

Г. А. Голубева, Л. А. Свиридова, Е. А. Макева,  
Д. С. Комаров, Б. И. Горин

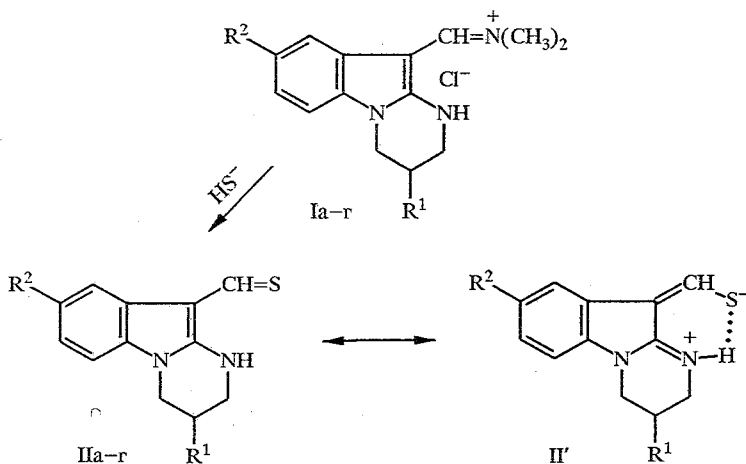
РЕАКЦИИ СОЛЕЙ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДО-  
[1,2-*a*]ИНДОЛ-10-МЕТИЛЕНИМИНИЯ С НЕКОТОРЫМИ  
НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Взаимодействие иминиевых солей 1,2,3,4-тетрагидропиримидо [1,2-*a*]индол-10-альдегидов с гидросульфидом натрия, аминами или нитроалканами приводит к образованию соответствующих тиоальдегидов, азометинов и нитровинильных производных, существующих, преимущественно, в форме енамидинов.

Ранее мы показали, что образующиеся в процессе взаимодействия ациларилпиразолидинов с комплексом Вильсмайера—Хаака тетрагидропиримидоиндолы I, имеющие в положении 10 метилениминиевую группировку, легко реагируют с рядом нуклеофильных агентов [1—3]. Учитывая важную роль конденсированных производных индола, имеющих гетероатомные заместители, мы распространили эту реакцию на новые объекты.

В кратком сообщении [2] мы рассматривали синтез тиоальдегидов II, б ряда пиримидоиндолов, образующихся при действии гидросульфида натрия в воде или хлороформе\* на иминиевые соли I. В данной работе мы расширили ряд исходных солей I (см. таблицу).

Поскольку иминиевые соли I обладают заметной чувствительностью к силе нуклеофила, процесс тиолиза в воде идет достаточно быстро; при этом обнаруживаются лишь следы продуктов гидролиза — для образования формилпроизводного нужно время или нагревание [5]. По этой причине для препаративного проведения тиолиза предпочтительным является использование хлороформа в качестве растворителя.

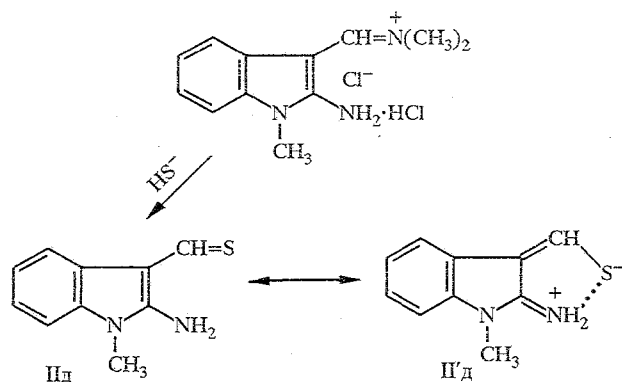


I, II a R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; б R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H; в R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Br; г R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

\*Проведение тиолиза иминиевой соли Ia в ДМСО приводит к образованию кристаллосольвата тиоальдегида IIa с ДМСО, состава 3 : 1 (выход, 40%). Аналогичный сольват был выделен при синтезе индол-3-тиоальдегида [4].

