

Исследования в области хиназолинов

6*. Синтез и алкилирование 2-замещенных 4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолинов

Елена В. Громачевская^{1*}, Елена А. Кайгородова², Леонид Д. Конюшкин³

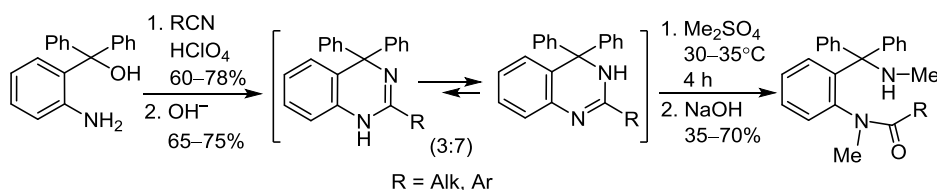
¹ Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия; e-mail: voi2006@rambler.ru

² Кубанский государственный аграрный университет,
ул. Калинина, 13, Краснодар 350044, Россия; e-mail: e_kaigorodova@mail.ru

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119992, Россия; e-mail: leonidk@chemical-block.com

Поступило 6.12.2016

Принято 28.03.2017



Новые 2-арил-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолины получены взаимодействием (2-аминофенил)(дифенил)карбинола с нитрилами. Метилирование 3,4-дигидрохиназолинов избытком диметилсульфата осуществляется по двум атомам азота, последующий щелочной гидролиз сопровождается раскрытием гетероцикла по связи C(2)–N(3) с образованием соответствующих амидов. Методом рентгеноструктурного анализа исследована и доказана молекулярная структура *N*-метил-*N*-{2-[(метиламино)-(дифенил)метил]фенил}бензамида.

Ключевые слова: диметилсульфат, 4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолины, антидоты, масс-спектрометрическая фрагментация, метилирование, молекулярная структура, таутомерные формы.

В предыдущей нашей работе² отмечалось, что основными методами синтеза замещенных 3,4-дигидрохиназолинов являются гетероциклизация *орто*-аминобензиламинов, восстановительная циклизация производных *N*-ацил-*орто*-нитробензиламина, восстановление хиназолинового цикла и аминирование соответствующих бензоксазинов. К перечисленным способам получения замещенных 3,4-дигидрохиназолинов можно добавить внутримолекулярную циклизацию амидинов, содержащих арильные заместители, в полифосфорной кислоте,³ синтезы 4-замещенных 3,4-дигидрохиназолинов селективным присоединением нуклеофильных реагентов по связи N(3)–C(4) хиназолинового цикла,⁴ в том числе HCN,⁵ Mg- и Li-органических соединений.^{6,7}

В более поздних публикациях предложены новые оригинальные синтезы целевых соединений. В работе⁸ описан метод стереорегулярного синтеза 2,3-дизамещенных 4-(гидроксиметил)-3,4-дигидрохиназолинов взаимо-

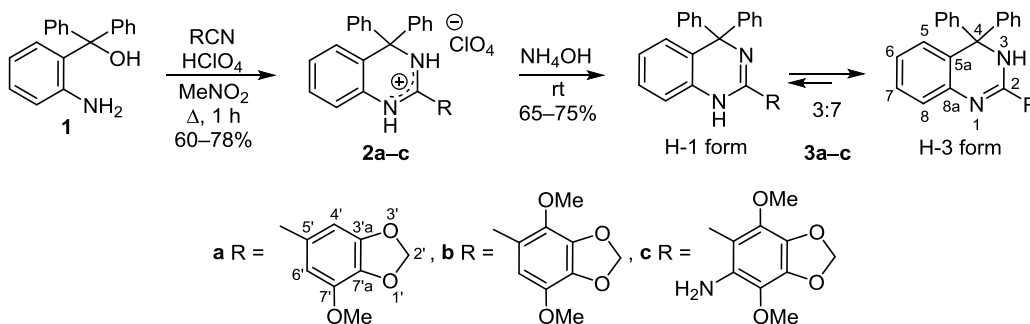
действием *N*-(2-оксиранилфенил)карбодимидов с O-, S-, C- или N-нуклеофилами с последующей циклизацией с раскрытием эпоксицикла. Авторы работ^{9,10} сообщают о синтезах хиназолинов и 3,4-дигидрохиназолинов аза-реакцией Виттига. Известны способы получения производных хиназолинов, например 2-амино-3,4-дигидрохиназолинов,¹¹ а также 1,2-дигидрохиназолинов по реакции 2-(аминоарил)алканон-*орто*-фенилоксимов с карбонильными соединениями под действием микроволнового облучения.^{12,13}

Цель настоящей работы – синтез новых 2-арил-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолинов и исследование реакции *N*-метилирования последних.

Используя ранее разработанный нами метод направленного синтеза замещенных дигидрохиназолинов^{1,2,14,15} взаимодействием (2-аминофенил)(дифенил)карбинола (1) с нитрилами и 70% HClO₄ (в эквимольных соотношениях) и последующей обработкой соответствующих перхлоратов 3,4-дигидрохиназолиния 2а-с конц. NH₄OH, получены новые 2-арил-4,4-дифенил-

* Сообщение 5 см.¹

Схема 1



3,4-дигидрохиназолины **3a–c** (схема 1). Ввиду исключительно низкой растворимости перхлоратов **2a–c** в CDCl_3 , $\text{DMCO-}d_6$, $(\text{CD}_3)_2\text{O}$, D_2O эти промежуточные продукты охарактеризованы только ИК спектрами. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в растворе $\text{DMCO-}d_6$, молекулы дигидрохиназолинов **3a–c** находятся в таутомерном равновесии между формами Н-1 и Н-3 в соотношении $\sim 3:7$.

В масс-спектрах дигидрохиназолинов **3a,b** присутствуют пики молекулярных ионов $[\text{M}]^+$ с относительными интенсивностями 26 и 2% соответственно, в то время как в спектре соединения **3c** таковой отсутствует. Фрагментации молекулярных ионов во всех случаях начинаются с простого отрыва фенильного радикала с образованием катиона $[\text{M}-77]^+$, имеющего максимальную интенсивность в спектрах соединений **3a,b**. Дальнейшая фрагментация катиона $[\text{M}-77]^+$ происходит с разрушением гетероцикла описанным нами ранее путем.^{1,14}

В продолжение наших работ^{1,2,14,15} по исследованию реакционной способности 3,4-дигидрохиназолинов изучена реакция *N*-метилирования соединений **3a–c** и ранее описанных соединений **3d–i** избытком Me_2SO_4 в водной среде в присутствии NaHCO_3 с последующей обработкой соли **A** раствором NaOH по методике¹ (схема 2).

