

Г. Ф. Рудаков<sup>1\*</sup>, М. В. Дубовис<sup>1</sup>, А. С. Кулагин<sup>1</sup>,  
К. В. Царькова<sup>1</sup>, А. С. Головешкин<sup>1</sup>, В. Ф. Жилин<sup>1</sup>

### СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ 6-(1*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)- 4,7-ДИГИДРО-1,3,5-ДИОКСАЗЕПИНОВ

Разработан удобный метод синтеза 6-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов на примере реакции дезоксигенирования 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазолов триэтилфосфитом.

**Ключевые слова:** 1,3,5-диоксазепины, геминальные нитроазиды, 5-нитро-1,3-диоксаны, 1,2,3-триазолы, триэтилфосфит, дезоксигенирование, 1,3-диполярное циклоприсоединение, окислительное азидирование.

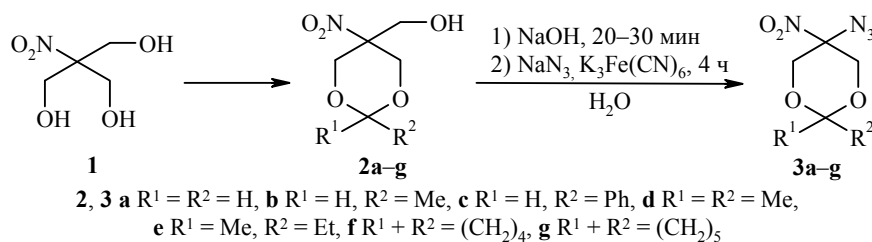
Дезоксигенирование нитроароматических соединений в присутствии органических соединений трёхвалентного фосфора приводит к образованию широкого спектра азотсодержащих гетероциклов [1–4]. Реакция протекает ступенчато через стадию образования нитрена [5–8], который, в случае наличия в *орто*-положении нуклеофильного центра, приводит к формированию конденсированной гетероциклической системы. Используя подобный приём, можно сконструировать как пяти-, так и шестичленные азотсодержащие гетероциклы [9–11]. Отсутствие в *орто*-положении подходящей реакционной группы в ряде случаев приводит к расширению бензольного цикла. Нитрен в такой ситуации внедряется по связи C–C, что приводит к образованию 3*H*-азепинов [12, 13].

Направление и глубина данной реакции в алифатическом ряду зависит от строения исходного нитроалкана и свойств восстанавливающего агента. К настоящему времени известно несколько способов дезоксигенирования первичных и вторичных нитроалканов соединениями трёхвалентного фосфора, приводящих к образованию нитрилов [14–17], аминов [18] и производных оксимов [15, 19–21].

Информация о реакционной способности в аналогичных условиях третичных нитросоединений остаётся недостаточной. С одной стороны, взаимодействие 2-галоген-2-нитропропанов с триэтилфосфитом приводит к образованию фосфорных эфиров оксимов [20], а  $\alpha$ -хлорнитроциклоалканы реагируют с трифенилфосфином с расширением цикла [22]. С другой стороны, дезоксигенирование геминальных нитронитрозосоединений триэтилфосфитом, независимо от их строения, протекает по нитрозогруппе и сопровождается внедрением атома азота по связи C–N с образованием нитриминов [23].

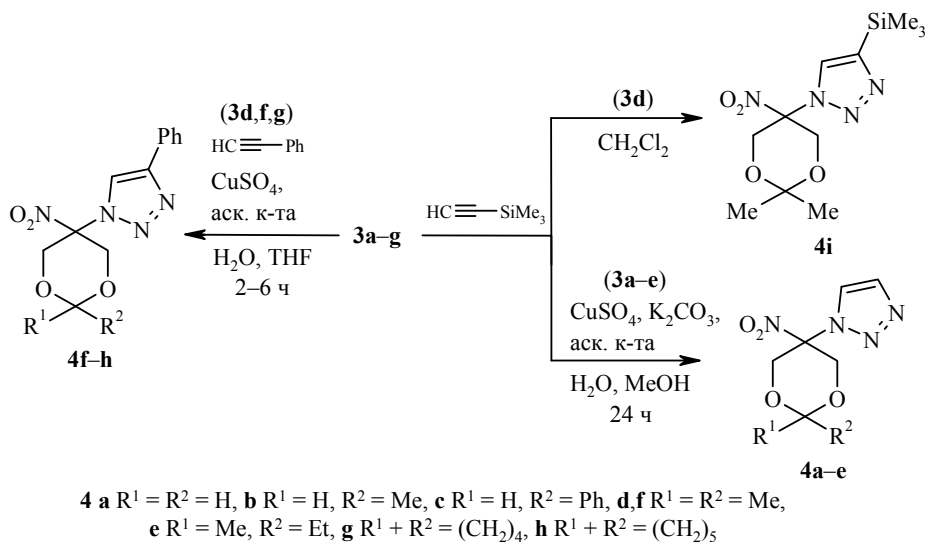
В представленной работе была исследована возможность трансформации нитрогруппы под действием триэтилфосфита в ряду производных 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазола. Исходные соединения были синтезированы из 2-гидроксиметил-2-нитропропан-1,3-диола (**1**) в три стадии. На первой стадии нитроспирт **1** конденсировали с диметоксиметаном [24], альдегидами или кетонами [25] в присутствии кислотных катализаторов, получая соответственно соединения **2a**, **2b,c** и **2d–g**. В дальнейшем гидроксиметильные производные **2a–g** подвергали окислительному азиди-

рованию в присутствии  $K_3[Fe(CN)_6]$  в щелочной среде и получали таким образом 5-азидо-5-нитро-1,3-диоксаны **3a–g** [26].



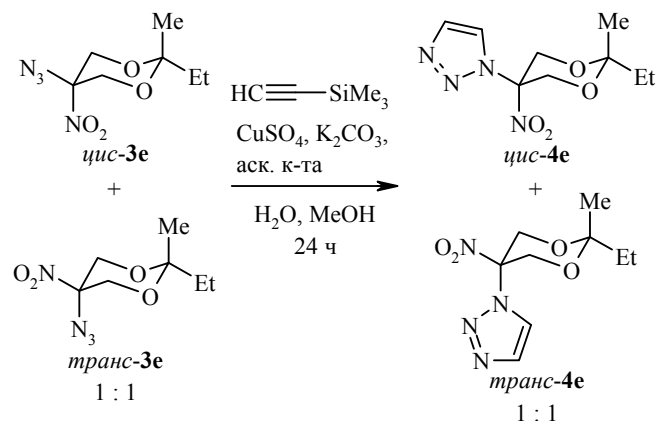
Как было показано ранее [27], гетероциклические  $\alpha$ -нитроазиды охотно вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения к замещённым ацетиленам. Независимо от строения алифатического гетероцикла, в условиях термической циклизации с терминальными ацетиленами образуется смесь 1,4- и 1,5-триазолов. Проведение циклизации в присутствии солей одновалентной меди приводит к селективному получению 1,4-замещённых триазолов.

В представленной работе нами были использованы как 1-замещённые, так и 1,4-дизамещённые 1,2,3-триазолы. Монозамещённые триазолы **4a–e** были синтезированы из соответствующих нитроазидов **3a–e** и триметилсилил-ацетилена (ТМСА). Реакцию проводили при комнатной температуре в водно-метанольной среде в присутствии сульфата меди, аскорбиновой кислоты и карбоната калия [28]. Было установлено, что, независимо от строения 5-азидо-5-нитро-1,3-диоксана, процесс протекает селективно без образования триметилсилилзамещённых триазолов (спектроскопия ЯМР, жидкостная хроматография–масс-спектрометрия (ЖХ/МС)). Выход целевых продуктов практически не зависит от порядка смешения компонентов, а скорость реакции в основном определяется растворимостью реагентов.



