

Л. М. Потиха\*, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ  
(4Z)-5-(БРОММЕТИЛ)-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕПТ-4-ЕН-3-ОНА.  
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛО[*a*]АЗЕПИНА И ИНДОЛИЗИНА

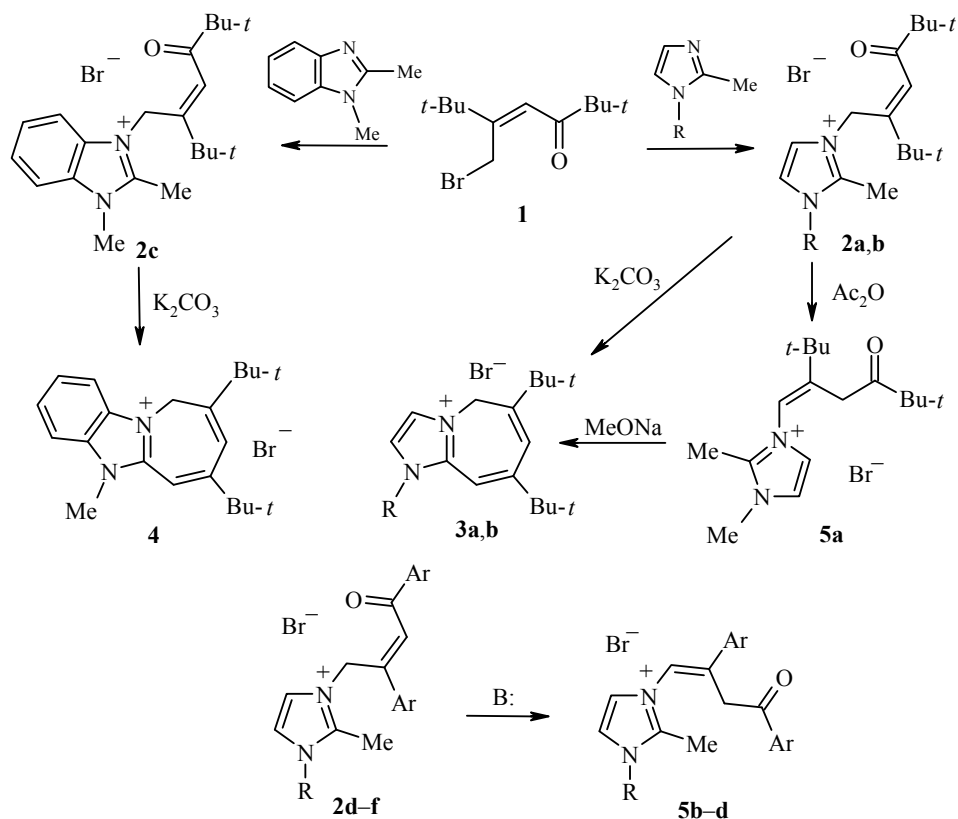
При алкилировании 1-алкил-2-метил-1*H*-имидазолов, 1,2-диметил-1*H*-бензимидазола и 2-*R*-пиридинов (4*Z*)-5-(бромметил)-2,2,6,6-тетраметилгепт-4-ен-3-оном получены бромиды 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1-алкил-2-метил-1*H*-имидазол-3-ия, -1*H*-бензимидазол-3-ия и -2-*R*-пиридиния. Нагревание растворов диазолиевых солей в EtOH с K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> приводит к производным 1,5-дигидроимидазо[1,2-*a*]-азепиния и 5,10-дигидроазепино[1,2-*a*]бензимидазолия, а солей пиридиния с Et<sub>3</sub>N – к производным индолизина. При нагревании растворов четвертичных солей на основе 1,2-диметил-1*H*-имидазола и 2-метилпиридина в Ac<sub>2</sub>O получены продукты аллильной перегруппировки – бромиды 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-ил]-1,2-диметил-1*H*-имидазол-3-ия и -2-метилпиридиния, которые под действием оснований (диазолиевой соли в присутствии MeONa, пиридиниевой – Et<sub>3</sub>N) превращаются в производные 1,5-дигидроимидазо[1,2-*a*]азепиния и индолизина соответственно.

**Ключевые слова:** азепино[1,2-*a*][3,1]бензимидазол, гепт-4-ен-3-он, имидазо[1,2-*a*]-азепин, аллильная перегруппировка, циклизация.

