

С. А. Солдатова, Г. С. Гимранова, Ж. А. Мамырбекова,  
К. Б. Полянский, С. В. Акбулатов, А. Т. Солдатенков

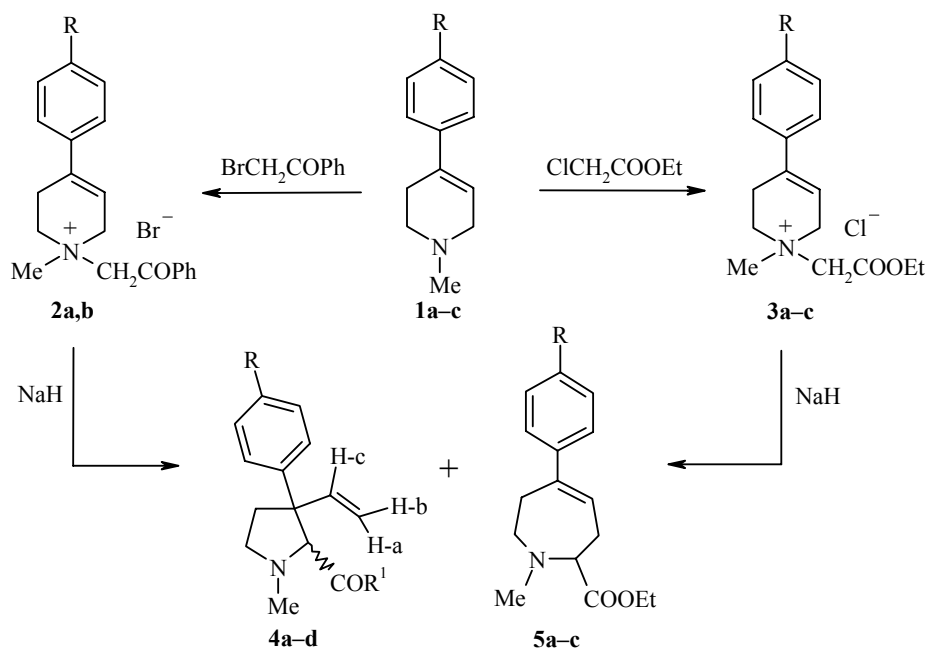
**СИНТЕЗ ПИРРОЛИДИНОВ И ТЕТРАГИДРО-1Н-АЗЕПИНОВ  
ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ 4-АРИЛ-1-БЕНЗОИЛ(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)МЕТИЛ-  
1-МЕТИЛ-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНИЯ**

Четвертичные соли 4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния, имеющие при атоме N-1 бензоилметильную или этоксикарбонилметильную группу, при нагревании в присутствии NaH генерируют N-илиды, которые перегруппировываются *in situ* с сужением или расширением шестичленного гетероцикла. При этом образуются замещенные пирролидины (в результате [2,3]-сигматропной перегруппировки) или производные 1Н-тетрагидроазепина (вследствие протекания перегруппировки Стивенса). Наличие арильного заместителя в положении С-4 тетрагидропиридинового ядра позволяет избежать образования продуктов элиминирования и изменяет направление реакции в сторону получения тетрагидроазепинов.

**Ключевые слова:** галогениды 4-арил-1-бензоил(этоксикарбонил)метил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния, N-илиды, пирролидины, тетрагидро-1Н-азепины, 1,2-сдвиг, сигматропная перегруппировка.

Галогениды N-метил-N-фенацил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния под действием оснований превращаются в N-илидные системы, которые перегруппировываются с сужением шестичленного гетероцикла до пятичленного, образуя N-алкил-2-бензоил-3-винилпирролидины [1, 2]. Замена в исходных четвертичных солях тетрагидропиридиния N-фенацильного фрагмента на N-(алкоксикарбонил)метильные также стабилизирует промежуточные илиды и приводит к потенциально важным с точки зрения биологической активности производным природной  $\alpha$ -аминокислоты пролина [3–7]. Ключевыми особенностями работ [1–7] являлись следующие: во-первых, в качестве базовых исходных соединений использовались только C-незамещенные тетрагидропиридины; во-вторых, была установлена высокая диастереоселективность (95%) образования замещенных пирролидинов; наконец, основная реакция электрофильной [2,3]-сигматропной перегруппировки сопровождалась (до 45%)  $\beta$ -элиминированием с раскрытием гетероцикла и образованием диалкиламинопентадиенов-2,4.