Полученные соединения IIa—г (см. таблицу) имеют сигнал тиоальдегидного протона при  $\sim 10$  м.д. в спектрах ПМР и размытую полосу поглощения солеобразной группы NH ( $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ) в ИК спектрах. Измерением ИК спектров в растворе хлороформа с разбавлением доказано существование внутримолекулярной водородной связи. Масс-спектры этих соединений, содержащие фрагментарные пики с  $m/z$   $[M-\text{CHS}]^+$  и  $[M-\text{S}]^+$ , подтверждают наличие в них тиоальдегидной группы. Относительная устойчивость полученных производных позволяет, по аналогии с известными примерами тиоальдегидов гетероциклического ряда [6], предположить существование синтезированных веществ преимущественно в мезоионной форме II'. Действительно, УФ спектры этих соединений ( $\lambda_{\text{max}} 290, 400\text{ нм}$ ) близки к спектру соответствующего 10-оксоаналога, имеющего структуру *цис*- $\alpha$ -иминокетона [7].

Аналогичный результат был получен при проведении тиолиза иминиевой соли 3-формил-1-метил-2-аминоиндола, синтезированной формилированием соответствующего индола по Вильсмайеру—Хааку [5]. Тиоальдегид IIд обладает несколько меньшей стабильностью по сравнению с соединениями IIa—г.



Ранее мы отмечали [1], что взаимодействие иминиевой соли Iб с *n*-толуидином и *n*-нитроанилином приводит к соответствующим основаниям Шиффа III. Мы показали, что основания Шиффа могут быть получены и с другими ароматическими аминами — анилином, *n*-анизидином, *n*-броманилином — соединения IIIa,в,г соответственно. Изменение условий выделения продуктов реакции (без хроматографирования на колонке) позволило нам в двух случаях — с *n*-анизидином и *n*-броманилином — идентифицировать промежуточные продукты этого превращения — гидрохлориды соответствующих аминалей IVв,г. В спектрах ПМР этих соединений одновременно наблюдаются сигналы протонов диметиламиногруппы и анилина, а также сигнал аминального протона при  $\sim 8,20$  м. д.; в ИК спектрах — полосы поглощения аминогруппы солеобразного характера ( $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ). При хроматографировании соединений IVв,г на колонке с окисью алюминия образуются имины IIIв,г.

Конденсация иминиевой соли Ia с аминами гетероциклического ряда — 3-аминохинолином и 2-аминотиазолом — протекает аналогично и приводит к метилениминам IIIе,ж; аминали IV в этих случаях выделены не были.