В продолжение наших исследований в области гетероциклизаций  $\gamma$ -замещённых  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов в настоящей работе представлены результаты изучения особенностей реакций четвертичных солей на основе (4*Z*)-5-(бромметил)-2,2,6,6-тетраметилгепт-4-ен-3-она (**1**).

Ранее [1] нами был найден удобный метод синтеза производных имидазо[1,2-*a*]азепина, заключающийся в инициируемой основанием циклизации солей 1-*R*-2-метил-3-[(*Z*)-4-оксо-2,4-диарил-2-бутенил]-1*H*-имидазол-3-ия. Нами установлено, что 5-(бромметил)гептенон **1**, подобно  $\gamma$ -бромдипнонам, с высокими выходами образует бромиды 1-алкил-3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-2-метил-1*H*-имидазол-3-ия (**2a,b**) при выдерживании смеси бромкетона **1** с 1-алкил-2-метил-1*H*-имидазолами в бензоле при комнатной температуре в течение нескольких дней.

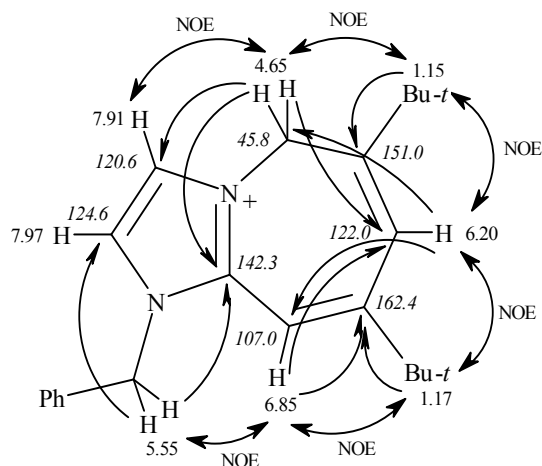
В этих же условиях, в отличие от реакций  $\gamma$ -бромдипнонов, удалось зафиксировать (методом ЯМР <sup>1</sup>H) образование четвертичной соли бензимидазолия – бромида 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1,2-диметил-1*H*-бензимидазол-3-ия (**2c**). Соединение **2c** не выделено в индивидуальном состоянии, так как содержало примесь исходного 1,2-диметил-1*H*-бензимидазола, который при попытке отделения его методом перекристаллизации инициировал дальнейшие превращения соли **2c**. Строение соединений **2a–c** установлено на основании данных ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектров (таблица), которые согласуются с полученными ранее данными для бромидов 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1-метил-1*H*-имидазол-3-ия [2].



**2, 3 a** R = Me, **b** R = Bn; **2d, 5b** R = Me, Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2e, 5c** R = Bn, Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**2f, 5d** R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

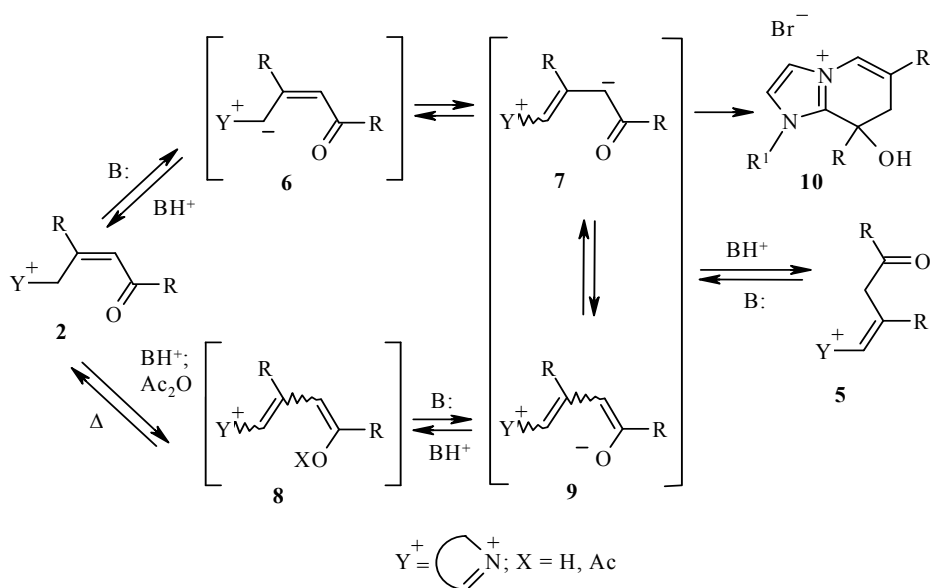
Нагревание солей **2a–c** в этаноле в присутствии поташа приводит к образованию бромидов 1-алкил-6,8-ди-*tert*-бутил-1,5-дигидроимидазо[1,2-*a*]азепин-4-ия (**3a,b**) и бромида 7,9-ди-*tert*-бутил-5-метил-5,10-дигидроазепино[1,2-*a*]бензимидазол-11-ия (**4**) соответственно, строение которых установлено на основании их спектральных данных (таблица). Структура соединений **3a,b** и **4** как производных конденсированной системы диазоло[*a*]азепина была подтверждена результатами экспериментов NOESY, HMQC и HMBC, выполненных для соединения **3b** (рисунок). Соединения **3b** и **4** получены с высокими выходами и высокой степени чистоты, а соединение **3a** содержало примесь до 30% продукта нециклического строения. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H смеси, помимо легко идентифицируемых сигналов имидазо[1,2-*a*]азепиния **3a**, в алифатической области присутствовали сигналы двух метильных и одной метиленовой групп, значения которых не соответствовали исходной соли **2a**, а в ИК спектре наблюдалась сильная полоса при 1701 см<sup>-1</sup> – в области характерной для несопряжённых кетонов. Эти данные указывали на образование продукта аллильной перегруппировки соли **2a** – бромида 3-(2-*tert*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-ил)-1,2-диметил-1*H*-имидазол-3-ия (**5a**).