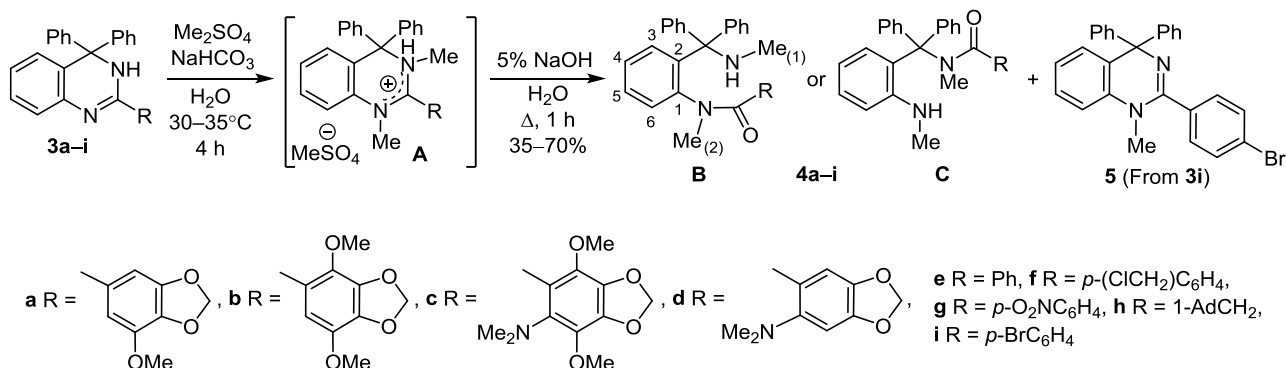
Как нами ранее было показано,¹ дигидрохиназолин, содержащий бензильный заместитель, например 4,4-дифенил-2-(3,4-диэтоксibenзил)-3,4-дигидрохиназолин, в аналогичных условиях *N*-метилирования при гидролизе соответствующей метилсульфатной соли образует продукт диметилирования с сохранением хиринового цикла и появлением экзоциклической кратной

связи – 1,3-диметил-4,4-дифенил-2-(3,4-диэтоксibenзил)-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин. В данном случае при метилировании дигидрохиназолинов **3a–i**, не содержащих активной метиленовой группы у С-2, в тех же условиях¹ выделены продукты **4a–i** (схема 2).

По данным элементного анализа, ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии соединения **4** являются амидами структуры **B** или **C** – продуктами гидролиза одной из связей С–N солей **A**. В ИК спектрах продуктов метилирования **4a–i** имеются характеристические полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ амидной группы в области $1640\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ и вторичных групп ν_{NH} в области $3340\text{--}3280\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о раскрытии гетероцикла.¹⁶

В спектрах ЯМР ^1H соединений **4a,b,c–i** фиксируются сигналы двух, а в спектрах продуктов **4c,d** – четырех метильных групп. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что помимо *N,N*-диметилирования в гетероцикле протекает диметилирование первичной аминогруппы, входящей в состав заместителя R исходных соединений **3c,d**. Спектры ЯМР ^{13}C продуктов **4a–i** содержат характеристические сигналы углерода амидных карбонильных групп в области $158.8\text{--}173.1$ м. д., а также сигналы углерода двух и четырех метильных групп, непосредственно связанных с атомами азота при $30.1\text{--}45.2$ м. д.¹⁶ Отметим, что в спектрах ЯМР соединений **4a–i** во всех случаях имеется только один набор сигналов, то есть из двух возможных изомеров **B** и **C** всегда образуется только один. Для однозначного определения направленности процесса гидролиза и структуры полученных соединений использовали рентгеноструктурный анализ и корреляционные методики ЯМР.

Схема 2



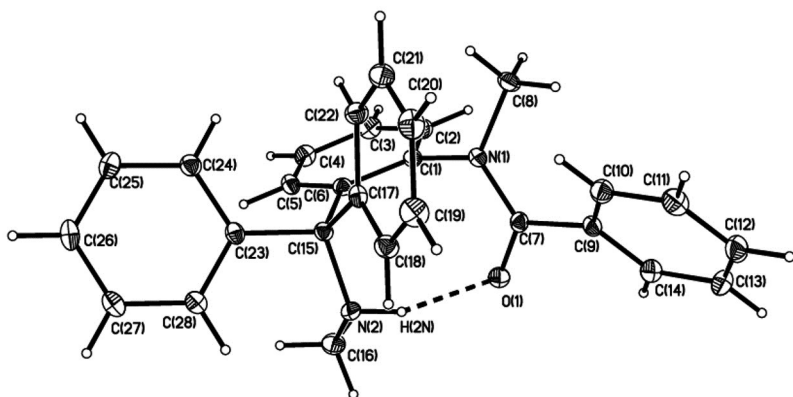


Рисунок 1. Молекулярная структура *N*-метил-*N*-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}бензамида (**4e**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

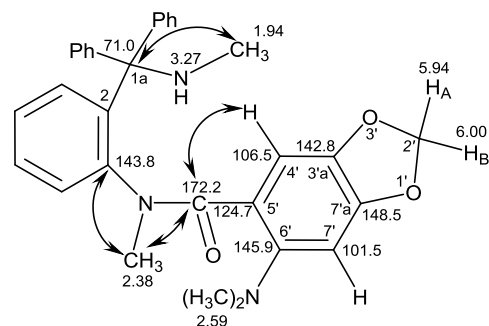


Рисунок 2. Структурно значимые корреляции (м. д.) и нумерация атомов в спектре ^1H - ^{13}C HMBC соединения **4d**.

Проведенный РСА монокристалла соединения **4e** показал, что в результате гидролиза солей **A** происходит разрыв связи C(2)–N(3), что и приводит к *N*-метил-*N*-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}бензамиду (**4e**) – изомеру формы **B** (рис. 1). Отметим, что в молекуле имеется внутримолекулярная водородная связь O(1)⋯H(2N), ее параметры следующие: межатомное расстояние – 2.225 Å, валентные углы C(7)–O(1)⋯H(2N) и O(1)⋯H(2N)–N(2) составляют соответственно 97.2 и 139.3°.