На примере эквимольной (1:1) смеси стереоизомеров *цис*-**3e** и *транс*-**3e** [26] было показано, что реакция циклоприсоединения одинаково успешно проходит для обоих соединений. Соотношение *цис*-1-(2-метил-5-нитро-2-этил-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазола (*цис*-**4e**) и *транс*-1-(2-метил-5-нитро-2-этил-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазола (*транс*-**4e**), определён

ное на основании результатов спектроскопии ЯМР и корреляционного эксперимента NOESY, осталось неизменным – 1:1.



1,4-Дизамещённые триазолы **4f–h** были получены присоединением азидов **3d, f, g** к фенилацетилену в присутствии аскорбиновой кислоты и сульфата меди(II), а 1-(2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-4-триметилсилил-1*H*-1,2,3-триазол (**4i**) синтезирован из азида **3d** и ТМСА в отсутствие катализатора [27].

Все триазолы **4a–i** являются бесцветными кристаллическими веществами, в инфракрасных спектрах которых присутствуют полосы асимметричных ( $1563\text{--}1585\text{ см}^{-1}$ ) и симметричных ( $1332\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ ) колебаний нитрогруппы. Интенсивность данных полос зависит от строения молекулы. Переход к спиродиоксанам **4g, h** приводит к значительному увеличению интенсивности полосы асимметричных колебаний и уменьшению интенсивности полосы симметричных колебаний.

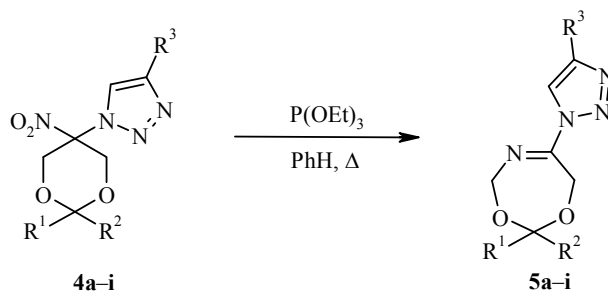
Характер сигналов метиленовых протонов диоксанового цикла (положения 4 и 6) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  определяется присутствием метинового протона в положении 2 цикла. В спектрах соединений **4a, d–i** резонансные сигналы неэквивалентных аксиальных и экваториальных протонов обнаруживаются в виде двух дублетов с константами геминального спин-спинового взаимодействия  $12.2\text{--}13.2$  Гц, что характерно для замещённых 1,3-диоксанов [29]. В спектрах соединений **4b, c** каждый дублет трансформируется в дублет триплетов ( $^2J = 12.2$ ,  $^4J = 1.6$  Гц). Отнесение сигналов атомов углерода было проведено с привлечением двумерных корреляционных спектров HSQC и HMBC (табл. 1). На примере спектра HMBC спиродиоксана **4g** обнаружено, что как метиленовые протоны 1,4- $\text{CH}_2$  и 2,3- $\text{CH}_2$  циклопентанового кольца (1.58–1.66 и 1.87–1.94 м. д. соответственно), так и экваториальные (4.85 м. д.) и аксиальные (5.11 м. д.) метиленовые протоны диоксанового цикла коррелируют с атомом углерода C-5 (111.2 м. д.). В свою очередь, сигналы аксиальных протонов диоксана (5.11 м. д.) образуют кросс-пики с сигналами обоих четвертичных атомов углерода C-5 и C-8 (111.2 и 91.2 м. д. соответственно). Таким образом, можно утверждать, что в спектрах соединений исследованного ряда резонансный сигнал атома углерода в положении 5 диоксанового цикла находится в более сильном поле (90.4–91.7 м. д.), чем сигнал атома углерода в положении 2 цикла (92.9–111.2 м. д.). Все полученные соединения однозначно регистрируются в условиях химической ионизации при атмосферном давлении в виде положительно заряженных ионов  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100%).

Таблица 1

Обнаруженные корреляции  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  в спектрах HSQC и HMBC соединения 4g

$^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.	$^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.	
	HSQC	HMBC
1.58–1.66	22.5; 22.9	22.5; 22.9; 32.8; 35.2; 111.2
1.87–1.94	32.8; 35.2	22.5; 22.9; 32.8; 35.2; 111.2
4.85	63.4	63.4; 111.2
5.11	63.4	63.4; 91.2; 111.2
7.38	128.4	125.3
7.48	128.8	125.3; 128.8
7.89	125.3	125.3; 128.4; 146.9
9.19	120.9	146.9

Изучение реакции дезоксигенирования 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазолов **4a–i** проводили в бензоле с избытком триэтилфосфита (5–10 экв.). Ход реакции контролировали методами ТСХ и ЖХ/МС. Выделение целевых соединений проводили после удаления растворителя и избытка триэтилфосфита методом колоночной хроматографии.



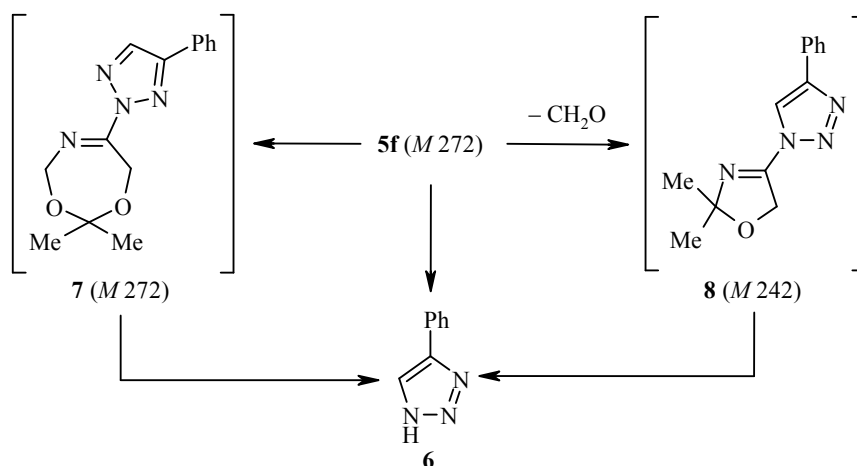
- 4, 5 a**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ , **b**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ , **c**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , **d**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  
**e**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ , **f**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ , **g**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  
**h**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ , **i**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$

Было обнаружено, что реакция начинается при комнатной температуре и сопровождается селективным образованием 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов **5a–i**. Скорость слабо зависит от строения нитросоединения и прежде всего определяется избытком триэтилфосфита. Увеличение температуры позволяет снизить время реакции с 35–40 до 5–15 ч, однако в ряде случаев приводит к существенному уменьшению выхода целевых соединений. На примере нитродиксана **4f** методом ЖХ/МС установлено, что при температуре 80–110 °С дезоксигенирование сопровождается частичной деструкцией с образованием 4-фенил-1,2,3-триазола (**6**).

Анализ результатов ЖХ/МС показал, что разложение протекает с образованием трёх соединений. Кроме целевого продукта **5f** (время удержания  $t_r$  2.68 мин,  $m/z$  273  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 255  $[\text{M}+\text{H}-\text{N}_2]^+$  (20)) и 4-фенил-1,2,3-триазола (**6**) ( $t_r$  1.82 мин,  $m/z$  146  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100)) наблюдаются хроматографические пики веществ с временами удержания 2.57 (соединение **7**,  $m/z$  273  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100)) и 2.62 мин (соединение **8**,  $m/z$  243 (41), 215 (25), 146 (100)). Масса иона 273, равная массе иона целевого соединения, а также отсутствие при ионизации элиминирования азота и увеличение полярности соединения позволяют говорить о возможном образовании 2-замещённого 1,2,3-триазола **7** за счёт миграции диоксазепинового заместителя в положение 2 триазольного цикла. Подобные термические перегруппировки описаны в

литературе для некоторых 1-алкилзамещённых 1,2,3-триазолов [30–32], однако проведённый нами термолиз нитродиоксана **4f** не привёл к образованию 2-замещённого 1,2,3-триазола даже при 110 °С.

