычислено, %: C 69.85; H 3.75; N 3.26.

(4-Бромфенил)[5'-гидрокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]метанон (12h). Выход 0.08 г (16%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 213–214°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3385 (ОН), 1634 (C=O), 1528, 1368 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 7.06–7.15 м (6H, 6'-H, Ar), 7.21–7.25 м (2H, Ar), 7.26–7.31 м (2H, Ar), 7.41–7.48 м (5H, Ar), 8.89 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 118.8, 122.3, 127.7, 127.8, 128.4, 128.9, 129.1, 129.3, 129.7, 130.3, 131.2, 133.9, 135.6, 135.7, 137.2, 139.6, 144.0, 158.2, 198.6. Найдено, %: C 63.29; H 3.43; N 2.91. C₂₅H₁₆BrNO₄. Вычислено, %: C 63.31; H 3.40; N 2.95.

[5'-Гидрокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](1-нафтил)метанон (12i). Выход 0.09 г (20%) (метод

А), бесцветные кристаллы, т.пл. 185–186°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3375 (ОН), 1641 (C=O), 1530, 1356 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6.56–6.67 м (3H, Ar), 6.82–6.86 м (2H, Ar), 7.15–7.25 м (3H, 6'-H, Ar), 7.44–7.50 м (7H, Ar), 7.65–7.69 м (2H, Ar), 7.97–8.03 м (1H, Ar), 10.44 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 119.0, 122.7, 123.6, 124.9, 126.3, 127.3, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.0, 128.8, 129.2, 129.3, 129.6, 132.2, 133.3, 133.8, 135.6, 137.1, 137.2, 140.1, 144.2, 160.4, 202.3. Найдено, %: C 78.21; H 4.28; N 3.12. C₂₉H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 78.19; H 4.30; N 3.14.

5'-Гидрокси-2'-нитро-N-фенил-1,1':3',1''-терфенил-4'-карбоксамид (12j). Выход 0.12 г (29%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 233–234°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3385 (ОН), 1660 (C=O), 1533, 1362 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6.90–6.94 м (2H, Ar), 7.05–7.11 м (2H, Ar), 7.12 с (1H, 6'-H), 7.18–7.24 м (2H, Ar, CONH), 7.39–7.45 м (5H, Ar), 7.50–7.61 м (5H, Ar), 12.72 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 113.8, 120.3, 120.5, 125.4, 127.8, 128.8, 128.9, 129.2, 129.6, 129.9, 130.3, 133.1, 133.9, 135.6, 136.1, 139.3, 144.0, 162.8, 167.0 (CO). Найдено, %: C 73.13; H 4.43; N 6.81. C₂₅H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: C 73.16; H 4.42; N 6.83.

[5'-Гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](фенил)метанон (13d). Выход 0.15 г (35%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 192–193°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3390 (ОН), 1638 (C=O), 1530, 1367 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.64 с (3H, 4''-MeO), 6.53–6.58 м (2H, Ar), 6.96–7.01 м (2H, Ar), 7.09 с (1H, 6'-H), 7.12–7.18 м (2H, Ar), 7.26–7.32 м (1H, Ar), 7.35–7.40 м (2H, Ar), 7.42–7.45 м (5H, Ar), 8.98 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.1, 113.8, 118.4, 122.7, 126.3, 127.7, 127.8, 128.8, 128.9, 129.1, 131.1, 132.6, 135.6, 135.8, 138.5, 139.2, 144.2, 158.2, 159.8, 199.9. Найдено, %: C 73.42; H 4.48; N 3.25. C₂₆H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 73.40; H 4.50; N 3.29.

[5'-Гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метилфенил)метанон (13e). Выход 0.20 г (45%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 181–182°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3390 (ОН), 1634 (C=O), 1537, 1367 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.27 с (3H, 4-Me), 3.65 с (3H, 4''-MeO), 6.55–6.61 м (2H, Ar), 6.95–7.03 м (4H, Ar), 7.04 с (1H, 6'-H), 7.34–7.46 м (7H, Ar), 8.85 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.7, 55.1, 113.6, 117.9, 123.2, 126.0, 127.6, 128.7, 128.9, 129.0, 129.3, 130.5, 134.9, 135.0, 135.6, 138.4, 143.7, 144.1, 157.2, 159.4, 198.9. Найдено, %: C 73.81; H 4.84; N 3.15. C₂₇H₂₁NO₅. Вычислено, %: C 73.79; H 4.82; N 3.19.

[5'-Гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-метоксифенил)метанон (13f). Выход 0.23 г (50%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 217–218°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3395 (ОН), 1631

(C=O), 1520, 1362 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.49 с (3H, 4'-MeO), 3.64 с (3H, 4''-MeO), 6.58–6.64 м (2H, Ar), 6.78–6.83 м (3H, 6'-H, Ar), 6.84–6.89 м (2H, Ar), 7.22–7.26 м (2H, Ar), 7.28–7.34 м (3H, Ar), 7.45–7.50 м (2H, Ar), 10.74 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 54.9, 55.5, 113.4, 114.1, 116.2, 125.2, 127.6, 127.7, 128.7, 128.9, 129.8, 130.1, 131.4, 133.3, 135.4, 136.2, 142.9, 155.2, 159.1, 163.5, 192.3. Найдено, %: C 71.18; H 4.64; N 3.10. C₂₇H₂₁NO₆. Вычислено, %: C 71.20; H 4.65; N 3.08.