В корреляционном спектре ^1H - ^{13}C HMBC соединения **4d** отмечаются кросс-пики с координатами 2.38/143.8, 2.38/172.2 и 1.94/71.0 м. д. (табл. 1), что также подтверждает структуру изомера **B** – 6-диметиламино-*N*-метил-*N*-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-1,3-бензодиоксол-5-карбоксамид (**4d**) (рис. 2). Только в одном случае при метилировании 2-(4-бромфенил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолина (**3i**) Me₂SO₄, наряду с ожидаемым продуктом диметилирования и раскрытия хиназолинового цикла (соединением **4i**), выделен продукт *N*-мометилирования – соединение **5** (схема 2), структура которого однозначно доказана спектральными методами (рис. 3, табл. 2). Наиболее важным доказательством структуры соединения **5** является наличие в спектре ^1H - ^{13}C HMBC кросс-пика с координатами 3.07/139.6 м. д., подтверждающего спи-

Таблица 1. Результаты экспериментов по гетероядерной корреляции (^1H - ^{13}C HSQC и HMBC) для соединения **4d**

Атом	ЯМР ^1H , δ, м. д.	^1H - ^{13}C HSQC (^{13}C)	^1H - ^{13}C HMBC
NHCH ₃	1.94	30.8	71.0
NCH ₃	2.38	40.3	172.2; 143.8
N(CH ₃) ₂	2.59	45.2	145.9
NH	3.27	–	–
2'-CH _A	5.94	101.4	148.5; 142.8
2'-CH _B	6.00	101.4	148.5; 142.8
H-4'	6.05	106.5	172.2; 145.9; 142.8
H-7'	6.71	101.5	124.7; 148.5; 142.8

новое взаимодействие атомов водорода фрагмента NCH₃ и атома углерода C-8а хиназолинового цикла (рис. 3, табл. 2), которое возможно только для 1-метилзамещенного изомера **5**.

В масс-спектрах продуктов метилирования – амидах **4a–i** – присутствуют пики молекулярных ионов [M]⁺ разной интенсивности (от 50 до 0.2%). Начальный процесс фрагментации [M]⁺ (для соединений **4a–g,i**) сопровождается конкурентным распадом связи N–C амидной группы, приводящей к соответствующим

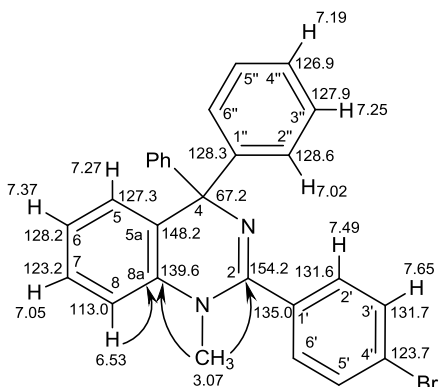
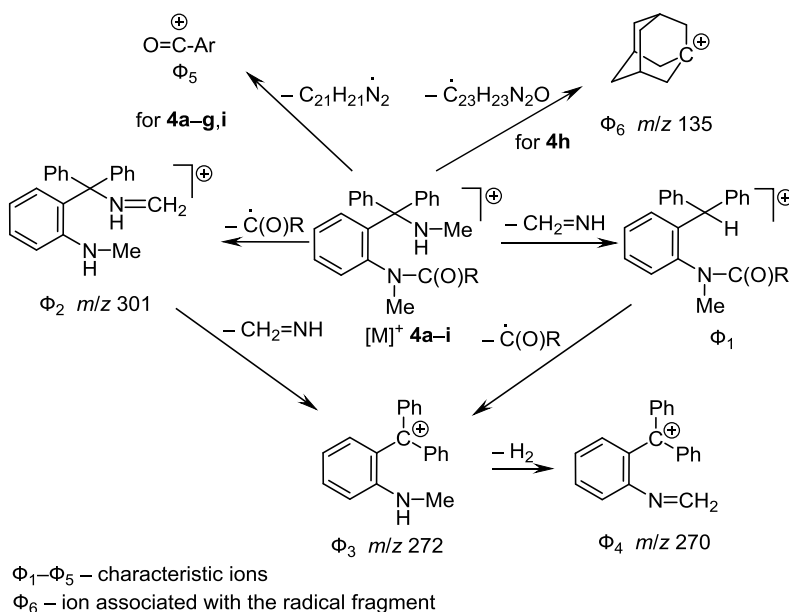


Рисунок 3. Структурно значимые корреляции в спектре ^1H - ^{13}C HMBC соединения **5**.

Таблица 2. Результаты экспериментов по гетероядерной корреляции (^1H - ^{13}C HSQC и HMBC) для соединения **5**

Атом	ЯМР ^1H , δ, м. д.	^1H - ^{13}C HSQC (^{13}C)	^1H - ^{13}C HMBC
H-3',5'	7.65	131.7	135.1; 131.6; 123.7
H-2',6'	7.49	131.6	131.7; 123.7
H-6	7.37	128.2	139.6; 128.3; 113.0
H-5	7.27	127.3	148.2; 128.3
H-3',5''	7.25	127.9	128.6; 126.9
H-4''	7.19	126.9	128.6
H-7	7.05	123.2	127.3; 113.0
H-2'',6''	7.02	128.6	67.2
H-8	6.53	113.0	139.6; 128.3
N-CH ₃	3.07	36.1	154.2; 139.6

Схема 3



арилацильным катионам Φ_5 $[M-301]^+$ и характеристическим для всей серии соединений – катиону Φ_2 (с m/z 301), а также продуктам его деградации – катионам Φ_3 (m/z 272) и Φ_4 (m/z 270). Катион Φ_3 образуется также в результате последовательного отщепления из молекулярного иона $[M]^+$ молекулы имида $CH_2=NH$ (Φ_1) и радикала $\dot{C}(O)R$ (схема 3).

В масс-спектре соединения **4h** отмечается характеристический пик с m/z 135 (Φ_6) и максимальной интенсивностью, типичный для масс-спектрального распада производных адамантана.¹⁶

Следовательно, преобладающим направлением масс-спектрального распада молекулярных ионов 2-замещенных 4,4-дифенил-3,4(1,2)-дигидрохиназолинов **3a–c** и **5** является отрыв фенильного радикала от атома C-4 гетероцикла,^{1,14,15} а для амидов **4a–i** – экструзия молекулы имида $CH_2=NH$ и ацильных радикалов $\dot{C}(O)R$.