В связи с нашими систематическими исследованиями химии 4-арил-замещенных тетрагидропиридинов и родственных соединений [8, 9] мы решили изучить влияние арильного заместителя в четвертичных солях тетрагидропиридиния на направление их превращений под действием оснований.

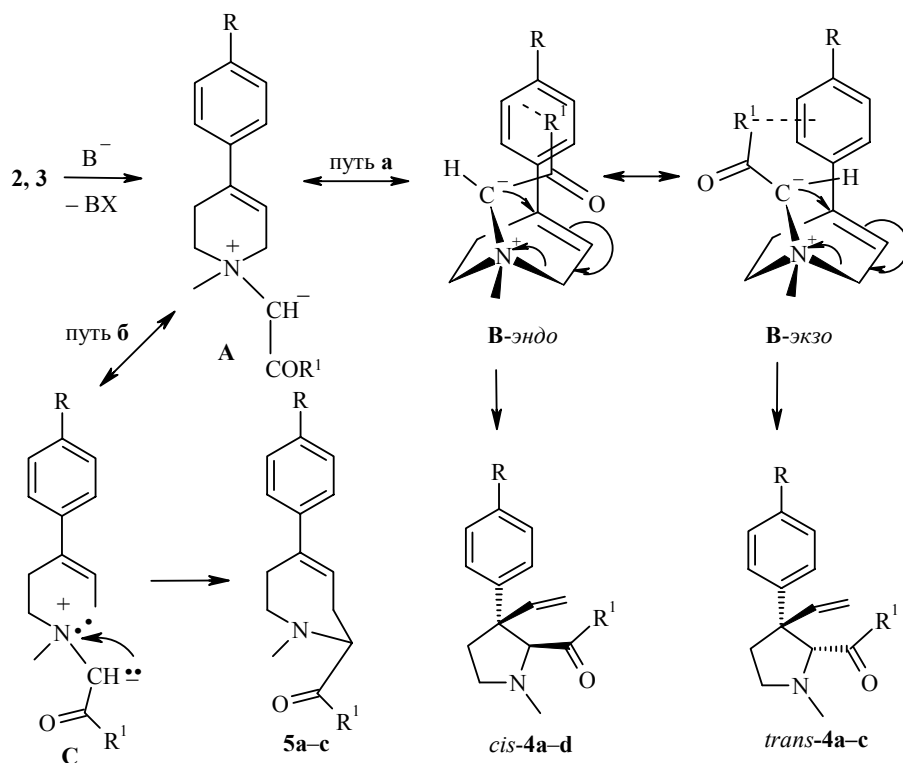


1–3, 5 a R = H, b R = Me, c R = Br; 4 a R = H, R<sup>1</sup> = Ph, b R = Br, R<sup>1</sup> = Ph, c R = H, R<sup>1</sup> = OEt, d R = Me, R<sup>1</sup> = OEt

С этой целью из 4-арилтетрагидропиридинов **1a–c** были получены четвертичные соли **2a,b** и **3a–c**, служившие в качестве предшественников промежуточных илидов. Перегруппировки осуществляли кипячением в диоксане не указанных солей в присутствии гидрида натрия в течение 2–3 ч. В случае фенацилбромидов **2a,b** из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле удалось выделить (с выходом 35 и 15% соответственно) только пирролидины **4a,b**. По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H, эти пирролидины получены в виде неразделяемой смеси двух диастереомеров с соотношением 1:1 (при R = H) и 1.5:1 (при R = Br). Сравнительный анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H смеси диастереомеров **4a,b** и индивидуальных *цис*-(2-Н,3-Н)-диастереомеров, имеющих аналогичное строение [3–6], показывает, что сигналы всех алифатических одноименных протонов *транс*-(2-COPh, 3-CH=CH<sub>2</sub>)-диастереомеров **4a,b** значительно смещены в слабые поля по сравнению с сигналами соответствующих *цис*-форм ( $\Delta\delta$  до 0.38 м. д.).

Таким образом, введение арильного заместителя в положение С-4 гетероцикла N-фенацильных солей **2a,b** приводит к значительному снижению диастереоселективности [2,3]-сигматропной перегруппировки тетрагидропиридинового ядра в пирролидиновое.