[5'-Гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](4-хлорфенил)метанон (13g). Выход 0.22 г (32%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 179–180°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3388 (ОН), 1632 (C=O), 1532, 1365 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.67 с (3H, 4''-MeO), 6.57–6.63 м (2H, Ar), 6.95–7.01 м (2H, Ar), 7.08–7.16 м (3H, 6'-H, Ar), 7.29–7.34 м (2H, Ar), 7.40–7.47 м (5H, Ar), 8.92 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 55.2, 113.9, 118.5, 122.3, 126.2, 127.8, 128.2, 128.9, 129.2, 130.2, 131.1, 135.5, 135.6, 136.8, 138.9, 139.5, 144.2, 158.3, 160.1, 198.6. Найдено, %: C 67.92; H 3.93; N 3.08. C₂₆H₁₈ClNO₅. Вычислено, %: C 67.90; H 3.95; N 3.05.

(4-Бромфенил)[5'-гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил]метанон (13h). Выход 0.14 г (27%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3392 (ОН), 1636 (C=O), 1528, 1366 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.68 с (3H, 4''-MeO), 6.58–6.63 м (2H, Ar), 6.95–7.00 м (2H, Ar), 7.08 с (1H, 6'-H), 7.25–7.32 м (4H, Ar), 7.37–7.48 м (5H, Ar), 9.13 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 55.2, 113.8, 118.3, 121.9, 125.8, 127.5, 127.7, 128.9, 129.2, 130.3, 130.7, 131.1, 135.3, 135.4, 136.6, 139.2, 143.7, 158.0, 159.6, 198.7. Найдено, %: C 61.90; H 3.61; N 3.57. C₂₆H₁₈BrNO₅. Вычислено, %: C 61.92; H 3.60; N 2.78.

[5'-Гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-1,1':3',1''-терфенил-4'-ил](1-нафтил)метанон (13i). Выход 0.12 г (25%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 221–222°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3392 (ОН), 1635 (C=O), 1522, 1363 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.35 с (3H, 4''-MeO), 6.10–6.16 м (2H, Ar), 6.70–6.75 м (2H, Ar), 7.15–7.22 м (3H, 6'-H, Ar), 7.41–7.51 м (7H, Ar), 7.66–7.72 м (2H, Ar), 7.97–8.02 м (1H, Ar), 10.51 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 54.9, 113.4, 118.7, 122.9, 123.7, 125.1, 126.2, 126.3, 127.1, 127.3, 127.9, 128.1, 128.8, 129.2, 129.6, 130.5, 121.9, 133.4, 135.7, 137.0, 137.5, 140.1, 144.4, 158.9, 160.4, 202.5. Найдено, %: C 75.81; H 4.47; N 2.99. C₃₀H₂₁NO₅. Вычислено, %: C 75.78; H 4.45; N 2.95.

5'-Гидрокси-4''-метокси-2'-нитро-N-фенил-1,1':3',1''-терфенил-4'-карбоксамид (13j). Выход 0.25 г (57%) (метод А), бесцветные кристаллы, т.пл. 167–168°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3385 (ОН), 1665 (C=O), 1530, 1367 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.:

3.87 с (3H, 4''-MeO), 6.96–7.00 м (2H, Ar), 7.06–7.12 м (4H, 6'-H, Ar), 7.21–7.28 м (3H, Ar, CONH), 7.38–7.45 м (7H, Ar), 12.84 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 55.6, 113.8, 115.4, 120.1, 120.5, 125.2, 125.4, 127.8, 128.8, 129.0, 129.1, 130.9, 132.9, 135.6, 136.1, 139.0, 144.3, 161.1, 162.8, 167.1. Найдено, %: C 70.92; H 4.60; N 6.34. C₂₆H₂₀N₂O₅. Вычислено, %: C 70.90; H 4.58; N 6.36.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована большая серия замещенных нитропиридинов и их четвертичных солей на основе доступных нитрохалконов и енаминов. Перегруппировкой четвертичных солей нитропиридиния синтезированы замещенные *мета*-терфенилы. Установлено, что рециклизация четвертичных солей пиридиния с использованием в качестве основания 41%-ного водного метиламина является наиболее удобным методом синтеза метиламино-*мета*-терфенилов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00622).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куратова Анна Константиновна