Синтезированные 2-(7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-, 2-(4,7-диметокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)- и 2-(6-амино-4,7-диметокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолины **3a–c** испытаны в лабораторных условиях на пестицидную активность во Всероссийском научно-исследовательском институте биологической защиты растений (Краснодар). Указанные соединения проявили антидотную активность по отношению к гербициду гормонального действия 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоте (2,4-D) на проростках подсолнечника сорта "Мастер". В качестве аналога по свойствам применяли препарат 2-(4-аминобензолсульфамидо)-5-этил-1,3,4-тиадиазол (Этазол). Антидотную активность на уровне 9% по снижению ингибирующего действия 2,4-D на гипокотиль проявили соединения **3a** в концентрациях 10^{-3} и $10^{-2}\%$, **3b** – $10^{-3}\%$ и **3c** – $10^{-3}\%$. Антидотную активность на уровне 13–43% по снижению ингибирующего действия 2,4-D на корни проростков показало вещество **3c** в диапазоне концентраций от 10^{-5} до $10^{-3}\%$. Аналог по свойствам, Этазол, увеличивает длину гипокотыля на 4–6%, а

корня – на 4–7%. Из результатов лабораторных испытаний следует, что в ряду изучаемых веществ соединение **3c** в наибольшей степени проявляет антидотный эффект, снижает токсичность гербицида 2,4-D для проростков подсолнечника сорта "Мастер", что способствует увеличению урожайности этой культуры.¹⁷

Таким образом показано, что дигидрохиназолины под действием избытка Me_2SO_4 подвергаются *N,N*-диметилированию хиназолинового цикла, который раскрывается при последующем щелочном гидролизе с разрывом связи C(2)–N(3) гетероцикла и образованием *N*-метил-*N*-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}бенз-(ацет,карбок)амидов. Определены некоторые полезные свойства новых 2-арил-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолинов.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе PerkinElmer Spectrum Two с использованием насадки НВПО. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Agilent 400/54 (400 и 100 МГц соответственно) в $DMCO-d_6$, химические сдвиги приведены относительно TMS. Спектры соединений **4a,e,g–i** записаны при 100 °C. Масс-спектры записаны на приборе Varian CH-6 с применением метода прямого ввода образца в ионный источник при 50–180 °C, ионизация ЭУ (70 эВ). В спектрах галогенсодержащих соединений **4f,i**, **5** приведены значения m/z легких изотопов (^{35}Cl и ^{79}Br). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Hewlett-Packard HP-185B. Температуры плавления определены на нагревательном аппарате Stuart SMO 30. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (бензол–ацетон, 9:1, для соединений **3a–c**, **4f–i**, **5** и AcOH–ацетон, 1:1, для соединений **4a–e**), проявитель – пары иода.

Перхлораты 3,4-дигидрохиназолинов 2a–c синтезированы по методике¹ взаимодействием карбинола **1** с соответствующими нитрилами и $HClO_4$.

Перхлорат 2-(7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолина (2a). Выход 78%, бесцветные кристаллы, т. пл. 250 °С. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1070 (ClO_4^-), 1120 (ClO_4^-), 1645, 3300. Найдено, %: С 62.72; Н 4.13; N 5.40. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 62.86; Н 4.33; N 5.24.

Перхлорат 2-(4,7-диметокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолина (2b). Выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 245–247 °С. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1090 (ClO_4^-), 1110 (ClO_4^-), 1130 (ClO_4^-), 1640, 3180. Найдено, %: С 61.39; Н 4.67; N 5.07. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: С 61.65; Н 4.46; N 4.96.

Перхлорат 2-(6-амино-4,7-диметокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолина (2c). Выход 60%, бесцветные кристаллы, т. пл. 208–210 °С. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1075 (ClO_4^-), 1100 (ClO_4^-), 1150 (ClO_4^-), 1650, 3170, 3320 (NH_3^+). Найдено, %: С 60.27; Н 4.33; N 7.12. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: С 60.05; Н 4.52; N 7.24.

Получение 3,4-дигидрохиназолинов 3a–c (общая методика). Смешивают 1.8 ммоль соответствующей соли **2a–c** с избытком (10 мл) 25% водного аммиака и кипятят в течение 10 мин. Затем смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из EtOH .^{1,14}

2-(7-Метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолин (3a). Выход 615 мг (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 210 °С. R_f 0.25. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 3415 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.89 (2.1H, c) и 3.90 (0.9H, c, CH_3); 6.06 (1.4H, c) и 6.07 (0.6H, c, CH_2); 6.47 (0.7H, d, $J = 7.6$) и 6.57 (0.3H, d, $J = 7.6$, H-8); 6.94–6.99 (1H, м, H-7); 7.10–7.39 (13H, м, H Ar); 7.42 (0.7H, c) и 7.49 (0.3H, c, H-4'); 8.60 (0.7H, c) и 9.79 (0.3H, c, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 56.9 (CH_3); 57.2 (CH_2); 67.1 (C-4); 102.2, 102.5 (C-2'); 103.8, 104.0 (C-4'); 109.7, 109.8 (C-6'); 113.2 (C Ar); 123.0 (C Ar); 126.8 (2C Ar); 127.6 (C Ar); 127.9 (4C Ar); 128.1 (2C Ar); 128.6 (4C Ar); 131.1 (C Ar); 136.5 (C Ar); 139.5, 139.8 ($\text{C}=\text{OCH}_3$); 140.0 (C Ar); 143.3 (C Ar); 148.3 (C Ar); 149.6 (C Ar); 154.6 ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 434 $[\text{M}]^+$ (26), 357 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (100), 342 (7), 255 (20), 180 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{CN}]^+$ (9), 178 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{CN}-\text{H}_2]^+$ (27), 165 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{CN}_2\text{H}]^+$ (9), 104 (8), 77 (35). Найдено, %: С 77.62; Н 5.02; N 6.31. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 77.40; Н 5.10; N 6.45.

2-(4,7-Диметокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолин (3b). Выход 608 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–221 °С. R_f 0.27. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1554 ($\text{C}=\text{N}$), 3357 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.71 (2.1H, c) и 3.75 (0.9H, c, $\text{CH}_{3(1)}$); 3.80 (0.9H, c) и 3.81 (2.1H, c, $\text{CH}_{3(2)}$); 6.07 (2H, c, CH_2); 6.56 (0.7H, d, $J = 7.7$) и 6.60 (0.3H, d, $J = 7.7$, H-8); 6.75 (0.7H, c, H-6'); 6.93–7.03 (2H, м, H-5,7); 7.10–7.36 (11.3H, м, H Ph, H-6,6'); 8.50 (0.3H, c) и 9.62 (0.7H, c, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 56.9, 57.1 (CH_3); 60.9, 61.0 (CH_2); 67.6 (C-4); 102.5, 102.7 (C-2'); 109.2, 109.6 (C-6'); 114.3 (C Ar); 122.5 (C Ar); 123.1

(C Ar); 123.6 (C Ar); 124.0 (C Ar); 124.6 (C Ar); 126.6 (2C Ar); 127.6 (C Ar); 127.8 (2C Ar); 128.3 (C Ar); 128.4 (2C Ar); 128.7 (2C Ar); 137.2, 137.9 ($\text{C}=\text{OCH}_3$); 139.1, 139.2 ($\text{C}=\text{OCH}_3$); 139.4 (C Ar); 143.5 (C Ar); 146.7 (C Ar); 148.5 (C Ar); 150.0 (C Ar); 153.0 ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 464 $[\text{M}]^+$ (2), 387 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (100), 372 (6), 357 (15), 327 (8), 231 (10), 193 (11), 180 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{CN}]^+$ (5), 178 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{CN}-\text{H}_2]^+$ (3), 165 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{CN}_2\text{H}]^+$ (7), 77 (26). Найдено, %: С 74.74; Н 5.10; N 6.18. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.21; N 6.03.