Масса 243 может принадлежать протонированному иону оксазолина **8**, образующемуся при рециклизации диоксазепинового цикла. Таким образом, механизм синтеза 4-фенил-1,2,3-триазола (**6**) не вполне очевиден. Он может образовываться как напрямую из диоксазепина **5f**, так и из продуктов его превращения.

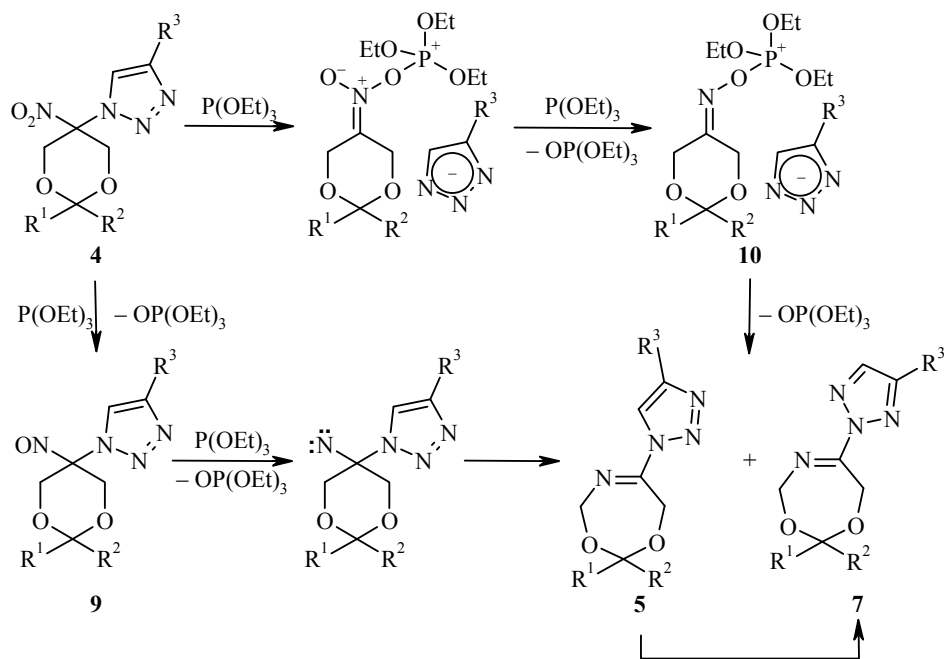


Проведение термолиза диоксазепина **5f** показало, что при нагревании в толуоле (110 °С) 4-фенил-1,2,3-триазол (**6**) образуется и в отсутствие соединений фосфора. Реакция протекает медленно, а в качестве побочного продукта образуется лишь 2-замещённый 1,2,3-триазол **7**.

По всей видимости, реакция дезоксигенирования в исследованном ряду имеет ступенчатый характер и протекает аналогично дезоксигенированию геминальных хлорнитроциклоалканов трифенилфосфином [22]. Проведённое исследование показало, что взаимодействие 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазолов **4a–i** с триэтилфосфитом происходит без заметного теплового эффекта и изменения окраски раствора, что не характерно для дезоксигенирования нитрозосоединений [23]. Попытка зафиксировать промежуточные 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазолы **9** хроматографическими методами (ЖХ/МС и ТСХ) также не привела к положительным результатам. Даже в условиях недостатка триэтилфосфита и рассредоточенной его дозировки сразу же фиксировался целевой 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин **5**.

Таким образом, наиболее вероятный маршрут расширения диоксанового цикла проходит через стадию образования ионной пары **10**. При этом образование 2-замещённого 1,2,3-триазола **7** может происходить как прямо из ионной пары **10**, так и из целевого продукта **5** в результате перегруппировки.

4,7-Дигидро-1,3,5-диоксазепины **5a–i** являются бесцветными кристаллическими веществами. В инфракрасных спектрах соединений отсутствуют полосы колебаний нитрогруппы и появляется интенсивная полоса в области колебаний связи  $\text{C}=\text{N}$  ( $1691\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ). В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области слабого поля, наряду с резонансными сигналами атомов углерода вицинального триазола, обнаруживается сигнал в интервале 152–153 м. д. При помощи



спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС спиродииоксазепина **5g** установлено, что сигнал атома углерода C-9 с химическим сдвигом 152.1 м. д. коррелирует с сигналами метиленовых протонов 7- $\text{CH}_2$  и 10- $\text{CH}_2$  4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинового кольца (5.40 и 5.19 м. д. соответственно). В спектре  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  НМВС соединения **5g**, наряду с корреляцией протона триазольного кольца (9.00 м. д.) со всеми тремя атомами азота триазола (264, 353 и 359 м. д.), обнаруживается корреляция метиленовых протонов 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинового цикла с атомом азота, имеющим химический сдвиг 288 м. д. (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют об изменении гибридизации атома углерода, находящегося рядом с метиленовыми группами ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), и появлении в структуре иминиевого фрагмента  $\text{C}=\text{N}$ .

Все 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепины **5a-i** однозначно регистрируются при химической ионизации в виде положительно заряженных ионов  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100%). При этом наличие фенильного заместителя в триазольном цикле приводит к частичной экструзии азота и появлению в масс-спектрах продуктов **5f-h** слабоинтенсивной полосы ( $I_{\text{отн}}$  16–20%), соответствующей иону  $[\text{M}+\text{H}-\text{N}_2]^+$ .

Таблица 2

$^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.	$^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.		$^{15}\text{N}$ , $\delta$ , м. д.
	HSQC	$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ НМВС	$^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ НМВС
1.66	23.3	23.3; 34.8; 114.7	–
1.89	34.8	23.3; 34.8; 114.7	–
5.19	62.2	62.2; 114.7; 152.1	288
5.40	75.2	75.2; 114.7; 152.1	288
7.36	128.5	125.6	–
7.44	128.9	125.6; 128.9; 129.6; 146.8	–
7.95	125.6	125.6; 128.5; 146.8;	–
9.00	118.1	118.1; 146.8	264; 353; 359

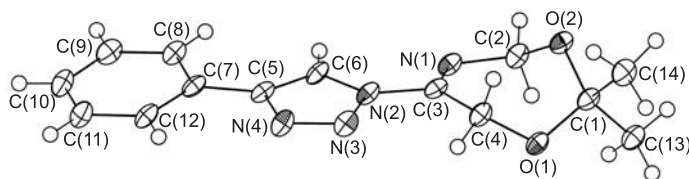


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **5f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

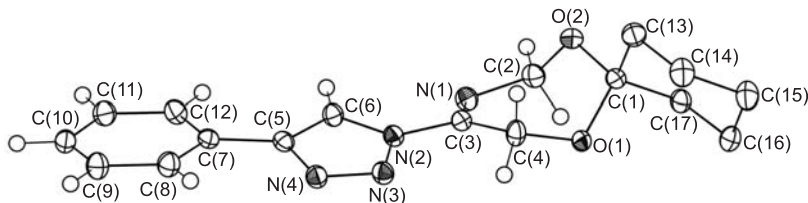


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **5h** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Метиленовые атомы водорода при атомах C(13)–C(17) не отображены

Окончательное подтверждение структуры новых гетероциклических соединений было выполнено методом рентгеноструктурного анализа. На примере соединений **5f,h** установлено, что 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепиновый цикл находится в конформации "твист–кресло" (рис. 1, 2), в обеих структурах торсионный угол C(2)–N(1)–C(3)–C(4) близок к 0° (–2.6(5) в молекуле **5f** и –5.87(17) в молекуле **5h**). Связь C=N практически копланарна фенилтриазольному фрагменту: диэдральный угол между плоскостью триазольного кольца и плоскостью, образованной атомами N(1)–C(3)–N(2), составляет 5.38(18)° в молекуле **5f** и 16.45(10)° в молекуле **5h**. При этом сопряжение связи C(3)=N(1) с фенилтриазольным фрагментом отсутствует, так как в обоих случаях связь C(3)–N(2) (длина связи 1.432(4) в молекуле **5f** и 1.4333(13) Å в молекуле **5h**) одинарная, а связь C(3)–N(1) – двойная (длина связи 1.265(4) в молекуле **5f** и 1.2597(14) Å в молекуле **5h**). Аналогичная картина наблюдается в ряду *N*-имидоилбензотриазолов [33, 34]. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах обоих соединений представлены контактами CH···O и CH···N.