Реакция была распространена на жирные и жирноароматические амины. Так, при взаимодействии соли Ia с бензиламином, как и в предыдущих случаях, был выделен гидрохлорид аминаля IVз, превращающийся в соответствующий имин Va при хроматографировании на окиси алюминия.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	T <sub>пл</sub> , °C	Метод синтеза	M <sup>+</sup>	УФ спектр		Спектр ПМР, δ, м. д., в CDCl <sub>3</sub>	Выход, %
					λ <sub>max</sub> , нм	lgε		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
IIa	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	138...141	A	216	218, 288, 400	4,42, 4,33, 4,32	2,23 (2H, м, 3-H); 3,45...3,80 (4H, м, 2-H, 4-H); 7,10 (3H, м, Ar); 7,45 (1H, м, 9-H); 10,25 (1H, с, CHS); 10,80 (1H, с, NH)	57
IIб	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	162...164	A, Б	230	218, 288, 400	4,40, 4,31, 4,30	1,12 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> ); 2,20 (1H, м, 3-H); 2,85...4,05 (4H, м, 2-H, 4-H); 6,90 (3H, м, Ar); 7,30 (1H, м, 9-H); 10,05 (1H, с, CHS); 10,60 (1H, с, NH)	63 (A), 65 (B)
IIв	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> S	200...202	A	308*	226, 296, 400	4,26, 4,21, 4,20	1,21 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> ); 2,35 (1H, м, 3-H); 2,80...4,0 (4H, м, 2-H, 4-H); 7,05 (2H, м, Ar); 7,61 (1H, м, 9-H); 10,25 (1H, с, CHS); 10,70 (1H, с, NH)	42
IIг	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	145...146	A	230	220, 290, 400	4,41, 4,32, 4,30	2,20...2,55 (2H, м, 3-H); 2,35 (3H, с, 8-CH <sub>3</sub> ); 3,25...4,00 (4H, м, 2-H, 4-H); 6,85 (3H, м, Ar); 10,20 (1H, с, CHS); 10,80 (1H, с, NH)	25* <sup>2</sup>
IIд	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S	170...171	A	190	234, 286, 400	4,42, 4,28, 4,39	3,45 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 7,32 (4H, м, Ar); 9,15 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 10,11 (1H, с, CHS)	40* <sup>3</sup>
IIIa	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	184...186	A', Б'	—	243, 282, 376	3,97, 3,86, 4,02	2,15 (2H, м, 3-H); 3,55...4,20 (4H, м, 2-H, 4-H); 7,00...7,60 (10H, м, Ar+NH); 8,80 (1H, с, CHN)	22
IIIб	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	174	Б'	—	282, 374	4,18 4,29	1,12 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> , J = 7 Гц); 2,35 (1H, м, 3-H); 2,32 (3H, с, p-CH <sub>3</sub> ); 2,80...4,30 (4H, м, 2-H, 4-H); 6,90...7,70 (8H, м, Ar); 8,06 (1H, с, NH); 8,76 (1H, с, CHN)	83
IIIв	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	129...131	A'	—	285, 372	3,89, 4,45	2,11 (2H, м, 3-H); 3,40...4,05 (4H, м, 2-H, 4-H); 3,90 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 6,90...7,75 (8H, м, Ar); 8,65 (1H, с, CHN)	37
IIIг	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>3</sub>	147...148	A', Б'	355*	270, 325, 380	4,25, 3,92, 4,40	2,18 (2H, м, 3-H); 3,46 (2H, м, 4-H); 3,90 (2H, м, 2-H); 6,94...7,44 (9H, м, Ar+NH); 8,60 (1H, с, CHN)	41
IIIд	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	209...210	Б'	—	239, 300, 474	4,43, 4,14, 4,50	1,13 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> , J = 7 Гц); 2,35 (1H, м, 3-H); 3,00...4,30 (4H, м, 2-H, 4-H); 7,10 (4H, м, Ar); 7,80 (1H, с, NH); 7,42; 8,20 (4H, AB-система, p-NO <sub>2</sub> Ph, J = 9 Гц); 8,96 (1H, с, CHN)	75
IIIе	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	247...248	Б'	—	241, 282, 407	4,41, 4,22, 4,43	2,32 (2H, м, 3-H); 3,45...3,80 (2H, м, 4-H); 3,95...4,20 (2H, м, 2-H); 7,00...8,16 (9H, м, Ar); 8,85 (1H, с, 2-H Qu); 8,95 (1H, с, CHN)	24
IIIж	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> S	150...151	Б'	—	239, 284, 414	4,32, 4,15, 4,53	2,25 (2H, м, 3-H); 3,45 (2H, м, 4-H); 4,05 (2H, м, 2-H); 6,85...7,70 (5H, м, Ar); 7,90 (1H, д, 4-H Tz); 8,95 (1H, с, CHN)	28