Подобное явление (образование соли изомерного строения типа **5**) наблюдалось нами ранее [1], при изучении свойств бромидов 1-*R*-2-метил-3-[(*Z*)-4-оксо-2,4-диарил-2-бутенил]-1*H*-имидазол-3-ия **2d–f**. Сравнение спектральных данных соединения **5a** и соединения **5b**, выделенного в индивидуальном состоянии [1], подтвердило вывод о строении продукта **5a**.



Структурно значимые корреляции HMBC (→) и NOESY (↔) для соединения **3b**

Превращение диарилзамещённых солей имидазолия **2d-f** в изомерные соединения **5b-d** под действием оснований является следствием эффекта акцепторных заместителей в бензольных циклах (атомов галогена) и при атоме N-1 в имидазольном цикле (когда R = CH<sub>2</sub>Ar), тогда как при R = Me и Ar = Ph образование соединений типа **5** не наблюдалось [1]. Такие заместители облегчают депротонирование при C-1' инициируя образование продукта **5** по схеме **2**→**6**→**7**→**5**. Существование частиц со структурой **7** подтверждается результатами реакций бромидов 1-R-3-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-диарилбут-2-ен-1-ил]-1*H*-бензимидазол-3-ия, которые могут превращаться в {1-[2-(алкиламино)-фенил]-4-фенил-1*H*-пиррол-3-ил}(фенил)метаноны под действием оснований [3]. В случае ди-*tert*-бутилпроизводных **2a-c** наблюдается другая картина: в структуре **2a** присутствует более донорный заместитель при C-1' (остаток *N*-метилимидазола), а при наличии более акцепторных заместителей (остаток *N*-бензилимидазола в соли **2b** или *N*-метилбензимидазола в соли **2c**) зафиксировать образование продуктов типа **5** не удалось. Из этого можно заключить,