4,7-Дигидро-1,3,5-диоксазепины представляют собой практически не изученную гетероциклическую систему. В литературе отмечено лишь несколько примеров их синтеза при термоллизе и фотоллизе циклоаддуктов 1-азиринов с дифенилкетеном в соотношении 1:2 [35].

В представленной работе впервые показана возможность дезоксигенирования нитрогруппы в производных 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазола с образованием ряда производных 6-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепина. Разработанный метод может быть использован для получения ранее недоступных 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов, что позволит исследовать свойства и реакционную способность 1,3,5-диоксазепинового кольца, содержащего в положении 6 триазольный заместитель.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Thermo Nicolet 360 FTIR в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на приборе Varian Mercury Plus (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Корреляционные спектры

HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC и  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC соединений **4g** и **5g** записаны на спектрометре Bruker Avance II (рабочие частоты для ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  – 300, 76 и 30 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$  при температуре 21 °С. В спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  химические сдвиги определены с точностью до целых относительно  $\text{NH}_3$  как внешнего стандарта. ЖХ/МС выполнена на приборе Thermo Finnigan Surveyor MSQ в условиях градиентного элюирования и химической ионизации при атмосферном давлении с одновременной регистрацией положительно и отрицательно заряженных ионов. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Perkin Elmer 2400 серии II. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Для очистки полученных соединений методом колоночной хроматографии использован силикагель Дюрасил Н 40–63 мкм.

Соединения **1** [36], **2a** [24], **2b** [37], **3a–f** [26] и **4f,i** [27] синтезированы с использованием опубликованных методик. Фенилацетилен, триметилсилилацетилен и триэтилфосфит, использованные в работе, получены от фирмы Aldrich.

**(5-Нитро-1,3-диоксан-5-ил)метанол (2a)** [24]. Выход 63%. Т. пл. 47–48 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1057 (C–O); 1350, 1544 ( $\text{NO}_2$ ); 2782, 2879, 2946, 3007 (C–H), 3451 (O–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.67 (2H, д,  $^3J = 5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3.97 (2He, д,  $^2J = 12.0$ ) и 4.50 (2Ha, д,  $^2J = 12.0$ ,  $2\text{OCH}_2\text{C}$ ); 4.70 (1He, д,  $^2J = 5.8$ ) и 4.85 (1Ha, д,  $^2J = 5.8$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 5.44 (1H, т,  $^3J = 5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

**(2-Метил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метанол (2b)** [37]. Выход 56%. Т. пл. 67–68 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1066 (C–O); 1354, 1550 ( $\text{NO}_2$ ); 2804, 2901, 2944, 2995 (C–H), 3485 (O–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.15 (3H, д,  $^3J = 5.0$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 3.60 (2H, д,  $^3J = 5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3.93 (2He, д,  $^2J = 12.8$ ) и 4.58 (2Ha, д,  $^2J = 12.8$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 4.74 (1H, к,  $^3J = 5.0$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 5.37 (1H, т,  $^3J = 5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

**Получение замещённых (5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метанолов 2c–g** (общая методика). К раствору 1.2 ммоль 2-гидроксиметил-2-нитропропан-1,3-диола (**1**) в 5 мл сухого ТГФ добавляют 1.3 ммоль кетона (или альдегида). К полученной смеси при комнатной температуре и перемешивании дозируют 1.2 ммоль  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 1–3 ч (контроль ТСХ). По завершении процесса реакционную смесь разбавляют 10 мл насыщенного водного раствора  $\text{NaHCO}_3$  и экстрагируют этилацетатом ( $2 \times 10$  мл). Органический слой сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривают при пониженном давлении. Остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (EtOAc– $n$ -гексан, 1:3). Выходы 5-нитро-1,3-диоксанов **2c,d** [38] составляют 86 и 73% соответственно.

**(2-Метил-5-нитро-2-этил-1,3-диоксан-5-ил)метанол (2e)** – смесь стереоизомеров (~1:1, по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ). Выход 78%. Т. пл. 50–62 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1047, 1098 (C–O); 1351, 1547, 1561 ( $\text{NO}_2$ ); 2893, 2933, 2950, 2988 (C–H); 3384, 3420 (O–H). **цис-Изомер (цис-2e)**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.77 (3H, т,  $^3J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.36 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.52 (2H, к,  $^3J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.70 (2H, д,  $^3J = 5.7$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.07 (2He, д,  $^2J = 13.2$ ) и 4.37 (2Ha, д,  $^2J = 13.2$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 5.46 (1H, т,  $^3J = 5.7$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 17.5 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ); 32.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 61.3 (C-4,6); 62.5 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 87.9 (C-5); 99.8 (C-2). **транс-Изомер (транс-2e)**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.82 (3H, т,  $^3J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.77 (2H, к,  $^3J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.75 (2H, д,  $^3J = 5.7$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.02 (2He, д,  $^2J = 13.2$ ) и 4.31 (2Ha, д,  $^2J = 13.2$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 5.48 (1H, т,  $^3J = 5.7$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 22.8 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ); 25.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 60.7 (C-4,6); 62.6 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 87.1 (C-5); 100.4 (C-2). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 206  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100) (для обоих изомеров).

**(8-Нитро-6,10-диоксапиридо[4.5]дец-8-ил)метанол (2f)**. Выход 80%. Т. пл. 101–103 °С ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1065, 1107 (C–O); 1339, 1546 ( $\text{NO}_2$ ); 2874, 2961 (C–H); 3404, 3345 (O–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.50–1.63 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 1.70 (2H, т,  $^3J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1.87 (2H, т,  $^3J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.70 (2H, д,  $^3J = 5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.00 (2He, д,  $^2J = 13.2$ ) и 4.38 (2Ha, д,  $^2J = 13.2$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 5.38 (1H, т,  $^3J = 5.6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.9 (C-2,3); 29.3 и 34.4 (C-1,4); 60.6 (C-7,9); 62.3 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 87.5 (C-8); 96.9 (C-5). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 218  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).



**(3-Нитро-1,5-диоксаспиро[5.5]ундец-3-ил)метанол (2g).** Выход 88%. Т. пл. 95–96 °С (EtOH) (т. пл. 96–97 °С (с разл.) (MeOH–H<sub>2</sub>O) [39]). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1056, 1106 (C–O); 1352, 1554 (NO<sub>2</sub>); 2856, 2934 (C–H); 3403 (O–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.30–1.53 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 1.76–1.82 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.71 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 5.4, CH<sub>2</sub>OH); 4.04 (2He, д, <sup>2</sup>*J* = 13.2) и 4.33 (2Ha, д, <sup>2</sup>*J* = 13.2, 2OCH<sub>2</sub>); 5.36 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 5.4, CH<sub>2</sub>OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.9 и 22.0 (C-8,10); 24.8 (C-9); 28.6 и 34.8 (C-7,11); 60.3 (C-2,4); 62.4 (CH<sub>2</sub>OH); 87.6 (C-3); 98.2 (C-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 232 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**Получение геминальных азидонитро-1,3-диоксанов 3a–g** (общая методика). К раствору 2.00 г (50 ммоль) NaOH в 10 мл воды добавляют 10 ммоль 5-гидроксиметил-5-нитро-1,3-диоксана **2a–g** и перемешивают при комнатной температуре в течение 20–30 мин. К полученной смеси быстро добавляют раствор 3.25 г (50 ммоль) NaN<sub>3</sub> в 10 мл воды и выливают в интенсивно перемешиваемый раствор 16.46 г (50 ммоль) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> в 70 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч и экстрагируют EtOAc (3×20 мл). Объединённый экстракт промывают водой и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют при пониженном давлении, а остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Выходы азидонитродиоксанов **3a–f** составили 64, 66, 81, 71, 70 и 60% соответственно. Характеристики соединений **3a–f** соответствуют ранее приведённым в работе [26].