2-(6-Амино-4,7-диметокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолин (3c). Выход 454 мг (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 229–230 °С. R_f 0.36. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1547 ($\text{C}=\text{N}$), 3157 (NH), 3336 (NH), 3446 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.64 (0.9H, c) и 3.67 (2.1H, c, $\text{CH}_{3(1)}$); 3.74 (2.1H, c) и 3.77 (0.9H, c, $\text{CH}_{3(2)}$); 4.75–4.85 (1.4H, м) и 5.40–5.50 (0.6H, м, NH_2); 5.89 (0.6H, c) и 5.91 (1.4H, c, CH_2); 6.54 (0.7H, d, $J = 7.5$) и 6.61 (0.3H, d, $J = 7.5$, H-8); 6.91–7.00 (2H, м, H-5,7); 7.03–7.31 (10H, м, H Ph); 7.35 (1H, т, $J = 7.6$, H-6); 8.46 (0.3H, c) и 9.59 (0.7H, c, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 60.0, 60.1 (CH_3); 60.3, 60.4 (CH_2); 67.9 (C-4); 101.3, 101.4 (C-2'); 114.3 (C Ar); 122.6 (C Ar); 126.8 (2C Ar); 127.5 (C Ar); 128.0 (4C Ar); 128.2 (C Ar); 128.5 (2C Ar); 128.8 (4C Ar); 129.1 (C Ar); 136.7 (C Ar); 137.5 (C Ar); 138.2 (C Ar); 140.0 (C Ar); 146.7 (C Ar); 147.0 (C Ar); 148.4 (C Ar); 149.7 ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 402 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (2), 372 (2), 342 (10), 272 (10), 256 (15), 246 (12), 201 (96), 194 (71), 180 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{CN}]^+$ (70), 178 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{CN}-\text{H}_2]^+$ (15), 165 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{CN}_2\text{H}]^+$ (46), 104 (18), 91 (20), 77 (100). Найдено, %: С 72.82; Н 5.37; N 8.99. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 72.64; Н 5.25; N 8.76.

N-Метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-бензамид (4e). К суспензии 2.65 г (31.0 ммоль) NaHCO_3 в 4 мл H_2O в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и каплевой воронкой, добавляют 0.80 г (2.2 ммоль) 4,4-дифенил-2-фенил-3,4-дигидрохиназолина (**3e**), а затем избыток 3.52 г (28.0 ммоль) Me_2SO_4 . Реакцию проводят при перемешивании при 30–35 °С в течение 4 ч. По окончании реакции (контроль ТСХ) избыток Me_2SO_4 разлагают, поднимая температуру реакционной смеси до 50–55 °С (примерно 30 мин). Затем гидролизуют метилсульфатную соль нагреванием смеси с избытком (15–20 мл) 5% NaOH на кипящей водяной бане в течение 1 ч до щелочной реакции. После этого реакционную смесь охлаждают, органическую часть экстрагируют CHCl_3 (3 × 20 мл), высушивают (Na_2SO_4), и после отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из EtOH . Выход 0.50 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 201–203 °С. R_f 0.84. ИК спектр (кристаллы), ν , см^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{O}$), 3340 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.95 (3H, д, $J = 6.2$, NHCH_3); 2.60 (3H, c, NCH_3); 3.02–3.04 (1H, м, NH); 7.02–7.04 (2H, м, H-3,6); 7.10–7.16 (2H, м, H-4,5); 7.25–7.48 (11H, м, H Ph, H-4'); 7.53 (2H, д, $J = 9.0$, H-3',5'); 7.61 (2H, д, $J = 9.0$, H-2',6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.1 (NHCH_3); 41.5 (NCH_3); 70.7 (CNHCH_3); 126.4 (2C Ar); 126.5 (C Ar); 127.7 (C Ar); 128.0 (4C Ar); 128.3 (2C Ar);

128.7 (2C Ar); 128.8 (C Ar); 129.2 (C Ar); 129.7 (4C Ar); 130.0 (C Ar); 132.8 (2C Ar); 137.1 (C Ar); 141.6 (C Ar); 143.9 (C Ar); 173.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 406 $[M]^+$ (50), 391 $[M-CH_3]^+$ (20), 377 $[M-CH_2NH]^+$ (100), 329 $[M-C_6H_5]^+$ (79), 301 $[M-COC_6H_5]^+$ (58), 272 $[M-CH_2NH-COC_6H_5]^+$ (80), 270 $[M-CH_2NH-COC_6H_5-H_2]^+$ (63), 254 (20), 223 (22), 210 (19), 196 (51), 194 (42), 165 (20), 118 (24), 105 $[M-C_{21}H_{21}N_2]^+$ (98), 77 (49). Найдено, %: C 82.54; H 6.13; N 6.77. $C_{28}H_{26}N_2O$. Вычислено, %: C 82.72; H 6.45; N 6.89.

Аналогично получают соединения **4a–d, f–h**.

N-Метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-карбоксамид (4a). Выход 0.654 г (62%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–173 °C. R_f 0.59. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1620 (C=O), 3300 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.92 (3H, д, $J = 6.0$, $NHCH_3$); 2.63 (3H, с, NCH_3); 2.98–3.00 (1H, м, NH); 3.81 (3H, с, OCH_3); 5.97 (2H, с, CH_2); 6.18 (1H, с, H-6'); 6.30 (1H, с, H-4'); 7.08–7.15 (2H, м, H-5,6); 7.20–7.55 (12H, м, H Ph, H-3,4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.9 (NCH_3); 42.1 (NCH_3); 57.0 (OCH_3); 71.1 ($CNHCH_3$); 101.5 (C-2'); 102.0 (C Ar); 107.4 (C Ar); 126.3 (4C Ar); 126.9 (2C Ar); 128.2 (C Ar); 128.4 (4C Ar); 128.6 (C Ar); 128.8 (C Ar); 130.6 (C Ar); 131.3 (C Ar); 132.9 (C Ar); 140.0 (C Ar); 143.2 (C Ar); 144.0 (C Ar); 146.0 (C Ar); 148.2 (C Ar); 148.8 (C Ar); 171.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 480 $[M]^+$ (3), 465 $[M-CH_3]^+$ (13), 451 $[M-CH_2NH]^+$ (22), 403 (20), 371 (66), 301 $[M-COC_8H_7O_3]^+$ (52), 284 (22), 272 $[M-CH_2NH-COC_8H_7O_3]^+$ (62), 270 $[M-CH_2NH-COC_8H_7O_3-H_2]^+$ (54), 196 (52), 194 (47), 192 (28), 180 (24), 179 $[M-C_{21}H_{21}N_2]^+$ (100); 165 (18), 152 (42), 118 (43), 95 (68), 77 (46). Найдено, %: C 75.11; H 5.68; N 5.98. $C_{30}H_{28}N_2O_4$. Вычислено, %: C 74.98; H 5.87; N 5.83.