Спектральные характеристики соединений 2–11

Соединение	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ (ДМСО- $d_6$ ); $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)		ИК спектры, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
	Протоны при $\text{C}-sp^2$	Протоны при $\text{C}-sp^3$	
1	2	3	4
<b>2a</b>	7.62 (1H, уш. с, H-5); 7.19 (1H, уш. с, H-4); 6.89 (1H, с, 3'-CH)	4.88 (2H, с, 1'-CH <sub>2</sub> ); 3.81 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 2.72 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.14 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.07 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3098, 2963, 2868, 1678 (C=O), 1620, 1477, 1368, 1239, 1091, 786
<b>2b</b>	7.74 (1H, д, $^3J = 2.0$ , H-5); 7.43–7.39 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.31 (2H, д, $^3J = 7.5$ , H-2,6 Ph); 7.25 (1H, д, $^3J = 2.0$ , H-4); 6.82 (1H, с, 3'-CH)	5.48 (2H, с, 1-CH <sub>2</sub> Ph); 4.94 (2H, с, 1'-CH <sub>2</sub> ); 2.76 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.16 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.01 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3126, 3070, 2969, 2868, 1678 (C=O), 1622, 1477, 1368, 1094, 730, 699
<b>2c*</b>	8.01 (1H, д, $^3J = 7.5$ , H-4); 7.94 (1H, д, $^3J = 7.5$ , H-7); 7.80 (2H, м, H-5,6); 6.66 (1H, с, 3'-CH)	5.42 (2H, с, 1'-CH <sub>2</sub> ); 4.04 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 3.02 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.27 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 0.65 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	–
<b>2i</b>	8.96 (2H, д, $^3J = 8.0$ , H-2,6); 8.63 (1H, т, $^3J = 8.0$ , H-4); 8.16 (2H, т, $^3J = 8.0$ , H-3,5); 7.04 (1H, с, 3'-CH)	5.51 (2H, с, 1'-CH <sub>2</sub> ); 1.14 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.07 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3036, 2958, 1673 (C=O), 1620, 1488, 1371, 1097, 864, 775, 683
<b>2j</b>	8.49 (2H, м, H-4,6); 8.12 (1H, д, $^3J = 7.5$ , H-3); 7.85 (1H, т, $^3J = 7.5$ , H-5); 7.05 (1H, с, 3'-CH)	5.25 (2H, с, 1'-CH <sub>2</sub> ); 2.97 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.21 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.04 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3036, 2975, 2868, 1676 (C=O), 1628, 1603, 1496, 1477, 1099, 1012, 783
<b>3a</b>	7.92 (1H, уш. с, H-2); 7.83 (1H, уш. с, H-3); 6.85 (1H, с, H-9); 6.26 (1H, с, H-7)	4.65 (2H, с, 5-CH <sub>2</sub> ); 3.86 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 1.24 (9H, с, 8-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.16 (9H, с, 6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3008, 2964, 2868, 1636, 1594, 1469, 1368, 1250, 1242, 814, 797
<b>3b</b>	7.97 (1H, д, $^3J = 1.5$ , H-2); 7.91 (1H, д, $^3J = 1.5$ , H-3); 7.42 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.38 (1H, м, H-4 Ph); 7.33 (2H, д, $^3J = 8.0$ , H-2,6 Ph); 6.85 (1H, с, H-9); 6.20 (1H, с, H-7)	5.56 (2H, с, 1-CH <sub>2</sub> Ph); 4.65 (2H, с, 5-CH <sub>2</sub> ); 1.17 (9H, с, 8-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.15 (9H, с, 6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3092, 2969, 1636, 1594, 1474, 1457, 1368, 1178, 733, 710
<b>4</b>	8.40 (1H, м, H-1); 8.00 (1H, м, H-4); 7.67 (2H, м, H-2,3); 7.10 (1H, с, H-6); 6.42 (1H, с, H-8)	4.91 (2H, с, 10-CH <sub>2</sub> ); 4.08 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> ); 1.32 (9H, с, 7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.22 (9H, с, 9-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	2964, 1636, 1586, 1564, 1474, 1413, 772
<b>5a</b>	7.66 (1H, д, $^3J = 1.5$ , H-5); 7.34 (1H, д, $^3J = 1.5$ , H-4); 6.73 (1H, с, 1'-CH)	3.77 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 3.49 (2H, с, 3'-CH <sub>2</sub> ); 2.51 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.11 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 0.99 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3053, 2969, 2868, 1701 (C=O), 1533, 1477, 1415, 1368, 1259, 1063, 1013, 772, 655
<b>5e**</b>	9.74 (1H, с, H-2); 8.23 (2H, м, H-4,7); 4.76 (2H, м, H-5,6); 7.02 (1H, с, 1'-CH)	4.90 (2H, м, CH <sub>2</sub> CN); 3.55 (2H, с, 3'-CH <sub>2</sub> ); 3.31 (2H, м, 1-CH <sub>2</sub> ); 1.19 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 0.86 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	1703 (C=O), 1555, 1480, 1365, 1063
<b>5f</b>	8.71 (1H, д, $^3J = 7.5$ , H-6); 8.54 (1H, т, $^3J = 7.5$ , H-4); 8.12 (1H, д, $^3J = 7.5$ , H-3); 7.96 (1H, т, $^3J = 7.5$ , H-5); 7.21 (1H, с, 1'-CH)	3.54 (2H, с, 3'-CH <sub>2</sub> ); 2.78 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.15 (9H, с, 2'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 0.87 (9H, с, 4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3013, 2972, 2873, 1708 (C=O), 1625, 1496, 1470, 1367, 1062, 799