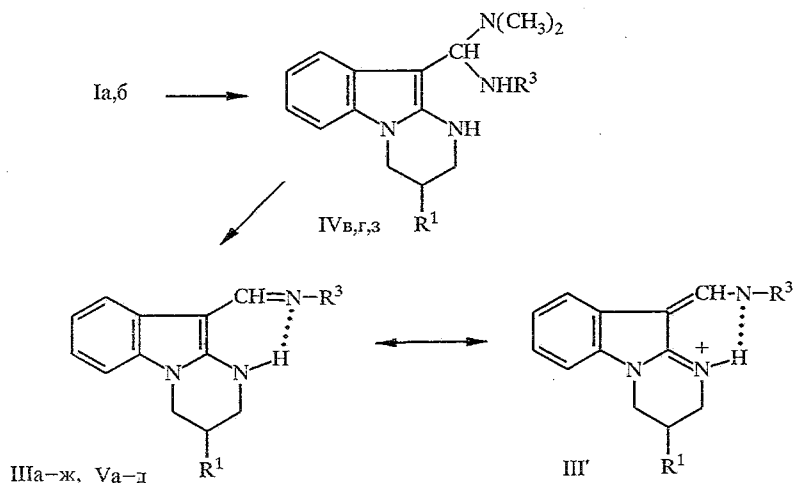
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Va	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	128...129	A', B'	289	247, 325, 375, 392	4,52, 4,32, 2,76, 2,56	2,20 (2H, м, 3-H); 3,40...4,20 (4H, м, 2-H, 4-H); 4,80 (2H, с, CH <sub>2</sub> Ph); 6,65 (1H, уш. с, NH); 7,10...7,90 (8H, м, Ar); 8,80 (1H, с, CHN)	85
Vб	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	123...124	B'	303	250, 376, 460	4,35, 4,20, 2,30	1,20 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> ); 2,90...4,00 (5H, м, 2-H, 3-H, 4-H); 4,60 (2H, с, CH <sub>2</sub> Ph); 6,65...7,90 (10H, м, Ar+NH); 8,50 (1H, с, CHN)	80
Vв	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	172...173	B'	—	245, 287, 317, 377	4,31, 4,21, 4,19, 3,50	1,32 (9H, с, <i>t</i> -Bu); 2,06 (2H, м, 3-H); 3,55 (2H, м, 4-H); 3,85 (2H, м, 2-H); 6,82...7,32 (4H, м, Ar); 7,89 (1H, уш. с, NH); 8,08 (1H, с, CHN)	94
Vг	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	161...163	B'	269	244, 288, 317, 377	4,27, 4,22, 4,20, 3,55	1,19 (12H, с+д, <i>t</i> -Bu + 3-CH <sub>3</sub> ); 2,30 (1H, м, 3-H); 2,95...4,05 (4H, м, 2-H, 4-H); 6,00 (1H, уш. с, NH); 6,55...7,90 (4H, м, Ar); 8,12 (1H, с, CHN)	86
Vд	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	120...122	B'	227	262, 327, 460	4,24, 4,15, 2,50	1,12 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> ); 2,95...4,05 (5H, м, 2-H, 3-H, 4-H); 3,32 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 6,90...7,50 (5H, м, Ar+NH); 8,35 (1H, с, CHN)	62
VIa* <sup>4</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	240 (разл.)	—	243	—	—	2,16 (2H, м, 3-H); 3,32 (2H, м, 4-H); 3,79 (2H, м, 2-H); 6,95...7,50 (4H, м, Ar); 7,47; 8,41 (2H, 2д, CH=CH, <i>J</i> = 12,5 Гц); 8,72 (1H, с, NH)	55
VIб	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	237...240 (разл.)	—	257	476	4,32	1,12 (3H, д, 3-CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 7 Гц); 2,32 (1H, м, 3-H); 3,04... 4,25 (4H, м, 2-H, 4-H); 7,10...7,63 (4H, м, Ar); 7,56; 8,48 (2H, 2д, CH=CH, <i>J</i> = 12,5 Гц); 8,82 (1H, с, NH)	62
VIв	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	219	—	—	505	4,56	2,17 (2H, м, 3-H); 2,41 (3H, с, CH <sub>3</sub> C=C); 3,42 (2H, м, 4-H); 4,05 (2H, м, 2-H); 6,95...7,40 (4H, м, Ar); 8,15 (1H, с, NH); 8,39 (1H, с, CH=C)	54
VIг	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	236	—	271	277, 305, 490	3,96, 4,04, 4,08	1,20 (3H, т, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 2,18 (2H, м, 3-H); 3,55 (2H, м, 4-H); 4,05 (4H, м, 2-H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 6,85...7,55 (5H, м, Ar+CH=C); 8,15 (1H, уш. с, NH)	33

<sup>1</sup> Приведен M<sup>+</sup> для изотопа <sup>81</sup>Br.