При аналогичной обработке трех четвертичных солей **3a–c** ожидаемые пирролидины были получены с выходом 39 (**4c**) и 58% (**4d**). Хромато-масс-спектрометрическим анализом смеси продуктов, полученных из четвертичной соли **3c**, установлено, что соответствующий пирролидин при этом образуется в следовых количествах. Вместе с тем во всех трех случаях были выделены производные азепина **5a–c** – продукты расширения тетрагидропиридинового цикла (см. предварительное сообщение [10])



об образовании соединения **5a**). В случае фенильного или 4-толильного заместителя (соли **3a,b**) выход тетрагидроазепинов **5a,b** был низким (25 и 5% соответственно). Однако при переходе к четвертичной соли **3c**, имеющей 4-бромфенильный заместитель, выход тетрагидроазепина **5c** возрос до 60%. Строение производных азепина **5a-c** подтверждено спектрами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, в которых наблюдаются сигналы всех протонов и атомов углерода связей C<sub>четв</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N и C<sub>четв</sub>=CH-CH<sub>2</sub>CH(NMe)COOEt (см. экспериментальную часть). В их масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов M<sup>+</sup> малой интенсивности, а также пики фрагментных ионов, образующихся при отщеплении от M<sup>+</sup> метильной или этильной группы. Пик с максимальной интенсивностью относится к фрагменту, который возникает при отщеплении от M<sup>+</sup> фрагмента [CHCOOEt]<sup>+</sup> и атома водорода. В ИК спектрах тетрагидроазепина присутствуют высокоинтенсивные полосы поглощения группы C=O (в области 1727–1730 см<sup>-1</sup>).

Следует отметить, что в работе [11] описано аналогичное превращение бромидов 6-гидрокси-N-метил-N-нитробензил(или N-фенацил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиния в тетрагидробензазепины. В этом исследовании, однако, указывается доминирующая роль групп 6-OH в бензольном ядре для расширения пиперидеинового цикла (только через промежуточную хиноидную форму). При отсутствии этой гидроксильной группы протекают лишь процессы β-элиминирования–дециклизации!

Таким образом, в настоящей работе установлено, что введение 4-арильного заместителя в тетрагидропиридиновое кольцо может привести к новому направлению превращений гетерокольца – к [1,2]-сдвигу с образованием семичленного азацикла. Следует также подчеркнуть, что во всех опытах с солями **2** и **3**, во-первых, не были идентифицированы продукты

дециклизации по Гофманну [12], а во-вторых, ожидаемые и неожиданные перегруппировки тетрагидропиридинового цикла протекали только по его аллиламинному фрагменту.

В заключение рассмотрим схему возможных механизмов превращений солей **2**, **3**. Под действием оснований они, прежде всего, образуют высокореакционноспособные илиды (**A**). Последние в случае переходных состояний (**B-эндо**, **B-экзо**; путь **a**) благодаря большей (**B-эндо**) или меньшей (**B-экзо**) степени вторичного орбитального контроля, а также за счет электронных и стерических взаимодействий между ацильной группой и бензольным ядром могут трансформироваться по механизму [2,3]-сигма-тропной перегруппировки в *цис*- и/или *транс*-диастереомерные пирролидины **4** [13]. В то же время наличие арилаллиламинного фрагмента и сильно стабилизирующей N-илид N-этоксикарбонильной группы позволило реализоваться второму маршруту превращений. На этом пути **б** [1,2]-сдвига происходят диссоциативно-рекомбинационные процессы переформирования группы  $>N^+(\bar{C}HCOR)CH_2-6$  илидов (**A**) через тесные бирадикальные состояния (**C**) [13] в группу  $>N-CH(COR)CH_2-3$  молекул **5**. Этот анионный [1,2]-сдвиг (перегруппировка Стивенса) приводит в данном случае к образованию стабильной семичленной гетеросистемы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1H$   $^{13}C$  получали на приборе Bruker WM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $DMCO-d_6$  (соединения **2a,b** и **3a-c**) и  $CDCl_3$  (соединения **4a-d** и **5a-c**), внутренний стандарт ТМС, масс-спектры – на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 95XL, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. ИК спектры снимали на спектрофотометре Spesord IR-75 в матрице KBr (четвертичные соли **2a,b**, **3a-c**) и в парафиновом масле (соединения **4a-d**, **5a-c**). Для препаративной колоночной хроматографии применяли силикагель L 40/100 мкм (Сетарол). Контроль за ходом реакции и чистотой всех синтезированных соединений проводили методом ТСХ (Silufol UV-254).