N-Метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-4,7-диметокси-1,3-бензодиоксол-5-карбоксамид (4b). Выход 0.617 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 175–178 °C. R_f 0.8. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1630 (C=O), 3280 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.57 (3H, д, $J = 4.6$, $NHCH_3$); 2.83 (3H, с, NCH_3); 3.75 (3H, с, OCH_3); 3.94 (3H, с, OCH_3); 4.62–4.65 (1H, м, NH); 6.06 (2H, с, CH_2); 6.23 (1H, с, H-6'); 6.48–6.56 (2H, м, H-5,6); 6.90 (1H, д, $J = 7.5$, H-3); 7.12 (1H, д, $J = 7.5$, $J = 7.2$, H-4); 7.15–7.29 (10H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.0 ($NHCH_3$); 37.6 (NCH_3); 57.2 (OCH_3); 60.7 (OCH_3); 76.5 ($CNHCH_3$); 102.5 (C-2'); 106.5 (C Ar); 111.6 (C Ar); 115.5 (C Ar); 125.5 (C Ar); 126.2 (C Ar); 126.5 (C Ar); 127.5 (2C Ar); 128.8 (4C Ar); 129.1 (4C Ar); 129.7 (C Ar); 130.0 (2C Ar); 134.1 (C Ar); 137.7 (C Ar); 138.5 (C Ar); 139.6 (C Ar); 147.9 (C Ar); 169.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 510 $[M]^+$ (9), 493 (40), 481 $[M-CH_2NH]^+$ (6), 478 (17), 401 (79), 301 $[M-COC_9H_9O_4]^+$ (40), 272 $[M-CH_2NH-COC_9H_9O_4]^+$ (17), 270 $[M-CH_2NH-COC_9H_9O_4-H_2]^+$ (82), 254 (26), 239 (24), 222 (51), 209 $[M-C_{21}H_{21}N_2]^+$ (50), 194 (100), 179 (19), 165 (13), 152 (13), 91 (14), 77 (15). Найдено, %: C 72.74; H 5.81; N 5.72. $C_{31}H_{30}N_2O_5$. Вычислено, %: C 72.92; H 5.92; N 5.49.

6-Диметиламино-N-метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-4,7-диметокси-1,3-бензоди-

оксол-5-карбоксамид (4c). Выход 0.73 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 234–236 °C. R_f 0.68. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1610 (C=O), 3290 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.58 (6H, с, $N(CH_3)_2$); 2.76 (3H, с, $NHCH_3$); 3.35 (1H, с, NH); 3.47 (3H, с, NCH_3); 3.92 (3H, с, OCH_3); 3.99 (3H, с, OCH_3); 6.19 (1H, с) и 6.20 (1H, с, OCH_2O); 7.00 (1H, д, $J = 6.8$, H-6); 7.33 (1H, д, $J = 6.8$, $J = 7.1$, H-5); 7.40–7.60 (12H, м, H Ph, H-3,4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 38.3 ($NHCH_3$); 40.7 (NCH_3); 44.4 ($N(CH_3)_2$); 60.4 (OCH_3); 60.5 (OCH_3); 74.2 ($CNHCH_3$); 103.6 (C-2'); 113.5 (C Ar); 116.3 (C Ar); 127.7 (C Ar); 128.4 (C Ar); 128.9 (2C Ar); 129.4 (4C Ar); 129.5 (2C Ar); 129.7 (2C Ar); 129.9 (2C Ar); 130.2 (C Ar); 132.6 (C Ar); 136.6 (C Ar); 136.8 (C Ar); 139.2 (C Ar); 139.6 (C Ar); 140.1 (C Ar); 143.8 (C Ar); 158.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 553 $[M]^+$ (0.2), 537 (5), 524 $[M-CH_2NH]^+$ (10), 521 (25), 506 (27), 490 (10), 477 (8), 301 $[M-COC_{11}H_{14}NO_4]^+$ (10), 272 $[M-CH_2NH-COC_{11}H_{14}NO_4]^+$ (35), 270 $[M-CH_2NH-COC_{11}H_{14}NO_4-H_2]^+$ (31), 265 (6), 254 (5), 252 $[M-C_{21}H_{21}N_2]^+$ (24), 250 (35), 235 (16), 194 (27), 165 (19), 118 (7), 95 (18), 91 (23), 77 (15). Найдено, %: C 71.38; H 6.25; N 7.75. $C_{33}H_{35}N_3O_5$. Вычислено, %: C 71.59; H 6.37; N 7.59.

6-Диметиламино-N-метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-1,3-бензодиоксол-5-карбоксамид (4d). Выход 0.542 г (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 184 °C. R_f 0.50. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1620 (C=O), 3290 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.94 (3H, с, $NHCH_3$); 2.38 (3H, с, NCH_3); 2.59 (6H, с, $N(CH_3)_2$); 3.27 (1H, с, NH); 5.94 (1H, с) и 6.00 (1H, с, OCH_2O); 6.05 (1H, с, H-4'); 6.71 (1H, с, H-7'); 7.07 (1H, д, $J = 6.8$, H-6); 7.16 (1H, д, $J = 6.8$, H-3); 7.20–7.65 (12H, м, H Ph, H-4,5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.8 ($NHCH_3$); 40.3 (NCH_3); 45.2 ($N(CH_3)_2$); 71.0 ($CNHCH_3$); 101.4 (C-2'); 101.5 (C-7'); 106.5 (C-4'); 124.7 (C-5'); 126.2 (C Ar); 126.3 (2C Ar); 126.9 (2C Ar); 128.2 (2C Ar); 128.3 (2C Ar); 128.8 (2C Ar); 129.0 (C Ar); 130.1 (C Ar); 132.9 (C Ar); 140.7 (C Ar); 142.8 (C-3'a); 143.8 (C-1); 145.8 (C Ar); 145.9 (C-6'); 148.5 (C-7'a); 148.6 (C Ar); 172.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 493 $[M]^+$ (30), 464 $[M-CH_2NH]^+$ (55), 301 $[M-COC_9H_{10}NO_2]^+$ (10), 272 $[M-CH_2NH-COC_9H_{10}NO_2]^+$ (5), 270 $[M-CH_2NH-COC_9H_{10}NO_2-H_2]^+$ (30), 192 $[M-C_{21}H_{21}N_2]^+$ (100), 165 (13), 162 (9), 149 (20), 118 (18), 91 (15), 77 (10). Найдено, %: C 75.21; H 6.11; N 8.45. $C_{31}H_{31}N_3O_3$. Вычислено, %: C 75.43; H 6.33; N 8.51.

