

К 2,35 г (9,04 ммоль) трифенилкарбинола и 0,07 г (0,51 ммоль хлористого цинка в 1 мл диоксана при нагревании и перемешивани прибавляют 1,00 г (8,55 ммоль) индола. Смесь доводят до кипения выделяющуюся при реакции воду отгоняют в виде азеотропа с диоксаном Температура массы повышается. При достижении 130...132 °С нагревани прекращают. Реакционную массу растворяют в бензоле, бензольный раство фильтруют через окись алюминия. Фильтрат упаривают, осадок отделяют промывают бензолом. Получают 3,00 г 3-тритилиндола ($C_{27}H_{21}N$) (98%) M^+ 359, $T_{пл}$ 210...212 °С. По данным [1] $T_{пл}$ 211...212 °С. Вещество окрашен в слабо-розовый цвет. Совершенно бесцветное вещество можно получит дополнительной кристаллизацией из бензола.

Данные элементного анализа на С, Н, N соответствуют вычисленны Вещество идентично (ИК, ТСХ) с образцом 3-тритилиндола, полученного п способу [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Funakubo E., Hirotani T.* // Ber. — 1936. — Bd 69. — S. 2123.
2. *Буцкус П. Ф., Рагуотене Н. В.* // ХГС. — 1970. — № 8. — С. 1056.

Д. Ф. Скурыдина, В. Н. Толкач

Онкологический научный центр РАМН, Москва 115478

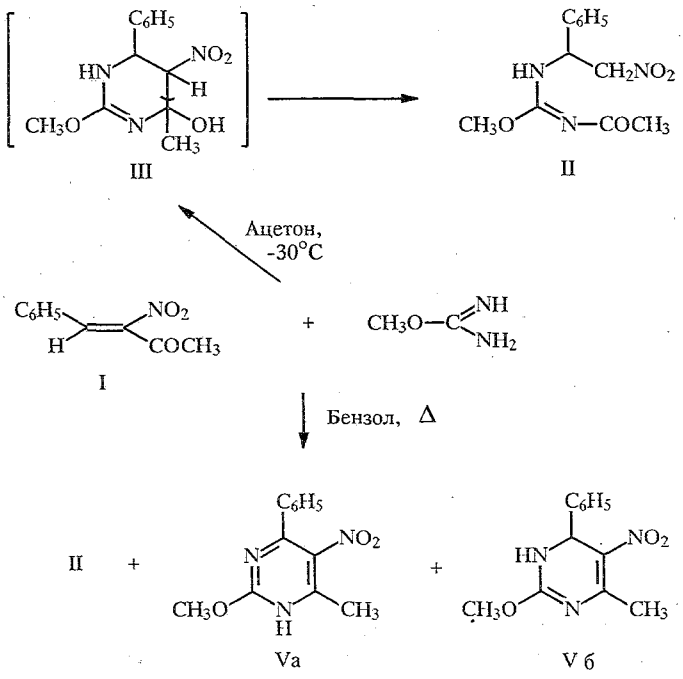
Поступило в редакцию 09.09.

ХГС. — 1993. — № 9. — 1289.

СИНТЕЗ 6-МЕТИЛ-2-МЕТОКСИ-5-НИТРО-4-ФЕНИЛ-1,4-ДИГИДРОПИРИМИДИНА

Подробно исследованы 5-алкоксикарбонил-4-арил-1,4(3,4)-дигидроп римидины, которые являются синтонами для получения антагонистов вхс кальция [1—3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о 4-арил-1,4-д гидропиримидинах, содержащих в *орто*-положении к геминальному уз нитрогруппу.

Нами при взаимодействии 1-бензилиден-1-нитропропанона-2 (I) О-метилизомочевиной в ацетоне при температуре −30 °С (метод А) качестве единственного продукта из реакционной смеси выделе изомочевина (II). Реакция, очевидно, проходит через образова соответствующего неустойчивого замещенного 3,4,5,6-тетрагидропирими



на (III), который в результате раскрытия пиримидинового цикла по связи $C_{(5)}$—$C_{(6)}$ превращается в изомочевину II. Попытки провести циклизацию соединения II не увенчались успехом. В частности, при его нагревании в бензоле в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты в течение 9 ч образуется мочевина (IV). При кипячении смеси кетона I и О-метилизомочевины в бензоле 4 ч с насадкой Дина—Старка (метод Б) наряду с ациклическим продуктом I получена смесь замещенных 1,4- и 3,4-дигидропиримидинов (Va и Vб соответственно), что подтверждается наличием двойного набора сигналов в спектре ПМР. Дигидропиримидины V при действии 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона в бензоле при комнатной температуре дегидрируются в соответствующий замещенный пиримидин (VI).

N-Ацетил-N′-[(1-фенил-2-нитро)этил]-О-метилизомочевина (II, $C_{12}H_{15}N_3O_4$). $T_{пл}$ 77...79 °С (из гексана). Спектр ПМР (в $CDCl_3$): 2,15 (3Н, с, CH_3); 3,84 (3Н, с, OCH_3); 4,68 (2Н, м, CH_2); 5,61 (1Н, м, CH); 7,24...7,41 (5Н, м, C_6H_5); 10,62 м.д. (1Н, д, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (в ДМСО-D_6): 27,80 (CH_3); 52,87 (OCH_3); 54,59 (CH); 78,76 (CH_2); 126,00...135,93 (C_6H_5); 161,24 (C=N); 185,35 м. д. (CO). Выход 67,5% (метод А), 84,7% (метод Б).

