

Л. Г. Воскресенский^{1*}, Е. А. Соколова¹, А. А. Феста¹,
В. Н. Хрусталева², Нгуен Ван Туен³, Ле Туан Ань⁴, А. В. Варламов¹

НОВАЯ ДОМИНО-РЕАКЦИЯ *N*-(ЦИАНОМЕТИЛ)-
5,10-ДИГИДРО[1]БЕНЗОСИЛАНО[3,2-*c*]ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ
С САЛИЦИЛОВЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

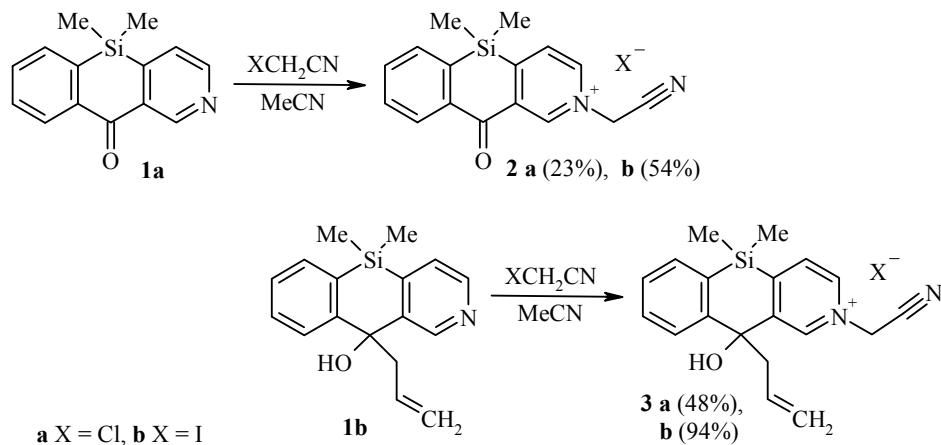
Осуществлен синтез бензосиланохромоенимидазопиридинов домино-реакцией *N*-цианометильных солей 5,5-диметил-10-оксо- и 10-гидрокси-10-аллилдигидро-бензосиланопиридиния с салициловым и 5-бромсалициловым альдегидами. Установлено, что в случае 10-гидрокси-10-аллилдигидробензосиланопиридиния реакция идёт по обоим α -положениям пиридинового фрагмента с образованием смеси изомерных бензосилано[3,2-*c*]- и бензосилано[2,3-*d*]хромоенимидазопиридинов.

Ключевые слова: бензосиланопиридин, салициловый альдегид, домино-реакция.

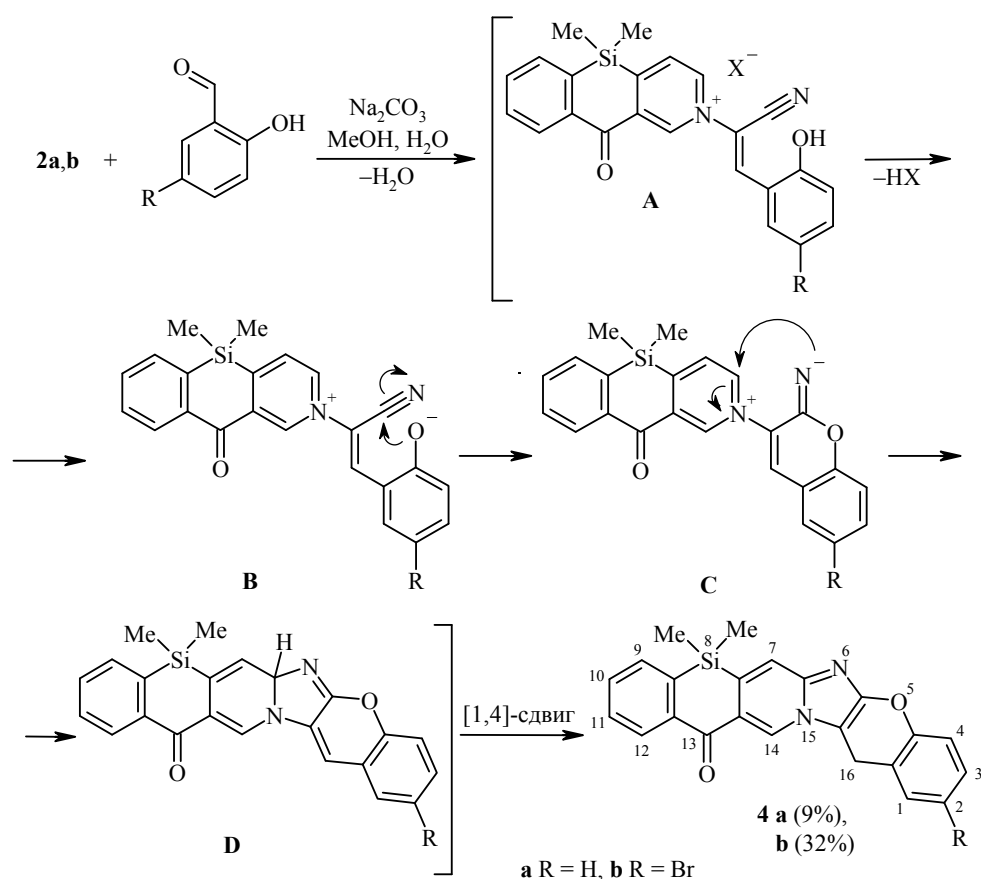
Домино-реакции привлекают внимание исследователей по всему миру, так как позволяют эффективно регио- и стереоселективно получать сложные и труднодоступные карбо- и гетероциклические структуры.