**Соединения 1a-c** получены как описано в [14].

**Синтез четвертичных солей 2a,b и 3a-c.** К раствору 12 ммоль 1-метил-4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридина **1a-c** в 50 мл абсолютного бензола постепенно прибавляют 2.39 г (12 ммоль)  $\omega$ -бромацетофенона (синтез солей **2a,b**) или 1.42 г (12 ммоль) этилового эфира хлоруксусной кислоты (синтез солей **3a-c**). Смесь выдерживают 3 сут при 20 °С. Выпавший осадок отделяют, очищают перекристаллизацией из ацетона и получают продукт реакции в виде бесцветных кристаллов.

**Бромид 1-метил-1-(2-оксо-2-фенилэтил)-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния (2a).** Выход 3.21 г (75%), т. пл. 205–208 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1688 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.95 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 3.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.92 и 4.06 (1H каждый, оба м, 2-CH<sub>2</sub>); 4.42 и 4.53 (1H каждый, оба уш. д,  $J = 11.8$ , 6-CH<sub>2</sub>); 5.49 и 5.52 (1H каждый, оба д,  $J = 17.5$ , NCH<sub>2</sub>CO); 6.22 (1H, уш. с, 5-CH); 7.38–7.74 (8H, м, H<sub>аром</sub>); 8.04 (2H, д,  $J = 7.48$ , OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: Br 21.44; N 3.66. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BrNO. Вычислено, %: Br 21.46; N 3.76.

**Бромид 1-метил-1-(2-оксо-2-фенилэтил)-4-(4-бромфенил)-1,2,3,6-тетрагидропиридиния (2b).** Выход 3.55 г (81%), т. пл. 167–168 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1690 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.93 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 3.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.88 и 4.01 (1H каждый, оба м, 2-CH<sub>2</sub>); 4.38 и 4.48 (1H каждый, оба уш. д,  $J = 11.7$ , 6-CH<sub>2</sub>); 5.38 и 5.44 (1H каждый, оба д,  $J = 17.6$ , NCH<sub>2</sub>CO); 6.24 (1H, уш. с, 5-CH); 7.48 и 7.58 (2H каждый, спектр AA'BB',  $J = 8.35$ , H<sub>аром</sub>); 7.61 (2H, м, OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.74 (1H, т,  $J = 7.46$  и  $J = 7.31$ , OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.02 (2H, д,  $J = 7.52$ , OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: Br 35.39; N 3.0. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>NO. Вычислено, %: Br 35.42; N 3.10.

**Хлорид 1-метил-4-фенил-1-этоксикарбонилметил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния (3a).**

Выход 2.1 г (62%), т. пл. 167–168 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1740 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.24 (3H, т,  $J = 7.2$ , C-CH<sub>3</sub>); 2.88 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 3.30 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 3.90 (2H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 4.23 (2H, к,  $J = 7.11$ , OCH<sub>2</sub>); 4.33 и 4.47 (1H каждый, оба уш. д,  $J = 16.45$ , 6-CH<sub>2</sub>); 4.67 и 4.72 (1H каждый, оба д,  $J = 16.6$ , NCH<sub>2</sub>CO); 6.18 (1H, уш. с, 5-CH); 7.26–7.57 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: Cl 11.63; N 4.91. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: Cl 11.99; N 4.74.

**Хлорид 1-метил-4-(4-метилфенил)-1-этоксикарбонилметил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния (3b).** Выход 2.51 г (78%), т. пл. 156–158 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1748 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.26 (3H, т,  $J = 7.00$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.30 (3H, с, ArCH<sub>3</sub>); 2.88 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 3.29 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 3.90 (2H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 4.25 (2H, к,  $J = 7.02$ , O-CH<sub>2</sub>); 4.23 и 4.26 (1H каждый, оба д,  $J = 16.5$ , NCH<sub>2</sub>CO); 4.30 и 4.41 (1H каждый, оба уш. д,  $J = 16.20$ , 6-CH<sub>2</sub>); 6.12 (1H, уш. с, H-5); 7.21 и 7.40 (2H каждый, спектр AA'BB',  $J = 7.93$ , H<sub>аром</sub>). Найдено, %: Cl 11.40; N 4.5. C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: Cl 11.44; N 4.52.