1	2	3	4
<b>11a</b>	7.76 (1H, д, $^3J = 8.5$ , H-8); 7.55 (1H, с, H-3); 7.47 (2H, д, $^3J = 8.0$ , H-2',6'); 7.28 (1H, т, $^3J = 8.0$ , H-4'); 7.19 (2H, д, $^3J = 8.0$ , H-2'',6''); 7.16–7.06 (6H, м, H-7,3',5',3'',4'',5''); 6.77 (1H, д, $^3J = 7.0$ , H-6)	2.67 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	
<b>11b</b>	8.22 (1H, д, $^3J = 6.0$ , H-5); 7.46 (1H, с, H-3); 7.28 (1H, д, $^3J = 8.0$ , H-8); 6.84 (1H, т, $^3J = 7.5$ , H-7); 6.59 (1H, т, $^3J = 7.0$ , H-6)	1.30 (9H, с, COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.27 (9H, с, 2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	2958, 1645 (C=O), 1505, 1399, 1357, 1306, 929, 744, 730, 680, 649
<b>11c</b>	7.22 (2H, м, H-3,8); 6.84 (1H, м, H-7); 6.53 (1H, м, H-6)	1.33 (9H, с, COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.27 (9H, с, 2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.09 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> )	2958, 1653 (C=O), 1599, 1477, 1463, 1362, 1231, 929, 769, 738, 669

\* Приведены сигналы основного компонента смеси – соединения **2c** (60%).

\*\* Приведены сигналы в ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектрах, полученные после вычитания соответствующих спектров соединения **2g** [6] из спектров смеси **2g** + **5e**.

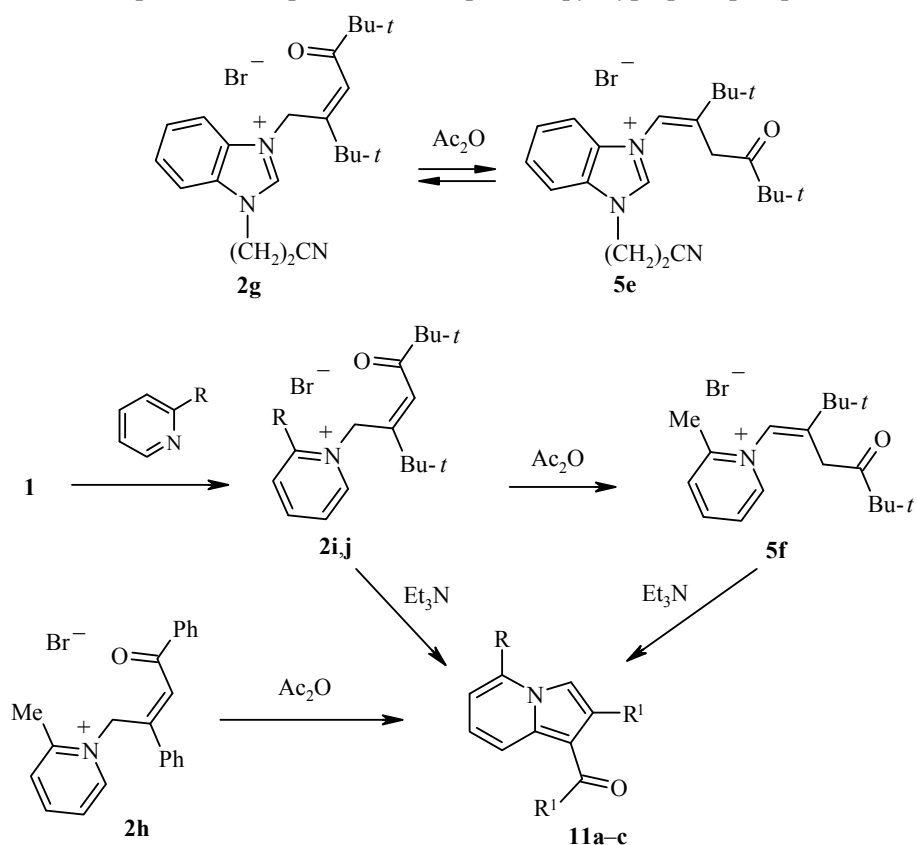
что механизм образования соединения **5a** иной. Известно, что  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны могут енолизироваться различными способами, например – фотохимически, или под действием основных и кислотных катализаторов [4, 5]. Очевидно, в случае соединения **2a**, в структуре которого присутствуют донорные заместители в фрагменте енона (группы *t*-Bu), увеличивающие основность атома кислорода карбонильной группы, при проведении реакции в спирте образуется диенол типа **8**, а далее под действием основания – енолят **9**,  $\alpha$ -протонирование которого приводит к структуре **5**. Вероятно, дополнительным стимулом к образованию соединения **5a** является увеличение системы сопряженных связей в его структуре по сравнению с **2a**. Исходя из этих рассуждений, катализаторы кислотного типа могут способствовать превращению соединения **2a** в **5a**. И, действительно, при нагревании соли **2a** в Ac<sub>2</sub>O был получен бромид имидазолия **5a** в индивидуальном состоянии и с хорошим выходом (79%). Строение соли **5a** было подтверждено данными эксперимента NOE, которые позволили определить также и ее конфигурацию как (*E*): при насыщении метиленовой группы 3'-CH<sub>2</sub> наблюдалось увеличение интенсивностей сигналов обеих *трет*-бутильных групп и сигнала H-4, а при насыщении на частоте сигнала 1'-CH – увеличение интенсивности сигнала группы 2'-*t*-Bu и H-4 ( $\eta < 4\%$ ).