N-Метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-4-(хлорметил)бензамид (4f). Выход 0.550 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 132–135 °C. R_f 0.05. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1610 (C=O), 3330 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.93 (3H, д, $J = 4.0$, $NHCH_3$); 2.59 (3H, с, NCH_3); 3.00–3.02 (1H, м, NH); 4.75 (2H, с, CH_2); 7.00 (1H, д, $J = 7.2$, H-6); 7.05–7.20 (3H, м, H-3,4,5); 7.22–7.40 (10H, м, H Ph); 7.50 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.58 (2H, д, $J = 8.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.9 ($NHCH_3$); 41.9 (NCH_3); 45.9 (CH_2); 71.2 ($CNHCH_3$); 126.3 (2C Ar); 127.1 (2C Ar); 127.5 (2C Ar); 128.2 (4C Ar); 128.4 (2C Ar); 128.7 (4C Ar); 131.2 (C Ar); 132.9 (C Ar); 136.5 (C Ar); 139.4 (C Ar); 140.6 (C Ar); 143.6

(C Ar); 145.9 (C Ar); 148.6 (C Ar); 172.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 454 [$M(^{35}\text{Cl})^+$] (8), 439 [$M-\text{CH}_3^+$] (5), 425 [$M-\text{CH}_2\text{NH}^+$] (16), 377 [$M-\text{C}_6\text{H}_5^+$] (19), 348 (11), 301 [$M-\text{COC}_7\text{H}_6\text{Cl}^+$] (22), 272 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_7\text{H}_6\text{Cl}^+$] (37), 270 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_7\text{H}_6\text{Cl}-\text{H}_2^+$] (39), 196 (42), 194 (41), 165 (20), 153 [$M-\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$] (100), 125 (40), 118 (34), 89 (24), 77 (19). Найдено, %: C 76.32; H 6.08; Cl 7.55; N 6.32. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 76.55; H 5.98; Cl 7.80; N 6.16.

N-Метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}-4-нитробензамид (4g). Выход 0.496 г (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 153–155 °С. R_f 0.13. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1340 (NO_2), 1510 (NO_2), 1640 (C=O), 3280 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.95 (3H, д, $J = 5.5$, NHCH_3); 2.60 (3H, с, NCH_3); 3.05–3.08 (1H, м, NH); 7.18–7.50 (14H, м, H Ph, H-3,4,5,6); 7.60 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.22 (2H, д, $J = 8.4$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.6 (NHCH_3); 41.3 (NCH_3); 74.5 (CNHCH_3); 122.4 (C Ar); 123.4 (2C Ar); 126.0 (2C Ar); 126.3 (C Ar); 126.8 (C Ar); 127.8 (2C Ar); 128.0 (4C Ar); 128.2 (4C Ar); 128.3 (2C Ar); 130.8 (C Ar); 132.6 (C Ar); 140.3 (C Ar); 142.5 (C Ar); 148.4 (C Ar); 171.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 451 [M^+] (17), 436 [$M-\text{CH}_3^+$] (8), 422 [$M-\text{CH}_2\text{NH}^+$] (25), 374 [$M-\text{C}_6\text{H}_5^+$] (49), 342 (57), 301 [$M-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (15), 296 (20), 272 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (34), 270 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-\text{H}_2^+$] (51), 55 (49), 254 (37), 196 (59), 194 (65), 165 (35), 150 [$M-\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$] (100), 118 (42), 104 (79), 91 (20), 77 (57). Найдено, %: C 74.15; H 5.22; N 9.52. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.48; H 5.58; N 9.31.

2-(1-Адамантил)-N-метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}ацетамид (4h). Выход 0.736 г (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 155 °С. R_f 0.30. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1620 (C=O), 3300 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.18–1.50 (6H, м, H Ad); 1.52–1.71 (9H, м, H Ad); 1.83 (2H, с, CH_2 Ad); 1.90–1.93 (6H, м, NHCH_3 , NCH_3); 3.18–3.22 (1H, м, NH); 7.00 (1H, д, $J = 7.3$, H-6); 7.05–7.52 (13H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 28.0 (3C Ad); 30.1 (NHCH_3); 32.7 (CH_2); 36.5 (3C Ad); 37.1 (C Ad); 41.8 (3C Ad); 45.1 (NCH_3); 70.2 (CNHCH_3); 125.4 (C Ar); 125.8 (C Ar); 126.1 (2C Ar); 126.3 (C Ar); 127.8 (4C Ar); 128.5 (2C Ar); 129.2 (2C Ar); 130.3 (C Ar); 131.4 (C Ar); 139.1 (C Ar); 143.4 (C Ar); 148.4 (C Ar); 171.5 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 478 [M^+] (5), 449 [$M-\text{CH}_2\text{NH}^+$] (16), 401 [$M-\text{C}_6\text{H}_5^+$] (4), 372 (6), 301 [$M-\text{COC}_{11}\text{H}_{17}^+$] (17), 272 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_{11}\text{H}_{17}^+$] (20), 270 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_{11}\text{H}_{17}-\text{H}_2^+$] (16), 254 (5), 225 (20), 196 (36), 194 (48), 167 (18), 135 [$M-\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}^+$] (100), 118 (30), 91 (40), 79 (41), 77 (30). Найдено, %: C 82.68; H 7.80; N 5.72. $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 82.80; H 8.00; N 5.85.

4-Бром-N-метил-N-{2-[(метиламино)(дифенил)метил]фенил}бензамид (4i) и 2-(4-бромфенил)-1-метил-4,4-дифенил-1,2-дигидрохиназолин (5). Перемешивают 2.65 г (31.0 ммоль) NaHCO_3 с 0.96 г (2.2 ммоль) 2-(4-бромфенил)-4,4-дифенил-3,4-дигидрохиназолина (3i) и 3.52 г (28.0 ммоль) Me_2SO_4 в 4 мл H_2O при температуре 30–35 °С в течение 4 ч. По окончании реакции (контроль ТСХ) избыток Me_2SO_4 разлагают,