Якушев Лев Викторович

Прохоров Данил Алексеевич

Глиздинская Лариса Васильевна

Сагитуллина Галина Павловна,
ORCID: 0000-0001-6630-1402

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J.-K. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2209–2223. doi 10.1021/cr050248c
2. Kikuchi H., Matsuo Y., Katou Y., Kubohara Y., Oshima Y. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 8884–8889. doi 10.1016/j.tet.2012.08.041
3. Li T., Yang Y., Cheng C., Tiwari A.K., Sodani K., Zhao Y., Abraham I., Chen Z.-S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2012**, *22*, 7268–7271. doi 10.1016/j.bmcl.2012.07.057
4. Hill H.B., *Chem. Ber.*, **1900**, *33*, 1241–1242. doi 10.1002/cber.190003301216

5. Dimroth K., Neubauer G., *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 2046–2051.
doi 10.1002/cber.19590920913
6. Dimroth K., Vogel K., Krafft W., *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 2215–2223.
doi 10.1002/cber.19681010641
7. Melzer P., Kurreck H., Kilslich W., *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 3597–3609.
doi 10.1002/cber.19821151112
8. Sepiol J., Milart P., *Tetrahedron*, **1985**, 41, 5261–5265.
doi 10.1016/S0040-4020(01)96775-4
9. Сагитуллина Г.П., Глиздинская Л.В., Ситников Г.В., Сагитуллин Р.С. *ХТС*, **2002**, 1518–1524. [Sagitullina G.P., Glizdinskaya L.B., Sitnikov G.V., Sagitullin R.S. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2002**, 38, 1336–1341.]
doi 10.1023/A:1022174325051
10. Сагитуллина Г.П., Глиздинская Л.В., Сагитуллин Р.С. *ХТС*, **2005**, 858–863. [Sagitullina G.P., Glizdinskaya L.B., Sagitullin R.S. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2005**, 41, 739–744.]
doi 10.1007/s10593-005-0214-4
11. Сагитуллина Г.П., Глиздинская Л.В., Сагитуллин Р.С. *ЖОрХ*, **2006**, 42, 1222–1226. [Sagitullina G.P., Glizdinskaya L.V., Sagitullin R.S. *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, 42, 1203–1207.]
doi 10.1134/S1070428006080173
12. Сагитуллина Г.П., Глиздинская Л.В., Сагитуллин Р.С. *ХТС*, **2005**, 633–634. [Sagitullina G.P., Glizdinskaya L.V., Sagitullin R.S. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2005**, 41, 544–545.]
doi 10.1007/s10593-005-0185-5
13. Гаркушенко А.К., Поендаев Н.В., Воронцова М.А., Сагитуллина Г.П. *ХТС*, **2011**, 573–585. [Garkushenko A.K., Poendaev N.V., Vorontsova M.A., Sagitullina G.P. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2011**, 47, 470–481.]
doi 10.1007/s10593-011-0783-3
14. Sagitullina G.P. Garkushenko A.K., Atavin E.G. Sagitullin R.S. *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 155–156.
doi 10.1016/j.mencom.2009.05.014
15. Goncharov D.S., Garkushenko A.K., Savelieva A.P., Fisyuk A.S. *Arkivoc*, **2015**, 176–189.
doi 10.3998/ark.5550190.p009.126
16. Valduga C.J., Squizani A., Braibante H.S., Braibante M.E.F. *Synthesis*, **1998**, 1019–1022.
doi 10.1055/s-1998-2107
17. Singh B., Leshner G.Y. *J. Heterocycl. Chem.*, **1990**, 27, 2085–2091.
doi 10.1002/jhet.5570270743
18. Сагитуллина Г.П., Гаркушенко А.К., Глиздинская Л.В., Поендаев Н.В., Еремеева Д.Е., Сагитуллин Р.С. *ХТС*, 699–705. [Sagitullina G.P., Garkushenko A.K., Glizdinskaya L.V., Poendaev N.V., Eremeeva D.E., Sagitullin R.S. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2010**, 46, 553–558.]
doi 10.1007/s10593-010-0545-7

Synthesis of Substituted *Meta*-Terphenyls

A. K. Kuratova, L. V. Yakushev, D. A. Prohorov, L. V. Glizdinskaya, and G. P. Sagitullina*

Dostoevsky Omsk State University, ul. Mira, 55-A, Omsk, 644077 Russia

**e-mail: sagitullina@chemomsu.ru*

Received August 25, 2023; revised September 13, 2023; accepted September 15, 2023

New 5'-methylamino-2'-nitro-*m*-terphenyls were obtained by rearrangement of quaternary nitropyridinium salts under the action of aqueous alcoholic alkali and aqueous methylamine. 4-Aryl-2-methyl-5-nitro-6-phenyl-1,4-dihydropyridines of Hantzsch obtained by cyclocondensation of nitrochalcones with various enamines were used as starting compounds. By oxidation of 1,4-dihydropyridines with sodium nitrite in acetic acid, 4-aryl-2-methyl-5-nitro-6-phenylpyridines were synthesized. Dimethyl sulfate and fluorosulfonic acid methyl ester were used for alkylation nitropyridines.

Keywords: Kost-Sagitullin rearrangement, nitrochalcones, enamines, 5-nitropyridines, 5-nitropyridinium quaternary salts, meta-terphenyls