Соль **5a** оказалась более устойчивой при нагревании с основаниями, чем изомерная ей соль **2a**, но её циклизацию удалось осуществить в присутствии MeONa и таким образом получить имидазозепин **3a** в индивидуальном состоянии.

Таким образом, наблюдаемые закономерности превращения соединения **2a** в **5a** подтверждают и ранее сделанные нами предположения относительно схемы циклизации бромидов 3-[(*Z*)-2,4-диарил-4-оксобут-2-ен-1-ил]-1-(2-цианоэтил)-1*H*-имидазол-3-ия [6] и 3-[(*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1-метил-1*H*-имидазол-3-ия [2] при нагревании их раст-

воров в  $\text{Ac}_2\text{O}$ : реакция протекает по пути  $2 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ , при этом  $\alpha$ -протонирование осуществляется за счёт внутреннего источника – протона Н-2 имидазольного фрагмента, что и провоцирует циклизацию в производные имидазо[1,2-*a*]пиридиния типа **10**. С помощью данной схемы можно объяснить и отрицательный результат при попытке циклизации в  $\text{Ac}_2\text{O}$  солей 1*H*-бензимидазол-3-ия и 1*H*-1,2,4-триазол-4-ия типа **2** на основе  $\gamma$ -бромдипнона [6] – как следствие акцепторного эффекта  $\gamma$ -заместителя ( $\text{Y}^+$ ) в кетонах типа **2**, снижающего вероятность превращения их в диенол **8**. Но когда в еноновом фрагменте присутствуют донорные заместители ( $\text{R} = t\text{-Bu}$ ), вероятность образования диенола повышается.

Так, при нагревании в  $\text{Ac}_2\text{O}$  бромида 3-[(2*Z*)-2-*mpem*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1-(2-цианоэтил)-1*H*-бензимидазол-3-ия (**2g**) [6] образуется бромид 3-[(2*Z*)-2-*mpem*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-ил]-1-(2-цианоэтил)-1*H*-бензимидазол-3-ия (**5e**). Эффективность превращения при нагревании в течение 30 мин составляет ~50%. Дальнейшее нагревание приводит лишь к накоплению побочных продуктов неустановленного строения, что, в частности, может свидетельствовать об образовании в растворе  $\text{Ac}_2\text{O}$  равновесной смеси двух форм типа **2** и **5**. Состав смеси был определён на основании спектральных данных. На присутствие в ней структуры типа **5**, в первую очередь, указывало наличие в ИК спектре характерной для несопряжённых кетонов полосы  $\nu_{\text{C=O}}$  1703  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смеси наблюдался двойной набор сигналов протонов изомерных структур примерно равной интен-



**2 i** R = H, **j** R = Me; **11 a** R = Me, R<sup>1</sup> = Ph, **b** R = H, R<sup>1</sup> = *t*-Bu, **c** R = Me, R<sup>1</sup> = *t*-Bu

сивности, при этом некоторые ключевые сигналы соединения **5e** (H-2, 1'-CH, 3'-CH<sub>2</sub>) можно надёжно отнести. Попытки выделить соединение **5e** из смеси методами кристаллизации или хроматографии оказались безуспешными, очевидно, в силу его большей реакционной способности по сравнению с изомером **2g**. Такое допущение можно сделать из анализа положения сигнала протона H-2 в изомерных структурах, который в случае соединения **5e** наблюдается в более слабом поле, чем у соединения **2g** [6].

