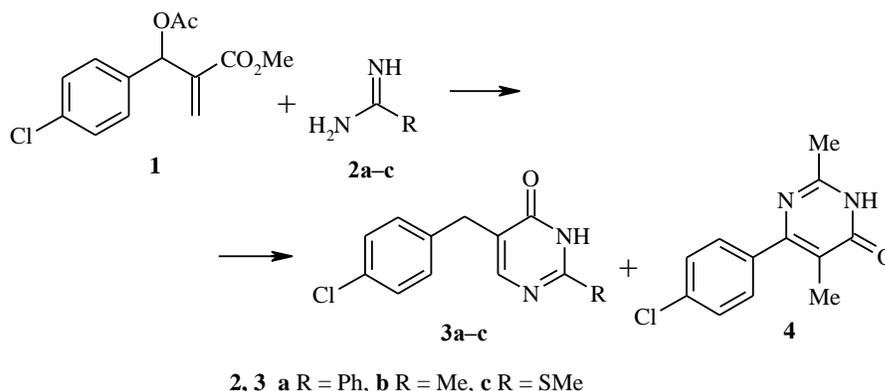


## ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ АДДУКТА БЕЙЛИСА–ХИЛМАНА С АМИДИНАМИ

**Ключевые слова:** аддукты Бейлиса–Хилмана, 5-бензилпиримидины, динуклеофилы, циклоконденсация.

Аддукты Бейлиса–Хилмана [1, 2] представляют собой полифункциональные соединения с большим синтетическим потенциалом. Они содержат три электрофильных центра и поэтому могут вступать в реакцию с различными нуклеофильными реагентами, в том числе и динуклеофилами с образованием циклических систем.

Мы исследовали взаимодействие ацетилированного аддукта **1**, полученного из 4-хлорбензальдегида и метилакрилата [3], с бенз- и ацетамидами **2a,b** и S-метилизотиомочевиной (**2c**).



В реакции с бензамидином **2a** и S-метилизотиомочевиной **2c** были выделены только соответствующие пиримидины **3** с хорошими выходами. В случае же ацетамидаина **2b** была выделена с суммарным выходом 47% смесь пиримидинов **3b** (основной продукт) и **4**, 4:1 (определено сопоставлением интегральных интенсивностей мультиплетов ароматических протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ). В индивидуальном состоянии удалось выделить лишь пиримидин **3b**. Причины такой реакционной способности ацетамидаина будут предметом дальнейших детальных исследований.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно), растворитель – ДМСО- $d_6$ . В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы при 2.50 (ДМСО- $d_5$ ) для ядер  $^1\text{H}$  и при 39.7 м. д. (ДМСО- $d_6$ ) для ядер  $^{13}\text{C}$ .

**Циклоконденсация аддукта 1 с 1,3-динуклеофилами** (общая методика). Смесь 1 ммоль метил-2-( $\alpha$ -ацетокси-4-хлорбензил)акрилата (**1**), 1.5 ммоль динуклеофила (амидины **2a** и **2b** в виде гидрохлоридов, **2c** в виде сульфата), 2.4 ммоль безводного поташа и 3 мл сухого ДМСО интенсивно перемешивают при 70 °С до завершения реакции. Растворитель отгоняют в вакууме (1 мм рт. ст.), остаток разбавляют 30 мл холодной воды и экстрагируют 2 раза этилацетатом. Органическую фазу промывают насыщенным раствором NaCl, сушат сульфатом натрия, этилацетат отгоняют. Чистое вещество выделяют колоночной хромато-графией (за исключением **3a**), элюируя смесью хлористый метилен–ацетон, 3:1, в градиентном режиме, постепенно увеличивая долю ацетона до 100%.

**2-Фенил-5-(4-хлорбензил)пиримидин-4(3H)-он (3a)**. Время реакции 2 ч. При разбавлении реакционной смеси водой образуются кристаллы, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из трет-бутилметилового эфира. Выход 69%, т. пл. 187 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.74 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.32 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.51 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.95 (1H, с, H-6); 8.09 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 12.53 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 32.87 ( $\text{CH}_2$ ); 125.76 (C-5); 128.40, 129.06, 129.46, 131.36, 131.61, 132.31, 133.17, 139.38 (Ar); 152.29 (C-6); 156.89 (C-2); 163.68 (C-4). Найдено, %: C 68.75; H 4.58; N 9.51.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 68.64; H 4.71; N 9.27.

**2-Метил-5-(4-хлорбензил)пиримидин-4(3H)-он (3b)**. Время реакции 4 ч. Выход 34%, т. пл. 167 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.48 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.61 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.27 (4H, м, ArH); 7.74 (1H, с, H-6); 12.40 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 28.86 ( $\text{CH}_3$ ); 32.81 ( $\text{CH}_2$ ); 125.05 (C-5); 129.08, 131.34, 131.67, 139.69 (Ar); 152.71 (C-6); 158.92 (C-2); 162.95 (C-4). Найдено, %: C 61.35; H 4.76; N 11.91.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 61.41; H 4.72; N 11.94.

**2,5-Диметил-6-(4-хлорфенил)пиримидин-4(3H)-он (4).** Аналитически чистый образец получить не удалось. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.94 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 2.28 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 7.52 (4H, м, ArH); 12.45 (1H, с, NH).

**2-Метилсульфанил-5-(4-хлорбензил)пиримидин-4(3H)-он (3с).** Время реакции 2 ч. Выход 52%, т. пл. 171 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.05 (3H, с,  $\text{SCH}_3$ ); 3.60 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.28 (4H, м, ArH); 7.79 (1H, с, H-6); 12.64 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.64 ( $\text{SCH}_3$ ); 33.62 ( $\text{CH}_2$ ); 126.41 (C-5); 128.86, 129.41, 131.37, 138.52 (Ar); 152.71 (C-6); 160.74 (C-2); 163.20 (C-4). Найдено, %: C 54.13; H 4.09; N 11.97.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 54.03; H 4.16; N 10.50.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Basavaiah, P. D. Rao, R. Hima, *Tetrahedron*, **52**, 8001 (1996).
2. L. S. Yadav, R. Patel, V. P. Srivastava, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1633 (2009).
3. F. Coelho, W. P. Almeida, D. Veronese, C. R. Mateus, E. C. Silva Lopes, R. C. Rossi, G. P. C. Silveira, C. H. Pavam, *Tetrahedron*, **58**, 7437 (2002).

**М. А. Шрамко, Д. В. Дарьин, П. С. Лобанов\***

Санкт-Петербургский государственный университет,  
С.-Петербург 198504, Россия  
e-mail: [pslob@mail.ru](mailto:pslob@mail.ru)

Поступило 17.02.2009