поднимая температуру реакционной смеси до 50–55 °С (~ 30 мин), после чего на кипящей водяной бане гидролизуют метилсульфатную соль избытком (15–20 мл) 5% NaOH до щелочной реакции. По охлаждении в реакционную смесь добавляют 50 мл CHCl_3 , органический слой отделяют, высушивают (Na_2SO_4), упаривают. Остаток перекристаллизовывают из EtOH. Выпавший при этом осадок является амидом 4i. Фильтрат упаривают досуха, твердый остаток многократно промывают петролейным эфиром для удаления примесей, в том числе амида 4i, и получают чистый дигидрохиназолин 5. Выход соединения 4i 0.37 г (35%), бесцветные кристаллы, т. пл. 135–137 °С. R_f 0.08. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1620 (C=O), 3340 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.93 (3H, д, $J = 4.8$, NHCH_3); 2.60 (3H, с, NCH_3); 3.00–3.05 (1H, м, NH); 6.98 (2H, д, $J = 7.2$, H Ar); 7.12 (2H, д, $J = 7.2$, H Ar); 7.20–7.55 (14H, м, H Ph, H-3,4,5,6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.5 (NHCH_3); 41.2 (NCH_3); 72.0 (CNHCH_3); 126.0 (C Ar); 127.1 (C Ar); 127.5 (2C Ar); 127.7 (4C Ar); 128.4 (2C Ar); 128.6 (4C Ar); 129.2 (2C Ar); 131.6 (2C Ar); 132.5 (C Ar); 136.0 (C Ar); 139.3 (C Ar); 141.5 (C Ar); 143.3 (C Ar); 145.9 (C Ar); 170.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 484 [$M(^{79}\text{Br})^+$] (12), 455 [$M-\text{CH}_2\text{NH}^+$] (30), 407 [$M-\text{C}_6\text{H}_5^+$] (25), 375 (80), 301 [$M-\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^+$] (32), 272 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^+$] (45), 270 [$M-\text{CH}_2\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{H}_2^+$] (52), 254 (20), 196 (36), 194 (34), 183 [$M-\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$] (100), 165 (20), 155 (22), 118 (14), 77 (16). Найдено, %: C 69.51; H 5.43; N 5.45. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 69.27; H 5.19; N 5.77.

Выход продукта 5 0.45 мг (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 248–250 °С. R_f 0.79. ИК спектр (кристаллы), ν , cm^{-1} : 1610 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.07 (3H, с, NCH_3); 6.53 (1H, д, $J = 7.5$, H-8); 7.02 (4H, д, $J = 8.1$, H-2",6"); 7.05 (1H, т, $J = 7.5$, H-7); 7.19 (2H, т, $J = 8.1$, H-4"); 7.25 (4H, т, $J = 8.1$, H-3",5"); 7.27 (1H, д, $J = 7.5$, H-5); 7.37 (1H, т, $J = 7.5$, H-6); 7.49 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.65 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5"). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 36.1 (NCH_3); 67.2 (C-4); 113.0 (C-8); 123.2 (C-7); 123.7 (C-4'); 126.9 (2C, C-4"); 127.3 (C-5); 127.9 (4C, C-3",5"); 128.2 (C-6); 128.3 (2C, C-1"); 128.6 (4C, C-2",6"); 131.6 (2C, C-2',6'); 131.7 (2C, C-3',5"); 135.1 (C-1'); 139.6 (C-8a); 148.2 (C-5a); 154.2 (C=N). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 452 [$M(^{79}\text{Br})^+$] (47), 437 [$M-\text{CH}_3^+$] (14), 376 (90), 375 [$M-\text{C}_6\text{H}_5^+$] (100), 359 (26), 296 (31), 270 (30), 254(32), 194 (10), 178 (7), 165 (24), 77 (22). Найдено, %: C 71.51; H 4.82; N 6.23. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$. Вычислено, %: C 71.53; H 4.67; N 6.19.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4e выполнено на круговом автоматическом дифрактометре САД 4 (графитовый монохроматор, MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование 1.95 до θ_{max} 24.98°). Бесцветные орторомбические кристаллы соединения 4e выращены кристаллизацией из EtOH: a 9.1123(4), b 12.0520(6), c 19.2063(9) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V 2109.26(17) Å³; пространственная группа $P2_12_12_1$; Z 4. Размер кристалла 0.53 × 0.34 × 0.30 мм³. Получено 27771 отражений, из них 6118 независимых. Структура расшифрована прямым методом по комплексам программ

SHELXTL¹⁸ и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до достижения факторов расходимости R_1 0.0432 и wR_2 0.1013. Полный набор рентгеноструктурных данных соединения **4e** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 908660).

Авторы благодарят Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку данного исследования (грант 4.6087.2017/54).

Список литературы

- Gromachevskaya, E. V.; Kaigorodova, E. A.; Pushkareva, K. S.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 48, 1492. [*Химия гетероцикл. соединений* **2012**, 1603.]
- Gromachevskaya, E. V.; Krapivin, G. D.; Kvitkovskii, F. V.; Shein, A. O.; Kul'nevitch, V. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 588. [*Химия гетероцикл. соединений* **2001**, 640.]
- Gataullin, R. R.; Afon'kin I. S.; Fatykhov, A. A.; Spirikhin, L. V.; Abdrakhmanov, I. B. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 834. [*Журн. орган. химии* **2001**, 37, 881.]
- Общая органическая химия*; Баргон, Д.; Оллис, У. Д., Ред.; Химия: Москва, 1985, т. 8, с. 175.
- Takeo, H.; Susumu, S.; Hiroki, S.; Ken-ichi, T.; Akira, M.; Tatsuhiro, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 930.
- Marxer, A. *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 572.
- Smith, K.; El-Hiti, G. A.; Hegazy, A. S. *Synthesis* **2005**, 2951.
- Takao, S.; Tatsuya, O.; Masahiro, S.; Hiroko, K.; Takashi, O.; Noriki, K. *Heterocycles* **2010**, 82, 305.
- Rossi, E.; Calabrese, D.; Farma, F. *Tetrahedron* **1991**, 47, 5819.
- Ying, Z.; Long, W.; Ming-Wu, D. *Tetrahedron* **2011**, 67, 3714.
- Mishra, A.; Batra, S. *Synthesis* **2009**, 3077.
- Portela-Cubillo, F.; Scott, J. S.; Walton, J. C. *Chem. Commun.* **2008**, 2935.
- Portela-Cubillo, F.; Scott, J. S.; Walton, J. C. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4934.
- Gromachevskaya, E. V.; Kaigorodova, E. A.; Firgang, S. I.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 1045. [*Химия гетероцикл. соединений* **2005**, 1222.]
- Gromachevskaya, E. V.; Kaigorodova, E. A.; Zavodnik, V. E.; Krapivin, G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 748. [*Химия гетероцикл. соединений* **2007**, 886.]
- Преч, Э.; Бюльманн, Ф.; Аффельтер, К. *Определение строения органических соединений*; Мир: Москва, 2006, с. 411.
- Громачевская, Е. В.; Кайгородова, Е. А.; Стрелков, В. Д.; Балахов, А. А.; Лысенко, С. А.; Крапивин, Г. Д. РФ Патент 2574067.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.