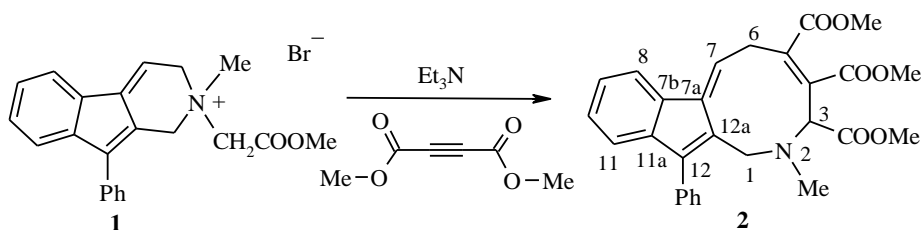


**СИНТЕЗ ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ
ТЕТРАГИДРОИНДЕНО[2,1-с]АЗОНИНОВОЙ СИСТЕМЫ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 2,3-ДИГИДРО-1Н-ИНДЕНО[2,1-с]-
ПИРИДИНИЙМЕТИЛИДА С АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВЫМ
ЭФИРОМ**

Ключевые слова: ацетилендикарбонный эфир, 2,3-дигидро-1Н-индено[2,1-с]пиридинийметилд, N-илид, тетрагидроиндено[2,1-с]азонин.

N-Этоксикарбонилметилиды 1,2,3,6-тетрагидропиридинов претерпевают разнообразные превращения, направление которых зависит от природы заместителя в гетероцикле. Шестичленный гетероцикл при этом может дециклизоваться в пента-2,4-диенамин [1], рециклизоваться с сужением цикла в производное пирролидина [2] или рециклизоваться с расширением в семичленный азацикл [3]. При генерировании ангидрооснований в присутствии ацетилендикарбонного эфира (АДКЭ) последний легко реагирует с их карбанионным центром с образованием продуктов при-соединения [4] или продуктов циклизации типа индолизинов [5–7].

Однако при выдерживании раствора эквимольной смеси АДКЭ, бромида 2-метил-2-метоксикарбонилметил-9-фенил-2,3-дигидро-1Н-индено-[2,1-с]пиридиния (**1**) и триэтиламина в хлористом метиле в течение 3 ч при ~20 °С неожиданно образовалось и с выходом 47% было выделено колоночной хроматографией производное инденоазонина **2**.



В его спектре ЯМР ¹H наблюдаются два трехпротонных синглета (при 3.19 м. д., NMe; 3.30 м. д., 3-COOMe) и один шестипротонный синглет при 3.71 м. д. (две группы COOMe). В области сильных полей (3.04–4.60 м. д.) обнаруживаются четыре дублетных сигнала от протонов двух групп CH₂ с большими геминальными константами спин-спинового взаимодействия (²J = 14.6–16.3 Гц). При 6.31 м. д. наблюдается уширенный синглет, который можно отнести к метиновому протону Н-3, испытывающему дезэкранирующее влияние атома азота и групп COOMe. Наконец, в самом слабом поле (7.62 м. д.) имеется немного уширенный синглетный сигнал, который относится, по-видимому, к протону Н-7 винильного типа. Эти данные в совокупности с наличием в масс-спектре выделенного продукта пика молекулярного иона [M]⁺ с m/z 473 подтверждают строение производного инденоазонина **2**.

Тетрагидроинденоазонин **2**, по-видимому, мог образоваться при электрофильном присоединении АДКЭ к промежуточному N-илиду, возникновении соответствующего 1,4-циктер-иона и рециклизации последнего с расширением шестичленного пиперидинового фрагмента до девятичленного азацикла. Таким образом, выявлено новое направление рециклизации N-илидной системы при взаимодействии четвертичной соли тетрагидроинденопиридиния с основанием в присутствии АДКЭ. Исходный 2-метил-9-фенил-2,3-дигидро-1Н-индено[2,1-с]пиридиний бромид получали по методике [8].