**3-Азидо-3-нитро-1,5-диоксаспиро[5.5]ундекан (3g).** Выход 75%. Бесцветное масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1111 (C–O), 1335, 1557 (NO<sub>2</sub>), 2124 (N<sub>3</sub>), 2861, 2939 (C–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.34–1.47 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.66–1.78 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.16 (2He, д, <sup>2</sup>*J* = 12.8) и 4.46 (2Ha, д, <sup>2</sup>*J* = 12.8, 2OCH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.9 (C-8,10); 24.6 (C-9); 31.5 и 31.9 (C-7,11); 61.4 (C-2,4); 94.2 (C-3); 99.1 (C-6). Найдено, %: C 44.65; H 5.81; N 22.87. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 44.63; H 5.83; N 23.13.

**Получение 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1H-1,2,3-триазолов 4a–i** (общая методика). А. К раствору 6.25 ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 1 ммоль аскорбиновой кислоты в 10 мл воды при перемешивании и комнатной температуре последовательно приливают раствор 6 ммоль триметилсилилацетилена в 20 мл метилового спирта, 0.5 ммоль CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O в 10 мл воды и 5 ммоль 5-азидо-5-нитро-1,3-диоксана **3a–e** в 20 мл MeOH. Реакционную смесь перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 мл). Объединённый экстракт промывают 20 мл воды и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, а остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве подвижной фазы смесь EtOAc–*n*-гексан, 1:1.

Б. К раствору 0.1 моль 5-азидо-5-нитро-1,3-диоксана **3d,f,g** и 0.12 моль фенилацетилена в 20 мл ТГФ при комнатной температуре приливают раствор 0.05 моль аскорбиновой кислоты в 10 мл воды и раствор 0.015 моль CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O в 5 мл воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 2–6 ч при комнатной температуре. После завершения реакции (ТСХ) смесь разбавляют 20 мл воды и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 20 мл). Органический слой сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляют в вакууме, а остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве подвижной фазы смесь EtOAc–*n*-гексан, 1:1.

Выход и характеристики триазола **4i** соответствуют литературным [27].

**1-(5-Нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1H-1,2,3-триазол (4a).** Выход 65% (метод А). Т. пл. 93–95 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1154 (C–O); 1332, 1569 (NO<sub>2</sub>); 2855, 2869, 2933, 2983 (C–H); 3117, 3151 (=C–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.85 (2He, д, <sup>2</sup>*J* = 12.4, 2OCH<sub>2</sub>C); 4.92 (1He, д, <sup>2</sup>*J* = 6.0) и 5.02 (1Ha, д, <sup>2</sup>*J* = 6.0, OCH<sub>2</sub>O); 5.15 (2Ha, д, <sup>2</sup>*J* = 12.4, 2OCH<sub>2</sub>C); 7.97 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 1.2, H-4 триазол); 8.73 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 1.2, H-5 триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 67.7 (C-4,6); 90.7 (C-5); 92.9 (C-2); 124.7 (C-5 триазол); 134.1 (C-4 триазол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 201 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 36.02; H 4.01; N 27.96. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 36.00; H 4.03; N 27.99.

**1-(2-Метил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1H-1,2,3-триазол (4b).** Выход 41% (метод А). Т. пл. 116–119 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1113 (C–O); 1337, 1572 (NO<sub>2</sub>); 2855, 2897, 2928, 2950 (C–H); 3143, 3168 (=C–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.

(*J*, Гц): 1.14 (3H, д,  $^3J = 5.2$ ,  $\underline{\text{CH}_3\text{CH}}$ ); 4.78 (2He, д, т,  $^2J = 12.2$ ,  $^4J = 1.6$ ,  $2\text{CH}_2$ ); 5.07 (1H, к,  $^3J = 5.2$ ,  $\underline{\text{CH}_3\text{CH}}$ ); 5.23 (2Ha, д, т,  $^2J = 12.2$ ,  $^4J = 1.6$ ,  $2\text{CH}_2$ ); 7.97 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-4 триазол); 8.79 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 19.5 ( $\text{CH}_3$ ); 66.1 (C-4,6); 90.4 (C-5); 99.2 (C-2); 126.0 (C-5 триазол); 134.6 (C-4 триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 215  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 39.44; H 4.67; N 26.23.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 39.25; H 4.71; N 26.16.

**1-(5-Нитро-2-фенил-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазол (4c).** Выход 60% (метод А). Т. пл. 150–151 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1116 (C–O); 1340, 1585 ( $\text{NO}_2$ ); 2855, 2887, 2923, 2958 (C–H); 3113, 3151 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.04 (2He, д, т,  $^2J = 12.2$ ,  $^4J = 1.6$ ) и 5.42 (2Ha, д, т,  $^2J = 12.2$ ,  $^4J = 1.6$ ,  $2\text{CH}_2$ ); 5.97 (1H, с, CH); 7.22–7.25 (2H, м, H Ph); 7.30–7.34 (3H, м, H Ph); 8.00 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-4 триазол); 8.87 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 68.5 (C-4,6); 90.6 (C-5); 100.7 (C-2); 125.8 (C-2,6 Ph); 126.0 (C-3,5 Ph); 126.1 (C-5 триазол); 129.1 (C-4 Ph); 134.0 (C-4 триазол); 136.0 (C-1 Ph). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 277  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 52.04; H 4.51; N 20.17.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 52.17; H 4.38; N 20.28.

**1-(2,2-Диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазол (4d).** Выход 73% (метод А). Т. пл. 104–105 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1103 (C–O); 1375, 1570 ( $\text{NO}_2$ ); 2852, 2922, 2998 (C–H); 3149, 3164 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.80 (2He, д,  $^2J = 13.2$ ) и 5.06 (2Ha, д,  $^2J = 13.2$ ,  $2\text{CH}_2$ ); 7.95 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-4 триазол); 8.71 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.6 ( $\text{CH}_3$ ); 24.9 ( $\text{CH}_3$ ); 61.9 (C-4,6); 91.3 (C-5); 99.6 (C-2); 124.9 (C-5 триазол); 134.1 (C-4 триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 229  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 42.15; H 5.21; N 24.49.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 42.10; H 5.30; N 24.55.

**1-(2-Метил-5-нитро-2-этил-1,3-диоксан-5-ил)-1*H*-1,2,3-триазол (4e)** – смесь стерео-изомеров (1:1, по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ). Выход 52% (метод А). Т. пл. 50–54 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1107 (C–O); 1337, 1564 ( $\text{NO}_2$ ); 2887, 2936, 2950, 2985 (C–H); 3119 (=C–H). **1-(2-транс-Изомер (транс-4e)).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.69 (3H, т,  $^3J = 7.6$ ,  $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ ); 1.40 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.67 (2H, к,  $^3J = 7.6$ ,  $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ ); 4.85 (2He, д,  $^2J = 12.8$ ) и 5.00 (2Ha, д,  $^2J = 12.8$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 7.95 (1H, д,  $^3J = 1.6$ , H-4 триазол); 8.73 (1H, д,  $^3J = 1.6$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.1 ( $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ ); 20.3 ( $\underline{\text{CH}_3\text{C}}$ ); 30.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 61.7 (C-4,6); 91.2 (C-5); 101.0 (C-2); 125.1 (C-5 триазол); 133.9 (C-4 триазол). **цис-Изомер (цис-4e).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.83 (3H, т,  $^3J = 7.4$ ,  $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ ); 1.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.70 (2H, к,  $^3J = 7.4$ ,  $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ ); 4.76 (2He, д,  $^2J = 12.8$ ) и 5.10 (2Ha, д,  $^2J = 12.8$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 7.94 (1H, д,  $^3J = 1.6$ , H-4 триазол); 8.69 (1H, д,  $^3J = 1.6$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.0 ( $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ ); 18.2 ( $\underline{\text{CH}_3\text{C}}$ ); 28.1 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 61.6 (C-4,6); 91.2 (C-5); 100.8 (C-2); 124.4 (C-5 триазол); 133.8 (C-4 триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 243  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100) (для обоих изомеров). Найдено, %: C 44.25; N 5.76; N 23.31.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 44.63; H 5.83; N 23.13.