<sup>2</sup> Дан выход соединения в расчете на исходный гидразид.

<sup>3</sup> Дан выход соединения в расчете на гидрохлорид 1-метил-2-амининдола.

<sup>4</sup> Спектры ПМР соединений VI сняты в ДМФА-D<sub>7</sub>.

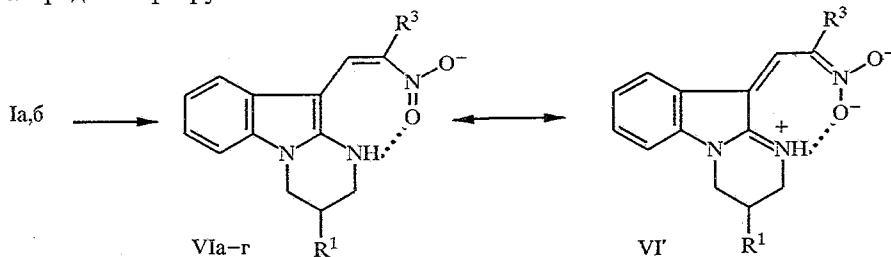


III a  $R^1 = H, R^3 = Ph$ ; б  $R^1 = CH_3, R^3 = C_6H_4CH_3-p$ ; в  $R^1 = H, R^3 = C_6H_4OCH_3-p$ ; г  $R^1 = H, R^3 = -C_6H_4Br-p$ ; д  $R^1 = CH_3, R^3 = C_6H_4NO_2-p$ ; е  $R^1 = H, R^3 = 3$ -хинолил; ж  $R^1 = H, R^3 = 2$ -тиазолил;  
 IV в  $R^1 = H, R^3 = C_6H_4OCH_3-p$ ; г  $R^1 = H, R^3 = C_6H_4Br-p$ ; з  $R^1 = H, R^3 = CH_2Ph$ ; Va  $R^1 = H, R^3 = CH_2Ph$ ; б  $R^1 = CH_3, R^3 = CH_2Ph$ ; в  $R^1 = H, R^3 = t-Bu$ ; г  $R^1 = CH_3, R^3 = t-Bu$ ; д  $R^1 = R^3 = CH_3$

Из реакции иминиевых солей с такими легкокипящими алифатическими аминами, как *трет*-бутиламин и метиламин, были выделены соответствующие имины Vв—д (см. таблицу); аминали IV в этих случаях выделить не удалось.

На основании того, что УФ спектры производных алифатических аминов Va—д близки к спектрам 3-формил-2-аминоиндолов ( $\lambda_{max}$  259, 324 нм) [5], можно предполагать преимущественное существование их в индольной форме. Азметины ароматического ряда IIIa—д имеют другой характер УФ спектров, которые близки к спектрам тиоальдегидов II, т. е., по-видимому, находятся в форме енамидинов. По данным ИК спектроскопии, структура этих соединений также стабилизирована внутримолекулярной водородной связью. Отсутствие влияния заместителя в *пара*-положении фенильного ядра анилинового фрагмента иминов IIIa—д на прочность этой водородной связи можно объяснить сопряжением в возникающей при этом квазиароматической структуре. Для всех азметинов IIIa—д смещение полосы поглощения группы NH при образовании водородной связи составляет  $\sim 50$   $cm^{-1}$ .

При взаимодействии иминиевых солей I с нитроалканами в присутствии этилата натрия были получены с хорошими выходами нитровинильные производные VIa—г (см. таблицу), которые представляют собой интенсивно окрашенные соединения ( $\lambda_{max}$  475...490 нм). В их ИК спектрах помимо ожидаемых полос поглощения нитрогруппы и связи C=N в разбавленных растворах соединений IVa,б присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям свободной и связанной групп OH ( $3600, 3400...3200$   $cm^{-1}$ ), что позволяет предположить осуществление прототропного перехода к атому кислорода нитрогруппы.