Ранее нами была описана новая домино-реакция *N*-(цианометил)изохинолиниевых солей с салициловыми альдегидами, которая позволяет получать 8*H*-хромено[2',3':4,5]имидазо[2,1-*a*]изохинолины [1]. Также нами были исследованы подобные превращения *N*-(цианометил)тиазолиниевых солей [2]. Данная работа является продолжением этих исследований. С целью определения синтетических границ и установления влияния закономерностей строения гетероциклической системы на протекание этой домино-реакции нами изучены превращения солей 5,10-дигидро[1]силано[3,2-*c*]пиридинов.

Синтез исходных 5,10-дигидро[1]бензосилано[3,2-*c*]пиридинов **1a,b** описан в литературе [3]. Четвертичные *N*-(цианометил)-5,10-дигидро[1]бензосилано[3,2-*c*]пиридиниевые соли **2, 3a,b** получены алкилированием соответствующих бензосиланопиридинов **1a,b** хлор- или иодоацетонитрилом в кипящем ацетонитриле. Выходы иодидов **2b** и **3b** значительно выше, чем хлоридов, и использование иодоацетонитрила является предпочтительным.

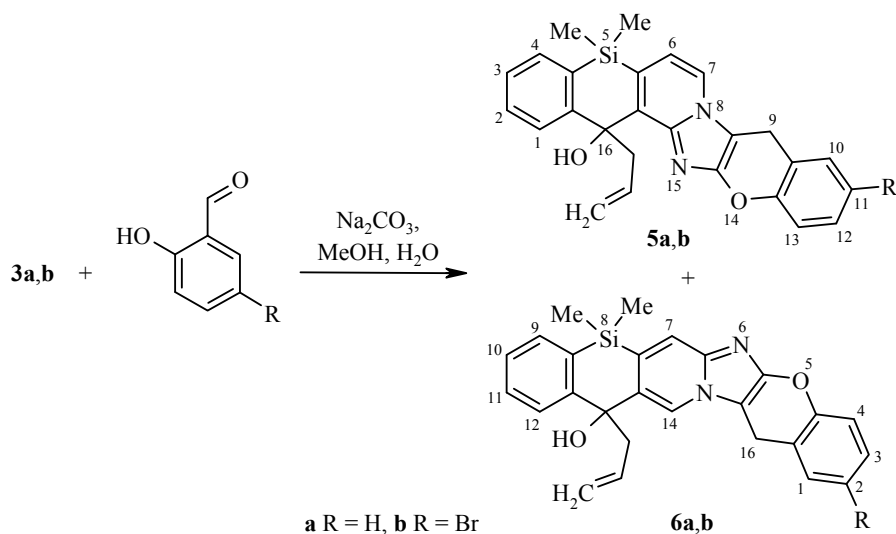


Полученные соли **2a,b** вводились в реакцию с салициловым и 5-бромсалициловым альдегидами. Для проведения реакции к водно-метанольному раствору четвертичной соли и альдегида добавляли твёрдый Na_2CO_3 и нагревали. Мы предполагаем, что домино-процесс начинается с конденсации Кнёвенагеля, приводящей к образованию интермедиата **A**, который превращается в фенолят-ион **B**. Последний атакует углерод нитрильной группы, образуя хромен **C**. Внутримолекулярная нуклеофильная атака на α -положение пиридинового фрагмента приводит к интермедиату **D**, [1,4]-сдвиг в котором приводит к целевым полициклическим хроменам. Согласно терминологии, предложенной Титце [4], данную реакцию можно отнести к гомоанионному домино-процессу.

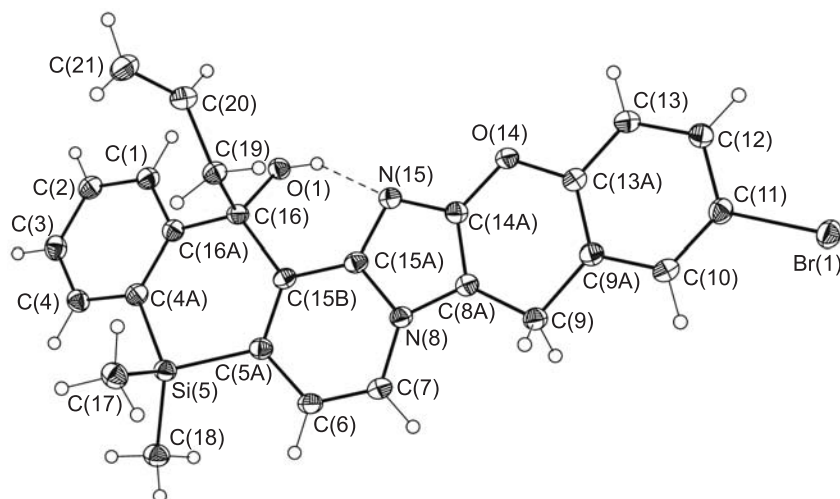