**Хлорид 1-метил-4-(4-бромфенил)-1-этоксикарбонилметил-1,2,3,6-тетрагидропиридиния (3с).** Выход 2.36 г (80%), т. пл. 172–174 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1742 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.24 (3H, т,  $J = 7.11$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.87 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 3.31 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 3.92 (2H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 4.22 (2H, к,  $J = 7.10$ , O-CH<sub>2</sub>); 4.34 и 4.47 (1H каждый, оба уш. д,  $J = 16.31$ , 6-CH<sub>2</sub>); 4.67 и 4.73 (1H каждый, оба д,  $J = 17.0$ , NCH<sub>2</sub>CO); 6.22 (1H, уш. с, 5-CH); 7.47 и 7.57 (2H каждый, спектр AA'BB',  $J = 8.47$ , H<sub>аром</sub>). Найдено, %: N 3.8. C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>BrClNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 3.74.

**Превращения четвертичных солей 2a,b и 3a-с в пирролидины 4a-d и тетрагидро-1H-азепины 5a-с.** К суспензии 3.4 ммоль четвертичной соли (2a,b, 3a-с) в 30 мл абсолютного диоксана добавляют 0.14 г (3.4 ммоль; в виде 60% суспензии в абсолютном толуоле) NaN в атмосфере азота. После кипячения в течение 2 ч добавляют 1 мл метанола, растворители упаривают в вакууме. Остаток обрабатывают 50 мл воды, органические основания экстрагируют эфиром. Экстракт дважды промывают водой, сушат безводным MgSO<sub>4</sub>, упаривают в вакууме. Остаток разделяют и очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в системе гексан–этилацетат с градиентом от 1:0 до 1:10.

**2-Бензоил-1-метил-3-фенил-3-этилпирролидин (4a)** выделяют в виде смеси двух диастереоизомеров с соотношением *цис*-(2-COPh, 3-CH=CH<sub>2</sub>): *транс*-(2-COPh, 3-CH=CH<sub>2</sub>)-изомеров, 1 : 1, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Бесцветное густое масло. Выход 0.4 г (35%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1683 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (спектр представляет собой удвоенный набор сигналов алифатических протонов *цис*-/*транс*-изомеров; отнесение сигналов протонов *цис*-формы основано на анализе спектров аналогичных пирролидинов [3–6]; обозначение протонов винильной группы представлено на схеме синтеза соединений 4a–d): 2.12/2.28 (0.5H/0.5H м/м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.41/2.47 (1.5H/1.5H, с/с, N-CH<sub>3</sub>); 2.66/2.83 (0.5H/0.5H, м/м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.87/2.97 (0.5H/0.5H, м/м, 5-CH<sub>2</sub>); 3.23/3.31 (0.5H/0.5H, д.т/д.т,  $J = 8.13$  и  $J = 1.62$ , 5-CH<sub>2</sub>); 4.68/4.71 (0.5H/0.5H, с/с, 2-CH); 4.91/5.08 (0.5H/0.5H, д. д,  $J = 17.26$  и  $J = 1.4$ , H-a); 5.01/5.19 (0.5H/0.5H, д. д,  $J = 10.67$  и  $J = 1.5$ , H-b); 5.87/6.22 (0.5H/0.5H, д. д,  $J = 17.26$  и  $J = 10.67$ , H-c); 6.95–7.79 (10H, м/м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр,  $m/z$ : 293 [M<sup>+</sup>]. Найдено, %: C 77.9; H 6.50; N 4.71. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 77.79; H 6.53; N 4.77.

**2-Бензоил-3-(4-бромфенил)-1-метил-3-этилпирролидин (4b)** выделяют в виде смеси двух диастереоизомеров с соотношением *цис*-(2-COPh, 3-CH=CH<sub>2</sub>): *транс*-(2-COPh, 3-CH=CH<sub>2</sub>)-изомеров, 1.5 : 1.0, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Бесцветное густое масло. Выход 0.18 г (15%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1701 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) (спектр представляет собой удвоенный набор сигналов алифатических протонов; *цис*-/*транс*-изомеров): 2.12/2.28 (0.6H/0.4H, м/м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.37/2.44 (1.8H/1.2H, с/с, N-CH<sub>3</sub>); 2.67–3.00 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>); 3.20/3.28 (0.6H/0.4H, д. т/д. т,  $J = 6.73$  и  $J = 1.8$ , 5-CH<sub>2</sub>); 4.68/4.71 (0.6H/0.4H, с/с, 2-CH); 4.84/5.03 (0.6H/0.4H, д. д,  $J = 16.89$  и  $J = 1.5$ , H-a); 4.98/5.16 (0.6H/0.4H, д. д,  $J = 10.71$  и  $J = 1.5$ , H-b); 5.82/6.17 (0.6H/0.4H, д. д,  $J = 16.71$  и  $J = 10.70$ , H-c); 6.90–7.96 (9H, м, H<sub>аром</sub>). Масс-спектр,  $m/z$ : 371 [M<sup>+</sup>]. Найдено, %: C 61.37; H 4.9; N 3.72. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 61.30; H 4.87; N 3.76.