VI a  $R^1 = R^3 = H$ ; б  $R^1 = CH_3, R^3 = H$ ; в  $R^1 = H, R^3 = CH_3$ ; г  $R^1 = H, R^3 = Et$

В спектре соединения VIg, имеющего алкильный заместитель при винильной группе, такой переход отсутствует, по-видимому, по пространственным причинам.

Таким образом, возможность образования енамидиновой системы связей и ее относительная стабильность являются характерным свойством производных 2-аминоиндола, имеющих в положении 3 заместители с сопряженными кратными связями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры соединений сняты на приборе Cary-40 в спирте, ИК спектры — на приборе UR-20 или Spereord IR-75 в вазелиновом масле или растворах хлороформа. Спектры ПМР измерены на приборе Tesla BS-476A (60 МГц), масс-спектры — на приборе Varian MAT-111 (70 эВ) с введением образца в ионный источник. Препаративную хроматографию проводили на колонках с силикагелем (40/100) или нейтральной окисью алюминия (100/250). Константы и выходы полученных соединений приведены в таблице.

Данные элементного анализа на С, Н, N и/или масс-спектрометрии ( $M^+$ ) соответствуют вычисленным значениям.

**3-Метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индол-10-метиленидиметилиминийхлорид (Iб)** синтезирован по методике [5]. Остальные иминиевые соли I получены аналогично.

**1,2,3,4-Тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индол-10-метиленидиметилиминийхлорид (Iа,  $C_{14}H_{19}ClN_3$ )**. Выход 63%,  $T_{пл}$  254 °С. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 2,33 (2H, м, 3-H); 2,40...3,50 (4H, м, 2-H, 4-H); 3,51 (6H, с, NMe<sub>2</sub>); 7,40 (4H, м, Ar); 8,70 (1H, с, CHN<sup>+</sup>); 9,85 м. д. (1H, с, NH).

**3-Метил-8-бром-1,2,3,4-тетрагидропиримидо [1,2-*a*]индол-10-метиленидиметилиминийхлорид (Iв,  $C_{15}H_{21}BrClN_3$ )**. Выход 66%.  $T_{пл}$  220 °С (разл.). Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 1,05 (3H, д, 3-CH<sub>3</sub>); 3,80 (4H, м, 2-H, 4-H); 4,15 (1H, м, 3-H); 7,40 (2H, м, Ar); 7,75 (1H, с, 9-H); 8,80 (1H, с, CHN<sup>+</sup>); 9,90 м. д. (1H, с, NH).

**1,2,3,4-Тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индол-10-тиоальдегиды IIа—д.** А. Перемешивают 3,5 ммоль иминиевой соли I с 3,5 ммоль безводного гидросульфида натрия в 5 мл абсолютного хлороформа 2...3 ч при комнатной температуре. Смесь промывают водой трижды, хлороформ упаривают, остаток перекристаллизовывают из смеси бензола с гексаном.

Б. К раствору 3,5 ммоль иминиевой соли I в 5 мл дистиллированной воды прибавляют 3,5 ммоль гидросульфида натрия, перемешивают 5 мин, добавляют 5 мл хлороформа. Хлороформный слой отделяют, растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают.

**Гидрохлорид 10-диметиламино-*n*-анизидинометилен-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индола (IVв,  $C_{21}H_{26}N_4O \cdot HCl$ )**. Кипятят раствор 0,66 г (2,5 ммоль) иминиевой соли Iа и 0,4 г (3,25 ммоль) *n*-анизидина в 10 мл сухого пиридина 2 ч. Пиридин отгоняют в вакууме, остаток промывают водой, эфиром, сушат, перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,73 г (75%) соединения IVв.  $T_{разл}$  230 °С. Спектр ПМР (CD<sub>3</sub>OD): 2,16 (2H, м, 3-H); 3,45...4,20 (4H, м, 2-H, 4-H); 4,00 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4,35 (6H, с, NMe<sub>2</sub>); 7,00...7,70 (8H, м, Ar); 8,50 (1H, с, 10-CH); 9,00 м. д. (1H, уш. с, NH).