В отличие от солей **2a,b**, при взаимодействии солей **3a,b** с салициловыми альдегидами образуется смесь двух региоизомеров – продуктов циклизации по атомам углерода C-1 и C-3 пиридинового кольца. Общий выход смеси региоизомеров **5a** и **6a** составляет 37%, а изомеров **5b** и **6b** – 31%. По данным ВЭЖХ-МС спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H соотношение изомеров **5a** и **6a** составляет 2:1, а изомеров **5b** и **6b** – 1:1. Региоизомеры были выделены колоночной хроматографией на нейтральном Al_2O_3 (использование силикагеля приводило к частичному разложению целевых соединений). Основное отличие спектров ЯМР ^1H региоизомеров заключается в положении и мультиплетности сигналов протонов H-6,7,9 соединений **5a,b** и протонов H-7,14,16 соединений **6a,b**. Так, спектры соединений **5a,b** характеризуются

двумя дублетами (H-6,7) и синглетом протонов метиленовой группы (положение 9). А в спектрах соединений **6a,b** присутствуют два синглета (H-7,14) и два дублета метиленовой группы (положение 16).



Структура соединения **5b** подтверждена рентгеноструктурным анализом. Молекула **5b** включает два плоских фрагмента: первый образуют дигидропиридиновый, имидазольный, пирановый и бромзамещённый бензольный циклы (среднеквадратичное отклонение атомов составляет 0.076 Å), а второй – бензольный цикл, сочленённый с дигидросилановым циклом, и связанные с ним атомы кремния Si(5) и углерода C(16) (среднеквадратичное отклонение атомов составляет 0.024 Å). Угол между средними плоскостями этих фрагментов равен 12.1°. Дигидросилановый цикл принимает конформацию "ванна" – атомы Si(5) и C(16) отклоняются от среднеквадратичной плоскости, проведённой через остальные атомы цикла, на 0.369 и 0.304 Å соответственно. Описанная конфигурация молекулы стабилизируется внутримолекулярной водородной связью O(1)–H(1)···N(15) (O···N 2.706(2) Å, H···N 2.01(3) Å, ∠O–H···N 147(3)°).