**1-Метил-3-фенил-3-этил-2-этоксикарбонилпирролидин (4с)** выделяют в виде смеси двух диастереоизомеров с соотношением *цис*-(2-COOEt, 3-CH=CH<sub>2</sub>): *транс*-(2-COPh, 3-CH=CH<sub>2</sub>)-изомеров, 4 : 1, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Бесцветное густое масло. Выход 0.34 г

(39%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1731 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.24 (3H, д. т,

$J = 7.33$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.28–2.60 (2H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 2.36/2.40 (2.4H/0.6H, с/с, N- $\text{CH}_3$ ); 3.14 (0.8H, д, д,  $J = 8.0$  и  $J = 2.1$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 3.24–3.46 (12H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 3.65/3.67 (0.8H/0.2H, с/с, 2-CH), 4.16 (2H, д, к,  $J = 7.33$ ,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ); 4.70/5.08 (0.8H/0.2H, д, д,  $J = 17.40$  и  $J = 1.2$ , H-a); 5.02/5.27 (0.8H/0.2H, д, д,  $J = 10.71$  и  $J = 1.2$ , H-b); 6.03/6.80 (0.8H/0.2H, д, д,  $J = 17.4$  и  $J = 10.7$ , H-c); 7.22–7.43 (5H, м,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 259  $[\text{M}]^+$  (2), 186 (100), 158 (5), 143 (4), 128 (7), 115 (8), 100 (14), 91 (3), 77 (2), 42 (7). Найдено, %: C 74.09; H 7.92; N 5.33.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 74.13; H 8.11; N 5.41.

**1-Метил-3-(4-метилфенил)-3-этилен-2-этоксикарбонилпирролидин (4d)** выделяют в виде одного диастереомера – *цис*-(2- $\text{COOEt}$ , 3- $\text{CH}=\text{CH}_2$ )-изомера. Бесцветное густое масло. Выход 0.45 г (58%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1742 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, т,  $J = 7.25$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.33 (1H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 2.29 (3H, с, C- $\text{CH}_3$ ); 2.36 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 2.42 (1H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 2.53 (1H, д, т,  $J = 8.03$  и  $J = 2.2$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 3.12 (1H, д, т,  $J = 8.00$  и  $J = 2.1$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 3.61 (1H, с, 2-CH); 4.13 (2H, к,  $J = 7.28$ ,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ); 4.66 (1H, д, д,  $J = 17.41$  и  $J = 1.2$ , H-a); 4.98 (1H, д, д,  $J = 10.70$  и  $J = 1.2$ , H-b); 6.00 (1H, д, д,  $J = 17.40$  и  $J = 10.72$ , H-c); 7.05 и 7.36 (2H каждый, спектр системы AA'BB',  $J = 7.93$  и  $J = 1.1$ ,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 273  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 74.72; H 8.44; N 5.10.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 74.69; H 8.48; N 5.12.

**1-Метил-5-фенил-2-этоксикарбонил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азепин (5a)**. Выход 0.22 г (25%). Бесцветное густое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1728 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.24 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.40 (2H, м, 6- $\text{CH}_2$ ); 2.44 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 2.58–3.00 (4H, м, 3- и 7- $\text{CH}_2$ ); 3.39 (1H, уш. с, H-2); 4.16 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ); 5.96 (1H, уш. с, H-4); 7.20–7.35 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 13.8 (C- $\text{CH}_3$ ); 22.5 (6- $\text{CH}_2$ ); 35.6 (3- $\text{CH}_2$ ); 40.0 (N- $\text{CH}_3$ ); 48.7 (7- $\text{CH}_2$ ); 57.8 (7-CH); 60.7 (O- $\text{CH}_2$ ); 119.1 (4-CH); 124.8, 128.0 и 128.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 134.8 (5- $\text{C}_{\text{четв}}$ ); 138.0 ( $\text{C}_{\text{аром четв}}$ ); 169.4 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 259  $[\text{M}]^+$  (5), 244 (8), 230 (3), 186 (2), 172 (100), 157 (3), 141 (6), 128 (10), 115 (10), 91 (9), 77 (5), 42 (27). Найдено, %: C 74.25; H 8.39; N 5.08.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 74.13; H 8.11; N 5.41.