**1-(2,2-Диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол (4f).** Выход 87% (метод Б). Т. пл. 161–163 °С (EtOH) (т. пл. 53–56 °С [27] приведена для продукта-сырца). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.43 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.44 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.86 (2He, д,  $^2J = 12.8$ ) и 5.10 (2Ha, д,  $^2J = 12.8$ ,  $2\text{CH}_2$ ); 7.38 (1H, т,  $^3J = 7.2$ , H-4 Ph); 7.48 (2H, т,  $^3J = 7.6$ , H-3,5 Ph); 7.90 (2H, д,  $^3J = 7.2$ , H-2,6 Ph); 9.18 (1H, с, H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); 24.7 ( $\text{CH}_3$ ); 61.8 (C-4,6); 91.6 (C-5); 99.6 (C-2); 120.9 (C-5 триазол); 125.3 (C-2,6 Ph); 128.4 (C-4 Ph); 128.8 (C-3,5 Ph); 129.4 (C-1 Ph); 146.9 (C-4 триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 305  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 55.30; H 5.27; N 18.47.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 55.26; H 5.30; N 18.41.

**1-(8-Нитро-6,10-диоксаспиро[4.5]дец-8-ил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол (4g).** Выход 82% (метод Б). Т. пл. 187–189 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1143 (C–O); 1339, 1564 ( $\text{NO}_2$ ); 2855, 2881, 2929, 2968 (C–H); 3106, 3136 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.58–1.66 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 1.87–1.94 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 4.85 (2He, д,  $^2J = 12.8$ ) и 5.11 (2Ha, д,  $^2J = 12.8$ ,  $2\text{OCH}_2$ ); 7.38 (1H, т,  $^3J = 7.2$ , H-4 Ph); 7.48 (2H, т,  $^3J = 7.6$ , H-3,5 Ph); 7.89 (2H, д,  $^3J = 7.2$ , H-2,6 Ph); 9.19 (1H, с, H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.5 и 22.9 (C-2,3); 32.8 и 35.2 (C-1,4); 63.4 (C-7,9); 91.2 (C-8); 111.2 (C-5); 120.9 (C-5

триазол); 125.3 (C-2,6 Ph); 128.4 (C-4 Ph); 128.8 (C-3,5 Ph); 129.3 (C-1 Ph); 146.9 (C-4 триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 331  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 58.41; H 5.57; N 16.84.  $C_{16}H_{18}N_4O_4$ . Вычислено, %: C 58.17; H 5.49; N 16.96.

**1-(3-Нитро-1,5-диоксаспиро[5.5]ундец-3-ил)-4-фенил-1H-1,2,3-триазол (4h).** Выход 76% (метод Б). Т. пл. 167–169 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1142 (C–O); 1338, 1564 ( $\text{NO}_2$ ); 2854, 2885, 2926, 2968 (C–H); 3136 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.37–1.50 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ); 1.72–1.78 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 4.86 (2He, д,  $^2J = 12.8$ ) и 5.09 (2Ha, д,  $^2J = 12.8$ , 2OCH<sub>2</sub>); 7.39 (1H, т,  $^3J = 7.2$ , H-4 Ph); 7.48 (2H, т,  $^3J = 7.6$ , H-3,5 Ph); 7.89 (2H, д,  $^3J = 7.2$ , H-2,6 Ph); 9.17 (1H, с, H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.9 (C-8,10); 24.6 (C-9); 29.8 и 33.0 (C-7,11); 61.2 (C-2,4); 91.7 (C-3); 99.5 (C-6); 120.9 (C-5 триазол); 125.3 (C-2,6 Ph); 128.4 (C-4 Ph); 128.8 (C-3,5 Ph); 129.4 (C-1 Ph); 146.9 (C-4 триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 345  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 59.32; H 5.94; N 16.14.  $C_{17}H_{20}N_4O_4$ . Вычислено, %: C 59.29; H 5.85; N 16.27.

**Получение 6-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов 5a–i** (общая методика). Смесь 0.5 ммоль 1-(5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1H-1,2,3-триазола **4a–i** и 3 ммоль триэтилфосфита в 10 мл бензола перемешивают при кипении. По завершении реакции (5–15 ч, ТСХ) растворитель отгоняют при пониженном давлении. Остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве подвижной фазы смесь EtOAc–*n*-гексан, 1:5. При необходимости продукт кристаллизуют из этилового спирта.

**6-(1H-1,2,3-Триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5a).** Выход 41%. Т. пл. 102–105 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1009, 1097 (C–O); 1694 (C=N); 2906, 2954, 2991 (C–H); 3127, 3164 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.99 (2H, с, OCH<sub>2</sub>O); 5.25 (2H, т,  $^5J = 1.6$ , CCH<sub>2</sub>O); 5.41 (2H, т,  $^5J = 1.6$ , NCH<sub>2</sub>O); 7.88 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-4 триазол); 8.53 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 65.2 (C-7); 77.9 (C-4); 95.0 (C-2); 121.9 (C-5 триазол); 133.9 (C-4 триазол); 152.1 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 169  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 42.95; H 4.91; N 33.12.  $C_6H_8N_4O_2$ . Вычислено, %: C 42.86; H 4.80; N 33.32.

**2-Метил-6-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5b).** Выход 72%. Т. пл. 67–70 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1004, 1119 (C–O); 1699 (C=N); 2915, 2988 (C–H); 3135, 3160 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (3H, д,  $^3J = 5.2$ , CHCH<sub>3</sub>); 5.11 (1H, д, т,  $^2J = 16.8$ ,  $^5J = 1.6$ , CCH<sub>2</sub>O); 5.24–5.29 (2H, м, CCH<sub>2</sub>O, CHCH<sub>3</sub>); 5.33 (1H, д, т,  $^2J = 16.8$ ,  $^5J = 1.4$ ) и 5.51 (1H, д, т,  $^2J = 14.8$ ,  $^5J = 1.6$ , NCH<sub>2</sub>O); 7.88 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-4 триазол); 8.53 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.6 (CH<sub>3</sub>); 62.8 (C-7); 75.3 (C-4); 99.9 (C-2); 121.9 (C-5 триазол); 133.9 (C-4 триазол); 152.1 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 183  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 46.35; H 5.62; N 30.41.  $C_7H_{10}N_4O_2$ . Вычислено, %: C 46.15; H 5.53; N 30.75.

**6-(1H-1,2,3-Триазол-1-ил)-2-фенил-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5c).** Выход 89%. Т. пл. 97–100 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1012, 1088 (C–O); 1695 (C=N); 2875, 2902, 2925, 2974 (C–H); 3131, 3148 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.29 (2H, уш. с, CCH<sub>2</sub>O); 5.44 (1H, д, т,  $^2J = 14.8$ ,  $^5J = 1.6$ ) и 5.49 (1H, д, т,  $^2J = 14.8$ ,  $^5J = 1.6$ , NCH<sub>2</sub>O); 6.14 (1H, с, CHPh); 7.35–7.52 (5H, м, H Ph); 7.91 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-4 триазол); 8.57 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 63.2 (C-7); 75.8 (C-4); 100.9 (C-2); 121.9 (C-5 триазол); 126.0 (C-2,6 Ph); 128.2 (C-3,5 Ph); 128.7 (C-4 Ph); 133.9 (C-4 триазол); 137.0 (C-1 Ph); 152.0 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 245  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 58.94; H 4.88; N 23.05.  $C_{12}H_{12}N_4O_2$ . Вычислено, %: C 59.01; H 4.95; N 22.94.