Молекулярная структура соединения **5b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Инфралом ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 и DMCO-d_6 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 и 2.50 м. д. для ядер ^1H , 77.0 и 39.5 м. д. для ядер ^{13}C соответственно). Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific MAT 95 XL с прямым вводом образца в источник ионов при 70 эВ (ионизация ЭУ). Спектры ВЭЖХ-МС записаны на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100 Series, масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (электрораспыление, ХИ при атмосферном давлении), детектор Sedex 75 ELSD. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены в капиллярах на приборе SMP 10. Для тонкослойной хроматографии использовали пластины Sorbfil (элюент – EtOAc , проявление – парами иода), для колоночной хроматографии – нейтральный Al_2O_3 Fluka-507C (зернистость 0.05–0.15 мм). Исходные соединения **1a**, **b** синтезированы по методике [3].

Хлорид 5,5-диметил-10-оксо-2-(цианометил)-5,10-дигидро[1]бензосилоно[3,2-с]-пиридиния (2a). К раствору 0.5 г (2.1 ммоль) соединения **1a** в 3.5 мл MeCN добавляют 0.27 мл (4.2 ммоль) хлорацетонитрила. Реакционную смесь перемешивают при кипячении. Контроль за ходом реакции ведут методом ТСХ. Через 1 сут к реакционной смеси добавляют ещё 0.2 мл (3.15 ммоль) хлорацетонитрила. Через 4–5 ч растворитель удаляют при пониженном давлении. Остаток (бурое масло) растирают с Et_2O , образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. Выход 0.15 г (23%). Бежевые кристаллы. Т. пл. 170–171 °С (с разл., MeCN). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2358 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1658 ($\text{C}=\text{O}$), 742 ($\text{Si}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.61 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 6.19 (2H, с, CH_2CN); 7.73 (1H, т, $J=7.7$, H-8); 7.81 (1H, т, $J=7.7$, H-7); 7.61 (1H, д, $J=7.7$, H-6); 8.34 (1H, д, $J=7.7$, H-9); 8.84 (1H, д, $J=6.1$, H-4); 9.42 (1H, д, $J=6.1$, H-3); 9.82 (1H, с, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: -2.2 (2C); 48.5; 114.6; 129.6; 131.5; 133.6; 134.2; 135.0; 138.2; 139.0; 139.6; 144.6; 145.8; 163.0; 183.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$ (5), 239 (29), 225 (18), 224 (100), 59 (10), 48 (13), 43 (34). Найдено, %: C 60.95; H 4.75; N 8.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 61.04; H 4.80; N 8.90.

Иодид 5,5-диметил-10-оксо-2-(цианометил)-5,10-дигидро[1]бензосилоно[3,2-с]-пиридиния (2b). К раствору 1 г (4.2 ммоль) соединения **1a** в 7 мл MeCN добавляют 0.61 мл (8.4 ммоль) иодацетонитрила. Реакционную смесь перемешивают при кипячении. Контроль за ходом реакции ведут методом ТСХ. Через 1 сут из реакционной смеси выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и промывают MeCN . Выход 0.93 г (54%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 209–210 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.64 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 6.10 (2H, с, CH_2CN); 7.75–7.78 (1H, м, H-8); 7.82–7.86 (1H, м, H-7); 8.02 (1H, д, $J=7.7$, H-6); 8.38 (1H, д, $J=7.7$, H-9); 8.86 (1H, д, $J=6.0$, H-4); 9.36 (1H, д, $J=6.0$, H-3); 9.83 (1H, с, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: -2.7 (2C); 48.1; 114.2; 129.3; 131.0; 133.0; 133.7; 134.5; 137.7; 138.4; 139.0; 143.9; 145.3; 162.5; 183.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 [$\text{M}-\text{I}$] $^+$ (1), 240 (29), 239 (100), 226 (21), 225 (44), 224 (90), 197 (10), 167 (40), 128 (15), 127 (25). Найдено, %: C 47.26; H 3.66; N 6.98. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 47.30; H 3.72; N 6.89.