**1-Метил-5-(4-метилфенил)-2-этоксикарбонил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азепин (5b)**. Выход 0.05 г (5%). Бесцветное густое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1730 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.26 (3H, т,  $J = 7.10$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.00 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$ ); 2.26 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$ ); 2.32 (3H, с, Ar $\text{CH}_3$ ); 2.46 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 2.62 (1H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 2.72 (1H, м, 7- $\text{CH}_2$ ); 2.82 (1H, д, д,  $J = 10.88$  и  $J = 4.5$ , 3- $\text{CH}_2$ ); 3.04 (1H, м, 7- $\text{CH}_2$ ); 3.47 (1H, уш. с, 2-CH); 4.15 (2H, к,  $J = 7.05$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.92 (1H, уш. с, H-4); 7.09 и 7.24 (2H каждый, спектр системы AA'BB',  $J = 7.83$  и  $J = 1.1$ ,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 273  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 74.2; H 8.16; N 5.2.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 74.14; H 8.15; N 5.09.

**1-Метил-5-(4-бромфенил)-2-этоксикарбонил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азепин (5c)**. Выход 0.68 г (60%). Желтоватое густое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1727 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.26 (3H, т,  $J = 7.04$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.35–2.41 (2H, м, 6- $\text{CH}_2$ ); 2.43 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 2.53–2.64 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ , 7- $\text{CH}_2$ ); 2.75 (1H, д, д,  $J = 14.51$  и  $J = 4.90$ , 3- $\text{CH}_2$ ); 2.98 (1H, м, 7- $\text{CH}_2$ ); 3.36 (1H, уш. с, 2-CH); 4.16 (2H, к,  $J = 7.06$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.96 (1H, уш. с, H-4); 7.19 и 7.47 (2H каждый, спектр системы AA'BB',  $J = 7.67$  и  $J = 1.2$ ,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 337  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 56.9; H 5.90; N 4.16.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2$ . Вычислено, %: C 56.82; H 5.96; N 4.14.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Mageswaran, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 656 (1973).
2. S. Mageswaran, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1953 (1981).
3. S. J. Neeson, P. J. Stevenson, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3993 (1988).
4. B. Burns, B. Coates, S. Neeson, P. J. Stevenson, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4351 (1990).
5. D. J. Hyett, J. B. Sweeney, A. Tavassoli, J. F. Hayes, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8283 (1997).
6. J. B. Sweeney, A. Tavassoli, J. F. Hayes, *Synlett*, 1208 (2000).
7. J. B. Sweeney, A. Tavassoli, N. B. Carter, J. F. Hayes, *Tetrahedron*, **58**, 10113 (2002).
8. А. Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, Ж. А. Мамырбекова, *ЖОрХ*, **38**, 480 (2002).
9. А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, К. Б. Полянский, С. А. Солдатова, Н. М. Колядина,

- Н. И. Головцов, Н. Д. Сергеева, *XTC*, 552 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 471 (2003)].
10. С. А. Солдатова, С. В. Акбулатов, Г. С. Гимранова, Ю. О. Рудаков, К. Б. Полянский, А. Т. Солдатенков, *XTC*, 790 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 681 (2005)].
  11. S. Smith Jr., V. Elango, M. Shamma, *J. Org. Chem.*, **49**, 581 (1984).
  12. I. Zugravescu, M. Petrovanu, *N-Ylid Chemistry*, McGraw-Hill Inter. Book Comp., New York, 1976.
  13. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин, *Органическая химия*, Бином. Лаборатория знаний, Москва, 2004, ч. 4.
  14. C. J. Schmidle, R. C. Mansfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 425 (1956).

*Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198  
e-mail: spektrudn@yahoo.com*

*Поступило 21.07.2006*