**2,2-Диметил-6-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5d).** Выход 61%. Т. пл. 86–87 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1009, 1086 (C–O); 1698 (C=N); 2878, 2926, 2944, 2993 (C–H); 3134, 3159 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.44 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 5.20 (2H, т,  $^5J = 1.8$ , CCH<sub>2</sub>O); 5.37 (2H, т,  $^5J = 1.8$ , NCH<sub>2</sub>O); 7.87 (1H, уш. с, H-4 триазол); 8.52 (1H, уш. с, H-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.3 (2CH<sub>3</sub>); 60.5 (C-7); 73.1 (C-4); 102.4 (C-2); 121.8 (C-5 триазол); 133.8 (C-4 триазол); 151.7 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 197  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 48.95; H 6.20; N 28.50.  $C_8H_{12}N_4O_2$ . Вычислено, %: C 48.97; H 6.16; N 28.56.

**2-Метил-6-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)-2-этил-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5e).** Выход 81%. Т. пл. 65–68 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1003, 1087 (C–O); 1700 (C=N); 2856, 2883, 2942, 2974 (C–H); 3134, 3164 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.88 (3H, т,  $^3J = 7.6$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.36 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.77 (2H, к,  $^3J = 7.6$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 5.16 (1H, д, т,  $^2J = 17.2$ ,  $^5J = 1.6$ ) и 5.21 (1H, д, т,  $^2J = 17.2$ ,  $^5J = 1.6$ ,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ); 5.34 (1H, д, т,  $^2J = 15.2$ ,  $^5J = 1.6$ ) и 5.39 (1H, д, т,  $^2J = 15.2$ ,  $^5J = 1.6$ ,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ); 7.86 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , Н-4 триазол); 8.51 (1H, д,  $^3J = 1.2$ , Н-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 19.9 ( $\text{CH}_3$ ); 28.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 60.4 (C-7); 73.0 (C-4); 104.5 (C-2); 121.8 (C-5 триазол); 133.8 (C-4 триазол); 151.8 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 211  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: С 51.35; Н 6.75; N 26.61.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 51.42; Н 6.71; N 26.65.

**2,2-Диметил-6-(4-фенил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5f).** Выход 37% (63% при температуре реакции 50 °С). Т. пл. 103–105 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1017, 1084 (C–O); 1701 (C=N); 2888, 2928, 2972, 2988 (C–H); 3164 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.46 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 5.23 (2H, т,  $^5J = 1.6$ ,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ); 5.42 (2H, т,  $^5J = 1.6$ ,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ); 7.36 (1H, т,  $^3J = 7.4$ , Н-4 Ph); 7.45 (2H, т,  $^3J = 7.6$ , Н-3,5 Ph); 7.96 (2H, д,  $^3J = 7.2$ , Н-2,6 Ph); 9.00 (1H, с, Н-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.3 (2 $\text{CH}_3$ ); 60.5 (C-7); 73.3 (C-4); 102.5 (C-2); 117.8 (C-5 триазол); 125.5 (C-2,6 Ph); 128.3 (C-4 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 129.5 (C-1 Ph); 146.6 (C-4 триазол); 151.7 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 273  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 245  $[\text{M}+\text{H}-\text{N}_2]^+$  (18). Найдено, %: С 61.52; Н 5.94; N 20.32.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 61.75; Н 5.92; N 20.58.

**9-(4-Фенил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-6,11-диокса-8-азаспиро[4.6]ундец-8-ен (5g).** Выход 52% (67% при температуре реакции 50 °С). Т. пл. 135–137 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1008 (C–O); 1691 (C=N); 2851, 2875, 2928, 2957 (C–H); 3142 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.64–1.68 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 1.89 (4H, т,  $^3J = 7.0$ , 2 $\text{CH}_2$ ); 5.19 (2H, т,  $^5J = 1.6$ ,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ); 5.40 (2H, т,  $^5J = 1.6$ ,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ); 7.36 (1H, т,  $^3J = 7.4$ , Н-4 Ph); 7.44 (2H, т,  $^3J = 7.6$ , Н-3,5 Ph); 7.95 (2H, д,  $^3J = 7.2$ , Н-2,6 Ph); 9.00 (1H, с, Н-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.3 (C-2,3); 34.8 (C-1,4); 62.2 (C-10); 75.2 (C-7); 114.7 (C-5); 118.1 (C-5 триазол); 125.6 (C-2,6 Ph); 128.5 (C-4 Ph); 128.9 (C-3,5 Ph); 129.6 (C-1 Ph); 146.8 (C-4 триазол); 152.1 (C-9). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: 264 (N-1' триазол); 288 (N-8); 353 (N-3' триазол); 359 (N-2' триазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 299  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 271  $[\text{M}+\text{H}-\text{N}_2]^+$  (16). Найдено, %: С 64.39; Н 6.21; N 18.64.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 64.41; Н 6.08; N 18.78.

**10-(4-Фенил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-7,12-диокса-9-азаспиро[5.6]додец-9-ен (5h).** Выход 65%. Т. пл. 148–151 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1015 (C–O); 1697 (C=N); 2850, 2947 (C–H); 3146 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.38–1.53 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ); 1.77 (4H, т,  $^3J = 5.8$ , 2 $\text{CH}_2$ ); 5.23 (2H, уш. с,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ); 5.42 (2H, уш. с,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ); 7.36 (1H, т,  $^3J = 7.4$ , Н-4 Ph); 7.45 (2H, т,  $^3J = 7.6$ , Н-3,5 Ph); 7.95 (2H, д,  $^3J = 7.2$ , Н-2,6 Ph); 8.98 (1H, с, Н-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.4 (C-2,4); 24.6 (C-3); 31.7 (C-1,5); 59.8 (C-11); 72.6 (C-8); 102.4 (C-6); 117.8 (C-5 триазол); 125.5 (C-2,6 Ph); 128.3 (C-4 Ph); 128.7 (C-3,5 Ph); 129.5 (C-1 Ph); 146.6 (C-4 триазол); 151.9 (C-10). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 313  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 285  $[\text{M}+\text{H}-\text{N}_2]^+$  (20). Найдено, %: С 65.51; Н 6.32; N 17.87.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 65.37; Н 6.45; N 17.94.

**2,2-Диметил-6-[4-(триметилсилил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепин (5i).** Выход 72%. Т. пл. 91–94 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 846 (Si–C); 1022, 1094 (C–O); 1699 (C=N); 2900, 2927, 2960, 2993 (C–H); 3153 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.27 (9H, с, 3 $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 1.43 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 5.18 (2H, уш. с,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ); 5.37 (2H, уш. с,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ); 8.52 (1H, с, Н-5 триазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: –1.48 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 23.3 (2 $\text{CH}_3$ ); 60.9 (C-7); 73.2 (C-4); 102.4 (C-2); 127.2 (C-5 триазол); 145.7 (C-4 триазол); 151.7 (C-6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 269  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: С 49.34; Н 7.70; N 20.46.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}$ . Вычислено, %: С 49.23; Н 7.51; N 20.88.

**Термолиз 2,2-диметил-6-(4-фенил-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепина (5f).** Раствор 272 мг (1.00 ммоль) диоксазепина **5f** в 10 мл толуола кипятят в течение 15 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении, а остаток разделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле. Получают 103 мг

(71%) 4-фенил-1,2,3-триазола (**6**) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 144–146 °С (EtOH) (т. пл. 147–148 °С (MeOH–H<sub>2</sub>O) [40]). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 516, 696, 767, 841, 877, 916, 973, 1004, 1084, 1132, 1202, 1230, 1307, 1375, 1454, 1468, 2862, 2963, 3117, 3160. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.33 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.4, H-4 Ph); 7.44 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H-3,5 Ph); 7.84 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H-2,6 Ph); 8.26 (1H, с, H-5); 14.98 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 125.4 (C-2,6 Ph); 127.9 (C-4 Ph); 128.7 (C-3,5Ph, C-5); 130.4 (C-1 Ph); 146.7 (C-4). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 146 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**Рентгеноструктурный анализ соединений 5f,h.** Кристаллы соединения **5f** получены медленным испарением раствора в MeOH при комнатной температуре и нормальном давлении. Кристаллы ромбические, пространственная группа *Pbca*; *a* 9.132(3), *b* 14.614(5), *c* 20.428(7) Å; *V* 2726.0(16) Å<sup>3</sup>; *Z* 8 (*Z'* 1); *d*<sub>выч</sub> 1.327 г·см<sup>-3</sup>; *F*(000) = 1152. Интенсивности 14276 отражений определены при температуре 100 К на дифрактометре Bruker APEX II DUO (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  0.71073 Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta < 53^\circ$ ) и 2780 независимых отражения (*R*<sub>int</sub> 0.0839) использованы в дальнейшем уточнении.