Хлорид 10-Аллил-10-гидрокси-5,5-диметил-2-(цианометил)-5,10-дигидро[1]бензосилоно[3,2-с]пиридиния (3a). К раствору 1 г (3.56 ммоль) соединения **1b** в 12 мл MeCN добавляют 0.25 мл (3.9 ммоль) хлорацетонитрила. Реакционную смесь перемешивают при кипячении. Контроль за ходом реакции ведут методом ТСХ. Через 5 сут добавляют ещё 0.4 мл (6.3 ммоль) хлорацетонитрила и кипятят ещё 1 сут. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Полученное бурое масло растворяют в ацетоне и выкристаллизовывают целевое соединение из раствора добавлением EtOAc . Выход 0.61 г (48%). Коричневые кристаллы. Т. пл. 119–120 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3399 (OH), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 742 ($\text{Si}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.55 (3H, с, SiCH_3); 0.61 (3H, с, SiCH_3); 2.38–2.43 (1H, м) и 2.51–2.56 (1H, с, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.60 (1H, д, $J=17.2$) и 4.85 (1H, д, $J=10.2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.49–5.60 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.16 (2H, д, $J=3.9$, CH_2CN); 6.96 (1H, с, OH); 7.36–7.39 (1H, м, H-7); 7.51–7.55 (1H, м, H-8); 7.70 (1H, д, $J=7.4$, H-6); 7.91

(1H, д, $J = 8.5$, H-9); 8.58 (1H, д, $J = 6.4$, H-4); 9.17 (1H, д, $J = 6.4$, H-3); 9.38 (1H, с, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -2.2 (2C); 48.3; 53.7; 76.2; 115.0; 119.9; 126.2; 127.6; 129.9; 130.8; 133.0; 133.1; 134.4; 141.5; 142.2; 151.3; 153.8; 159.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 320 (3) $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ 319 (12), 318 (25), 281 (15), 279 (16), 242 (20), 241 (30), 240 (100), 225 (11), 224 (12), 210 (11), 182 (15), 45 (10), 43 (14). Найдено, %: C 63.82; H 5.90; N 7.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 63.94; H 5.93; N 7.85.

Иодид 10-аллил-10-гидрокси-5,5-диметил-2-(цианометил)-5,10-дигидро[1]-бензосилано[3,2-с]пиридиния (3b). К раствору 1 г (3.56 ммоль) соединения **1b** в 12 мл MeCN добавляют 0.28 мл (3.9 ммоль) иодацетонитрила. Реакционную смесь перемешивают при кипячении. Контроль за ходом реакции ведут методом ТСХ. Через 2 сут растворитель удаляют при пониженном давлении. Полученное бурое масло кристаллизуют в Et₂O. Выход 1.50 г (94%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 90–91 °C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) δ , м. д. (J , Гц): 0.55 (3H, с, SiCH₃); 0.61 (3H, с, SiCH₃); 2.38–2.44 (1H, м) и 2.49–2.54 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.61 (1H, д, $J = 17.7$) и 4.86 (1H, д, $J = 10.5$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.48–5.58 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.00–6.09 (2H, м, CH₂CN); 6.81 (1H, уш. с, OH); 7.36–7.40 (1H, м, H-7); 7.52–7.56 (1H, м, H-8); 7.71 (1H, д, $J = 7.4$, H-6); 7.89 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 8.58 (1H, д, $J = 6.1$, H-4); 9.08 (1H, д, $J = 6.1$, H-3); 9.35 (1H, с, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -2.0 (2C); 48.5; 53.7; 76.2; 115.0; 120.0; 126.3; 127.9; 130.1; 130.9; 133.0; 133.2; 134.5; 141.5; 142.4; 151.3; 153.9; 159.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 (10), 241 (16), 240 (100), 224 (14), 167 (10), 128 (15), 45 (34), 43 (22), 42 (10). Найдено, %: C 50.83; H 4.67; N 6.41. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 50.90; H 4.72; N 6.25.

Получение соединений 4a,b (общая методика). При кипячении растворяют 0.30 г (0.74 ммоль) соли пиридиния **2b** в смеси MeOH и H₂O. К кипящему раствору добавляют 0.67 ммоль соответствующего альдегида и 0.01 г (0.09 ммоль) твёрдого Na₂CO₃. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 2 раза H₂O и 2 раза MeOH.