N-Ацетил-N′-[(1-фенил-2-нитро)этил]мочевина (IV, $C_{11}H_{13}N_3O_4$). $T_{пл}$ 129...131 °С (из этанола). Спектр ПМР (в $CDCl_3$): 2,17 (3Н, с, CH_3); 4,81 (2Н, м, CH_2); 5,72 (1Н, м, CH); 7,38 (5Н, м, C_6H_5); 9,40 (1Н, д, NH); 9,90 м. д. (1Н, с, NH). Выход 84,5%.

1,4- и 3,4-Дигидро-6-метил-2-метокси-5-нитро-4-фенилпиримидины (V, $C_{12}H_{13}N_3O_3$). $T_{пл}$ 151...153 °С (из этанола). Спектр ПМР (в $CDCl_3$): Va — 2,50 (3Н, с, CH_3); 3,72 (3Н, с, OCH_3); 5,90 (1Н, с, CH); 6,36 (1Н, уш.с, NH); Vб — 2,59 (3Н, с, CH_3); 3,93 (3Н, с, OCH_3); 5,78 (1Н, уш.с, NH); 5,83 (1Н, д, J = 3,2 Гц, CH); общие сигналы — 7,27...7,62 м. д. (м, C_6H_5). Выход 11,1%.

6-Метил-2-метокси-5-нитро-4-фенилпиримидины (VI, $C_{12}H_{11}N_3O_3$). $T_{пл}$ 93...95 °С (из гексана). Спектр ПМР (в $CDCl_3$): 2,58 (3Н, с, CH_3); 4,12 (3Н, с, OCH_3); 7,47...7,67 м. д. (5Н, м, C_6H_5). Выход 77%.

Данные элементного анализа соединений III—VI соответствуют расчетным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cho H., Shima K., Hayashimatsu M., Ohnaka Y., Mizuno A., Takeuchi Y.* // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50, N 22. — P. 4227.
2. *Cho H., Iwashita T., Ueda M., Mizuno A., Mizukawa K., Hamaguchi M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110, N 14. — P. 4832.
3. *Atwal K. S., Rovnyak G. C., Schwartz J., Moreland A., Hedberg A., Gougoutas J. Z., Malley M. F., Floid D. M.* // J. Med. Chem. — 1990. — Vol. 33, N 5. — P. 1510.

Г. Я. Ременников, И. В. Болдырев, С. А. Кравченко, В. В. Пироженко

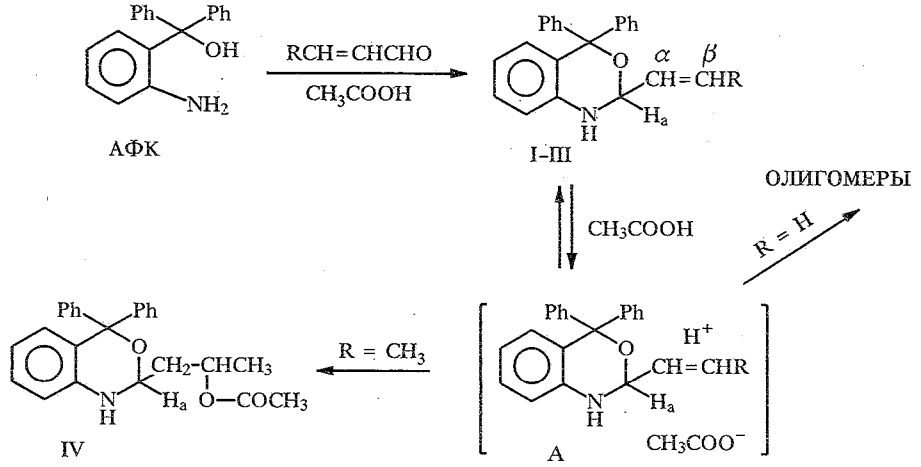
Институт биоорганической химии и нефтехимии АН Украины, Киев 253660

Поступило в редакцию 07.07.93

ХГС. — 1993. — № 9. — 1290.

РЕАКЦИЯ *о*-АМИНОФЕНИЛДИФЕНИЛКАРБИНОЛА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Известно, что конденсация *о*-аминофенилдифенилкарбинола (АФК) с карбонильными соединениями в уксусной кислоте, при охлаждении до 5 °С, приводит к замещенным 1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазинам [1, 2]. Нами установлено, что в условиях методики [1] реакция АФК с акролеином сопровождается катионной полимеризацией 2-винил-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазина (I) с образованием олигомеров, а с кротоновым и коричным альдегидами — получением соответствующих дигидробензоксазинов (II и III). При повышении температуры реакционной смеси от 5 до 20 °С в течение часа происходит присоединение уксусной кислоты к соединению II с образованием продукта IV.



I R = H, II R = CH_3, III R = C_6H_5

Разница в поведении дигидробензоксазинов I—III в среде уксусной кислоты определяется природой заместителя R и реакционной способностью карбкатиона А.