Кристаллы соединения **5h** получены кристаллизацией из смеси MeOH–2-PrOH, 1:1. Кристаллы моноклинные, пространственная группа *P2<sub>1</sub>/n*; *a* 5.6366(3), *b* 14.4327(8), *c* 18.6719(10) Å;  $\beta$  91.778(1)°; *V* 1518.25(14) Å<sup>3</sup>; *Z* 4 (*Z'* 1); *d*<sub>выч</sub> 1.367 г·см<sup>-3</sup>; *F*(000) 664. Интенсивности 19506 отражений определены при температуре 120 К на дифрактометре Bruker APEX II (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  0.71073 Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta < 61^\circ$ ) и 4614 независимых отражения (*R*<sub>int</sub> 0.0326) использованы в дальнейшем уточнении.

Структуры расшифрованы прямым методом и последовательными синтесами электронной плотности. Положения атомов водорода определены из разностных фурье-синтезов. Уточнение проведено по *F*<sup>2</sup><sub>hkl</sub> в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении по модели "наездник". Расчёты выполнены с помощью комплекса программ SHELXTL 5.10 [41]. Поглощение рентгеновского излучения кристаллом было учтено с использованием программы SADABS-2008/1 [42].

Окончательное значение факторов недоверности для кристаллов **5f**: *R*<sub>1</sub> 0.0784 (рассчитано по *F*<sub>hkl</sub> для 2081 отражений с *I* > 2 $\sigma$ (*I*)), *wR*<sub>2</sub> 0.2144 (рассчитано по *F*<sup>2</sup><sub>hkl</sub> для всех 2780 отражений), число уточняемых параметров 182, *GOF* 1.103.

Окончательное значение факторов недоверности для кристаллов **5h**: *R*<sub>1</sub> 0.0458 (рассчитано по *F*<sub>hkl</sub> для 3875 отражений с *I* > 2 $\sigma$ (*I*)), *wR*<sub>2</sub> 0.1160 (рассчитано по *F*<sup>2</sup><sub>hkl</sub> для всех 4614 отражений), число уточняемых параметров 208, *GOF* 1.064.

Полные кристаллографические данные соединений **5f,h** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 999308 и CCDC 999309 соответственно).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. I. G. Cadogan, *Synthesis*, 11 (1969).
2. T. Kametani, F. F. Ebetino, T. Yamanaka, K. Nyu, *Heterocycles*, 209 (1974).
3. C. Wentrup, in *Advances Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Elsevier, New York, 1981, vol. 28, p. 231.
4. B. C. G. Söderberg, *Curr. Org. Chem.*, **4**, 727 (2000).
5. J. I. G. Cadogan, *Acc. Chem. Res.*, 303 (1972).
6. G. Smolinsky, B. I. Feuer, *J. Org. Chem.*, **31**, 3882 (1966).
7. T. Kametani, F. F. Ebetino, K. Fukumoto, *Tetrahedron*, **30**, 2713 (1974).
8. V. P. Semenov, A. N. Studenikov, A. A. Potekhin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **14**, 233 (1978). [*Химия гетероцикл. соединений*, 291 (1978).]
9. V. P. Semenov, A. N. Studenikov, A. A. Potekhin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **15**, 467 (1979). [*Химия гетероцикл. соединений*, 579 (1979).]
10. M. R. Devi, J. M. Rao, V. R. Srinivasan, *Synth. Commun.*, **20**, 2301 (1990).
11. I. V. Ukrainets, L. V. Sidorenko, O. S. Golovchenko, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 1434 (2007). [*Химия гетероцикл. соединений*, 1687 (2007).]

12. R. J. Sundberg, B. P. Das, R. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 658 (1969).
13. T. de Boer, J. I. G. Cadogan, H. M. McWilliam, A. G. Rowley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 554 (1975).
14. S. Trippett, D. M. Walker, *J. Chem. Soc.*, 2976 (1960).
15. T. Mukaiyama, H. Nambu, *J. Org. Chem.*, **27**, 2201 (1962).
16. P. A. Wehrli, B. Schaer, *J. Org. Chem.*, **42**, 3956 (1977).
17. H. Burgess, J. A. Donnelly, *Tetrahedron*, **47**, 111 (1991).
18. B. Fischer, L. Sheihet, *J. Org. Chem.*, **63**, 393 (1998).
19. K. S. Kim, E. Y. Hurh, J. N. Youn, J. I. Park, *J. Org. Chem.*, **64**, 9272 (1999).
20. J. F. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3071 (1957).
21. I. V. Martynov, A. I. Yurtanov, *Russ. Chem. Rev.*, **58**, 848 (1989). [*Успехи химии*, 1474 (1989).]
22. M. Ohno, N. Kawabe, *Tetrahedron Lett.*, **7**, 3935 (1966).
23. J. Burdon, A. Ramirez, *Tetrahedron*, **29**, 4195 (1973).
24. J.-L. Gras, R. Nouguier, M. Mchich, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6601 (1987).
25. G. B. Linden, M. H. Gold, *J. Org. Chem.*, **21**, 1175 (1956).
26. D. V. Katorov, G. F. Rudakov, V. F. Zhilin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **58**, 2311 (2009). [*Изв. АН, Сер. хим.*, 2240 (2009).]
27. D. V. Katorov, G. F. Rudakov, I. N. Katorova, A. V. Yakushkov, D. P. Simonov, V. F. Zhilin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 2114 (2012). [*Изв. АН, Сер. хим.*, 2098 (2012).]
28. J. T. Fletcher, S. E. Walz, M. E. Keeney, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 7030 (2008).
29. B. O. Kraiz, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **21**, 387 (1985). [*Химия гетероцикл. соединений*, 468 (1985).]
30. M. Polak, B. Vercek, *Synth. Commun.*, **30**, 2863 (2000).
31. A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.*, **55**, 2304 (1990).
32. P. Magnus, J. Lacour, P. A. Evans, M. B. Roe, C. Hulme, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3406 (1996).
33. K. Niedermann, N. Früh, E. Vinogradova, M. S. Wiehn, A. Moreno, A. Togni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 1059 (2011).
34. H.-J. Pi, L.-F. Liu, S.-S. Jiang, W. Du, W.-P. Deng, *Tetrahedron*, **66**, 6097 (2010).
35. M. J. Haddadin, A. Hassner, *J. Org. Chem.*, **38**, 3466 (1973).
36. E. Schmidt, R. Wilkendorf, *Chem. Ber.*, **52**, 389 (1919).
37. B. Kedzierski, H. Piotrowska, T. Urbanski, A. Borys, *Rocz. Chem.*, **46**, 1559 (1972).
38. M. Majewski, D. M. Gleave, P. Nowak, *Can. J. Chem.*, **73**, 1616 (1995).
39. F. F. Blicke, E. L. Schumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3153 (1954).
40. Y. Tanaka, S. R. Velen, S. I. Miller, *Tetrahedron*, **29**, 3271 (1973).
41. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sec. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
42. G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, version 2008/1, University of Göttingen, Göttingen, 2008.

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия  
e-mail: rudakov@rctu.ru

Поступило 16.07.2014