8,8-Диметил-13,16-дигидро-8H-[1]бензосилано[2,3-*d*]хромено[2',3':4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-13-он (4a). Используют смесь 7.3 мл MeOH и 1.3 мл H₂O. Время реакции 7 ч. Выход 0.03 г (9%). Светло-коричневые кристаллы. Т. пл. 250–251 °C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.56 (6H, с, Si(CH₃)₂); 4.35 (2H, с, 16-CH₂); 7.14 (1H, т. д, $J = 7.5$, $J = 1.4$, H-2); 7.22–7.31 (2H, м, H-3,4); 7.35 (1H, д, $J = 7.5$, H-1); 7.58–7.66 (2H, м, H-10,11); 7.72 (1H, д. д, $J = 6.9$, $J = 1.8$, H-12); 7.84 (1H, с, H-7); 8.45 (1H, д. д, $J = 7.8$, $J = 1.4$, H-9); 8.99 (1H, с, H-14). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -0.9 (2C); 22.8; 100.7; 118.1; 118.9; 120.6; 124.5; 125.0; 127.9; 128.8; 129.3; 130.8; 131.3; 132.1; 133.0; 134.5; 139.6; 140.3; 140.6; 151.5; 153.3; 186.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 383 (19), 382 $[\text{M}]^+$ (65), 381 (100), 323 (10), 183 (22). Найдено, %: C 72.32; H 4.66; N 7.28. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 72.22; H 4.74; N 7.32.

2-Бromo-8,8-диметил-13,16-дигидро-8H-[1]бензосилано[2,3-*d*]хромено[2',3':4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-13-он (4b). Используют смесь 9.0 мл MeOH и 1.5 мл H₂O. Время реакции 1.5 ч. Выход 0.10 г (32%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 229–230 °C (с разл., 2-PrOH–ДМФА). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.53 (6H, с, Si(CH₃)₂); 4.41 (2H, с, 16-CH₂); 7.16 (1H, д, $J = 8.6$, H-4); 7.44 (1H, д, $J = 8.6$, H-3); 7.60–7.77 (3H, м, H-1,10,11); 7.84–7.89 (2H, м, H-9,12); 7.95 (1H, с, H-7); 8.97 (1H, с, H-14). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -0.9 (2C); 22.8; 100.4; 115.9; 120.3; 120.7; 121.5; 121.7; 127.8; 129.4; 130.8; 131.0; 131.5; 132.5; 133.5; 134.4; 137.0; 139.6; 140.6; 151.1; 166.2; 186.1. Спектр ВЭЖХ-МС, m/z : 461 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: C 59.84; H 3.66; N 6.23. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 59.87; H 3.71; N 6.07.

16-Аллил-5,5-диметил-9,16-дигидро-5H-[1]бензосилано[3,2-с]хромено[2',3':4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-16-ол (5a) и 13-аллил-8,8-диметил-13,16-дигидро-8H-[1]бензосилано[2,3-*d*]хромено[2',3':4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-13-ол (6a). При кипячении растворяют 0.5 г (1.12 ммоль) соли пиридиния **3b** в смеси 7 мл MeOH и 2 мл H₂O. Добавляют к кипящему раствору 0.108 мл (1.01 ммоль) салицилового альдегида и 0.02 г (0.18 ммоль) Na₂CO₃. Через 2 ч выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают 2 раза H₂O и 1 раз MeOH. Получают 0.16 г (37%) смеси региоизомеров – соединений **5a** и **6a** – с соотношением 2:1. Смесь изомеров наносят на нейтральный Al₂O₃ и хроматографируют. Элюент для соединения **5a** – EtOAc–гексан, 1:10, для соединения **6a** – EtOAc–гексан, 1:4.

Соединение 5а. Белые кристаллы. Т. пл. 166–167 °С (с разл., EtOAc–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.44 (3H, с, SiCH_3); 0.49 (3H, с, SiCH_3); 2.84–2.89 (1H, м) и 3.00–3.05 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.23 (2H, с, 9- CH_2); 4.55–4.60 (1H, м) и 4.73–4.76 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.40–5.50 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.01 (1H, д, $J = 6.3$, H-6); 7.07–7.11 (1H, м, H-13); 7.22–7.34 (4H, м, H-3,10,11,12); 7.49–7.56 (2H, м, H-2,4); 7.79 (1H, д, $J = 6.3$, H-7); 8.01 (1H, уш. с, OH); 8.14 (1H, д, $J = 8.0$, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: -1.6 (2C); 22.8; 53.8; 78.0; 98.0; 115.8; 117.6; 117.9; 118.3; 120.6; 123.8; 126.4; 127.1; 128.4; 129.3; 129.9; 130.4; 131.0; 132.4; 134.0; 138.6; 139.1; 149.8; 150.7; 151.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 424 $[\text{M}]^+$ (2), 385 (11), 384 (33), 383 (100), 382 (17), 45 (16). Найдено, %: C 73.51; H 5.66; N 6.75. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 73.55; H 5.70; N 6.60.