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker WM-400 (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получали на приборе MAT-112 с прямым вводом образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. ИК спектры записаны на спектрометре IR-75 в таблетках KBr. Для ТСХ использовали пластины Silufol UV-254 (проявление парами иода). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле (Silicagel L 32/63).

2-Метил-2-метоксикарбонилметил-9-фенил-2,3-дигидро-1Н-индено[2,1-с]пиридиний- бромид (1). К раствору 10 г (0.04 моль) 2-метил-9-фенил-2,3-дигидро-1Н-индено[2,1-с]-пиридина в ТГФ добавляют при перемешивании 6.11 мл (0.04 моль) метилового эфира бромуксусной кислоты. Смесь кипятят 1 ч в атмосфере аргона. Выпавший осадок четвертичной соли отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Получают 16 г (97%) желтых кристаллов соли **1**, т. пл. 178–180 °С. Найдено, %: N 3.45. C₂₂H₂₂NO₂Br. Вычислено, %: N 3.40.

2-Метил-3,4,5-триметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидроиндено[2,1-с]азонин (2). К суспензии 2.06 г (5.8 ммоль) соли **1**

в дихлорметане добавляют по каплям 0.7 мл (0.5 г, 5.8 ммоль) триэтиламина и 0.61 мл (0.71 г, 5.8 ммоль) метилового эфира ацетилендикар-боновой кислоты. Смесь перемешивают при 20 °С в течение 3 ч. Растворитель отгоняют, а из остатка хроматографически выделяют 1.27 г (47 %) соединения **3** в виде кирпично-красных кристаллов, т. пл. 88–90 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1731 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.04 (1H, д, $J = 14.5$, H-1); 3.19 (3H, с, NCH_3); 3.30 (3H, с, OCH_3); 3.71 (6H, с, OCH_3); 3.73 (1H, д, $J = 14.5$, H-1); 3.88 (1H, д, $J = 16.2$, H-6); 4.60 (1H, д, $J = 16.2$, H-6); 6.31 (1H, с, H-3); 7.09 (1H, д, $J = 6.9$, H-11); 7.23–7.51 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.58 (1H, д, $J = 6.9$, H-9); 7.62 (1H, с, H-7). Масс-спектр, m/z : 473 $[\text{M}]^+$ (57), 442 (7), 414 (100), 357 (33), 294 (28), 281 (29), 239 (78), 216 (76), 202 (78), 77 (16), 59 (100). Найдено, %: C 70.81; H 5.73; N 2.88. $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 70.95; H 5.70; N 2.95.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. J. Neeson, P. J. Stevenson, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3993 (1988).
2. J. B. Sweeney, A. Tavassoli, N. B. Carter, J. F. Hayes, *Tetrahedron*, **58**, 10113 (2002).
3. С. А. Солдатова, С. В. Акбулатов, Г. С. Гимранова, Ю. О. Рудаков, К. Б. Полянский, А. Т. Солдатенков, *ХГС*, 790 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 681 (2005)].
4. А. Т. Солдатенков, Н. С. Простаков, А. А. Обычный, *ХГС*, 3 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 1 (1995)].
5. Н. С. Простаков, Л. А. Гайворонская, Р. И. Анастаси, С. М. Камара Майга, А. А. Савина, Л. А. Муругова, П. И. Захаров, *ХГС*, 1514 (1979). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **15**, 1214 (1979)].
6. Н. С. Простаков, А. Т. Солдатенков, П. К. Раджан, М. В. Багдади, *ХГС*, 706 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 542 (1982)].
7. Н. С. Простаков, А. Т. Солдатенков, П. К. Раджан, А. Самалья, В. Ф. Захаров, В. П. Зволинский, *ХГС*, 252 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 206 (1983)].
8. J. T. Plati, W. Wenner, *J. Org. Chem.*, **15**, 209 (1950).

А. Т. Солдатенков, С. В. Волков, С. А. Солдатова

Российский университет дружбы народов,

Поступило 29.11.2006

Москва 117198

e-mail: asoldatenkov@mail.ru

ХГС. – 2007. – № 4. – С 613