**Гидрохлорид 10-диметиламино-*n*-броманилинометилен-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индола (IVг,  $C_{20}H_{23}BrN_4 \cdot HCl$ )**. Кипятят раствор 0,66 г (2,5 ммоль) иминиевой соли Iа и 0,56 г (3,25 ммоль) *n*-броманилина в 10 мл сухого пиридина 1 ч. Пиридин отгоняют в вакууме, остаток промывают водой, перекристаллизовывают из метанола. Получают 1 г (92%) соединения IVг.  $T_{разл}$  220 °С. Спектр ПМР (CD<sub>3</sub>OD): 2,12 (2H, м, 3-H); 3,40...4,10 (4H, м, 2-H, 4-H); 4,40 (6H, с, NMe<sub>2</sub>); 7,00...7,80 (8H, м, Ar); 8,40 (1H, с, 10-H); 9,10 м. д. (1H, уш. с, NH).

**Гидрохлорид 10-диметиламинобензиламинометилен-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индола (IVз,  $C_{21}H_{26}N_4 \cdot HCl$ )**. Кипятят раствор 0,66 г (2,5 ммоль) иминиевой соли Iа и 0,35 г (3,25 ммоль) бензиламина в 6 мл сухого триэтиламина 2 ч. Триэтиламин отгоняют в вакууме, остаток промывают водой, перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,85 г (88%) соединения IVз.  $T_{разл}$  250 °С. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 2,21 (2H, м, 3-H); 3,20...4,05 (4H, м, 2-H, 4-H); 4,20 (6H, с, NMe<sub>2</sub>); 4,90 (2H, с, CH<sub>2</sub>Ph); 7,01...7,90 (9H, м, Ar); 8,10 (1H, с, 10-CH); 9,20 м. д. (1H, уш. с, NH).

**1,2,3,4-Тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индол-10-метиленимины (III, Va,б).** А. Раствор амина IV в хлороформе хроматографируют на колонке с окисью алюминия. Растворитель отгоняют в вакууме.

Б. Смесь 1 ммоль иминовой соли I и 1,3 ммоль замещенного анилина кипятят 2 ч в 5 мл сухого пиридина (для соединений Ше, ж — изопропилового спирта). Растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают водой, сушат, хроматографируют на колонке с оксидом алюминия в хлороформе. Растворитель отгоняют в вакууме.

1,2,3,4-Тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индол-10-метиленимины Vв—д. Синтезированы по методу Б с использованием 2...3-кратного избытка *трет*-бутиламина для соединений Vв, г или 15-кратного избытка метиламина для соединения Vд.

10-(2-Нитровинил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]индолы VIа—г. К раствору 2,5 ммоль иминовой соли I в 10 мл сухого пиридина добавляют 4 ммоль нитрометана и 2 мл 2 н. раствора этилата натрия в спирте. Перемешивают 2 ч при комнатной температуре, пиридин отгоняют в вакууме, остаток отфильтровывают, промывают водой. После перекристаллизации из ДМФА промывают водой, высушивают.

*Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансирование исследований в области химии гетероциклических соединений (код проекта 93-03-4593).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горин Б. И., Голубева Г. А., Бесидский Е. С., Свиридова Л. А., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 630.
2. Свиридова Л. А., Голубева Г. А., Антонов Д. М., Макеева Е. А. // ХГС. — 1990. — № 9. — С. 1285.
3. Макеева Е. А., Свиридова Л. А., Голубева Г. А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. — 1992. — Т. 33. — С. 164.
4. Доленко Е. В., Усов В. А., Тимохина Л. В., Усова Т. Л., Протасова Л. Е., Воронков М. Г. // ХГС. — 1987. — № 12. — С. 1694.
5. Горин Б. И., Голубева Г. А., Свиридова Л. А., Довгилевич А. В., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1983. — № 3. — С. 397.
6. McKie R. K., McKenzie S., Reid D. H., Webster R. G. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1973. — N 3. — P. 657.
7. Портнов Ю. Н., Голубева Г. А., Кост А. Н., Волков В. С. // ХГС. — 1973. — № 5. — С. 647.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 08.02.95