Соединение 6а. Бежевые кристаллы, т. пл. 145–146 °С (с разл., EtOAc–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.50 (3H, с, SiCH_3); 0.52 (3H, с, SiCH_3); 2.54–2.69 (1H, м) и 2.63–2.69 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.83 (1H, уш. с, OH); 4.10 (1H, д, АВ-система, $J = 17.7$) и 4.24 (1H, д, АВ-система, $J = 17.7$, 16- CH_2); 4.97 (1H, д, $J = 17.0$) и 5.05 (1H, д, $J = 9.9$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.44–5.56 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.02–7.06 (1H, м, H-3); 7.15–7.17 (2H, м, H-2,4); 7.22 (1H, д, $J = 7.6$, H-1); 7.32–7.36 (1H, м, H-10); 7.43–7.48 (1H, м, H-11); 7.53 (1H, с, H-7); 7.61 (1H, д, $J = 7.6$, H-9); 7.93 (1H, д, $J = 8.0$, H-12); 8.40 (1H, с, H-14). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: -1.6 (2C); 23.2; 53.6; 76.0; 98.9; 115.6; 117.8; 118.4; 119.4; 120.1; 121.1; 123.4; 124.9; 126.8; 128.0; 129.7; 130.4; 130.7; 132.9; 133.0; 134.0; 136.3; 139.4; 151.9 (2C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 424 $[\text{M}]^+$ (5), 384 (43), 383 (100), 382 (18), 281 (10), 191 (13), 42 (20), 43 (10). Найдено, %: C 73.49; H 5.73; N 6.73. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 73.55; H 5.70; N 6.60.

16-Аллил-11-бромо-5,5-диметил-9,16-дигидро-5H-[1]бензосилано[3,2-с]хромено-[2',3'-4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-16-ол (5b) и 13-аллил-2-бромо-8,8-диметил-13,16-дигидро-8H-[1]бензосилано[2,3-д]хромено[2',3'-4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-13-ол (6b). При кипячении растворяют 0.70 г (1.56 ммоль) соли пиридиния **3b** в смеси 14 мл MeOH и 2 мл воды. Добавляют к кипящему раствору 0.28 г (1.40 ммоль) 5-бромсалицилового альдегида и 0.02 г (0.18 ммоль) Na_2CO_3 . Через 4 ч выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают 2 раза H_2O и 1 раз MeOH. Получают 0.22 г (31%) смеси региоизомеров с соотношением 1:1. Смесь изомеров наносят на нейтральный Al_2O_3 и хроматографируют. Элюент для соединения **5b** – EtOAc–гексан, 1:10, для соединения **6b** – EtOAc–гексан, 1:3.

Соединение 5b. Белые кристаллы. Т. пл. 206–208 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.47 (3H, с, SiCH_3); 0.53 (3H, с, SiCH_3); 2.86–2.91 (1H, м) и 3.01–3.06 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.29 (2H, с, 9- CH_2); 4.58–4.63 (1H, м) и 4.76–4.79 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.40–5.51 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.12 (1H, д, $J = 6.4$, H-6); 7.17 (1H, д, $J = 8.8$, H-13); 7.33–7.37 (1H, м, H-3); 7.42 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 2.3$, H-12); 7.48 (1H, д, $J = 2.3$, H-10); 7.51–7.57 (2H, м, H-2,4); 7.87 (1H, д, $J = 6.4$, H-7); 7.95 (1H, уш. с, OH); 8.15 (1H, д, $J = 8.1$, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: -1.6 (2C); 22.9; 53.5; 77.6; 97.4; 115.9 (2C); 117.9; 118.1; 119.9; 120.6; 126.3; 127.0; 129.8; 130.2; 130.8; 131.3; 132.4; 132.8; 133.8; 136.3; 138.6; 139.1; 150.5; 150.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 504 (2), 502 $[\text{M}]^+$ (2), 477 (11), 475 (11), 464 (22), 463 (100), 462 (22), 461 (96), 224 (12), 46 (13), 45 (55), 44 (12), 42 (39), 41 (15). Найдено, %: C 62.07; H 4.55; N 5.71. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 62.03; H 4.60; N 5.56.

Соединение 6b. Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 154–155 °С (с разл., EtOAc–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.56 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 2.56–2.62 (1H, м) и 2.67–2.73 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.39 (1H, уш. с, OH); 4.18 (1H, д, АВ-система, $J = 18.2$) и 4.28 (1H, д, АВ-система, $J = 18.2$, 16- CH_2); 5.03 (1H, д, $J = 17.1$) и 5.10 (1H, д, $J = 10.1$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.44–5.54 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.06 (1H, д, $J = 8.4$, H-4); 7.34–7.37 (3H, м, H-1,3,10); 7.45–7.50 (1H, м, H-11); 7.63–7.65 (1H, м, H-9); 7.68 (1H, с, H-7); 7.90 (1H, д, $J = 7.8$, H-12); 8.40 (1H, с, H-14). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: -1.4 (2C); 23.2; 54.0; 75.9; 98.1; 115.8; 119.4; 120.0; 120.1; 120.2; 120.3; 121.6; 124.6; 126.8; 128.7; 129.8; 131.2; 131.3; 132.9 (2C); 134.0; 136.4; 139.5; 151.1; 151.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 504 (8), 502 $[\text{M}]^+$ (8), 464 (23), 463 (100), 462 (26), 461 (93), 460 (34), 223 (10), 46 (24), 45 (26), 43 (17), 42 (13). Найдено, %: C 61.97; H 4.57; N 5.68. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 62.03; H 4.60; N 5.56.

Рентгеноструктурное исследование соединения 5b. Кристаллы соединения **5b** ($C_{26}H_{23}N_2O_2SiBr$, M 503.46) триклинные, пространственная группа $P1$; при T 100 К: a 9.3766(5), b 9.4512(5), c 13.8572(7) Å; α 79.594(1), β 72.405(1), γ 71.507(1)°; V 1105.24(10) Å³; Z 2; $d_{\text{выч}}$ 1.513 г/см³; $F(000)$ 516; μ 1.941 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 13627 отражений (5855 независимых отражений, R_{int} 0.030) измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker APEX-II CCD (λ MoK α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 58°). Для полученных данных проведён учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [5] (T_{min} 0.653, T_{max} 0.721). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода гидроксильной группы локализован объективно в разностных фуэрь-синтезах и уточнён в изотропном приближении с фиксированными тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$) параметрами. Остальные атомы водорода, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель "наездник") и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$) параметрами. Окончательные значения факторов расходимости R_1 0.035 для 4867 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.089 для всех независимых отражений, $GOOF$ 1.011. Все расчёты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [6]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединения **5b** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 902468).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-93000-Viet-a) и VAST (грант VAST.HTQT. NGA. 06/2012-2013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. G. Voskressensky, A. A. Festa, E. A. Sokolova, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **68**, 5498 (2012).
2. L. G. Voskressensky, A. A. Festa, E. A. Sokolova, V. N. Khrustalev, A. V. Varlamov, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 6124 (2012).
3. Н. С. Простаков, Н. Саксена, А. В. Варламов, А. М. Клочков, *XTC*, 240 (1981). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **17**, 176 (1981).]
4. L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, **96**, 115 (1996).
5. G. M. Sheldrick, *SADABS*, v. 2.03, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, 2003.
6. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

¹ Российский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru

Поступило 12.10.2012

² Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия
e-mail: vkh@xray.ineos.ac.ru

³ Институт химии, Вьетнамская академия науки и технологии,
ул. Хоанг Куок Виет, 18, Кау джиай, Ханой, Вьетнам
e-mail: ngvtuyen@hotmail.com

⁴ Факультет химии, ВНУ – Университет науки,
Вьетнамский национальный университет,
ул. Ксуан Туэй, 144, Кау джиай, Ханой, Вьетнам
e-mail: tuananhchem@gmail.com