Ещё один тип гетероциклизации  $\gamma$ -замещённых четвертичных солей на основе енонов, ключевым условием для реализации которой является енолизация – это превращение под действием оснований 1-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-дифенилбут-2-ен-1-ил]пиридиниевых солей в индолизины [7, 8]. Исходя из уже имеющихся данных о механизме процессов протекающих при нагревании четвертичных азолиевых солей **2a–g** в As<sub>2</sub>O, можно ожидать проявления подобных эффектов и в случае пиридиниевых солей. И, действительно, при длительном кипячении (8 ч) бромида 2-метил-1-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-дифенилбут-2-ен-1-ил]пиридиния (**2h**) [7] в As<sub>2</sub>O происходит циклизация в фенил(5-метил-2-фенилиндолизин-1-ил)метанон (**11a**), но степень превращения соли **2h** в циклический продукт в этих условиях очень низкая (<15%). Образование соединения **11a** было установлено методом ЯМР <sup>1</sup>H и хромато-масс-спектрометрией. В случае диалкильного аналога – бромида 1-(2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил)-2-метилпиридиния (**2j**), в тех же условиях получен бромид 1-(2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-ил)-2-метилпиридиния (**5f**). При этом время реакции составило 30 мин, а выход 89%. В ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектрах изомерных солей **2j**, **5f** наблюдаются те же отличия, что и для рассмотренных выше пар соединений **2a**, **5a** и **2g**, **5e**. Таким образом, поведение солей пиридиния подтверждает найденные закономерности – акцепторные заместители снижают вероятность образования диенола **8**, а донорные способствуют его образованию. Дальнейшая рекетонизация в солях пиридиния может осуществляться двумя путями: как присоединение к электрофильному атому углерода пиридинового цикла, которое ведёт к образованию циклического продукта **11**, либо путём  $\alpha$ -протонирования кислотой. При этом второй путь, очевидно, более предпочтителен.

Под действием основания (Et<sub>3</sub>N в ацетоне) ди-*трет*-бутилзамещённые соли пиридиния **2i,j**, подобно их дифенильным аналогам типа **2h**, легко образуют цвиттер-ионную форму типа **7** и циклизуются в 1-(2-*трет*-бутилиндолизин-1-ил)-2,2-диметилпропан-1-оны **11b,c** с хорошими выходами. Аналогичный результат получен и в реакции с изомерной солью **5f**.

Суммируя результаты, изложенные в данной работе, можно сделать вывод, что четвертичные соли диазолия и пиридиния на основе (4*Z*)-5-(бромметил)-2,2,6,6-тетраметилгепт-4-ен-3-она легко превращаются в продукты аллильной перегруппировки, чему способствует использование катализаторов кислотного типа. Продукты аллильной перегруппировки (соли **5a,f**) более устойчивы в присутствии оснований по сравнению с исходными – производными со структурой енона (соли **2a–c,i,j**). Внутримолекулярная циклизация под действием оснований в обоих случаях приводит к продуктам одинакового строения: из солей имидазолия образуются бромиды 1-алкил-6,8-ди-*трет*-бутил-1,5-дигидроимидазо[1,2-*a*]азепин-4-ия **3**, а из солей пиридиния – 1-(2-*трет*-бутилиндолизин-1-ил)-2,2-диметилпропан-1-оны **11**.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Perkin–Elmer Spectrum BX в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker Avance DRX-500 (500 МГц). Эксперименты по двумерной корреляционной спектроскопии выполнены на приборе Varian Mercury 400 (400 и 100 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно), внутренний стандарт ТМС. Контроль чистоты полученных соединений осуществлялся масс-спектрометрически методом ВЭЖХ на приборе Agilent 1100 Series, с селективным детектором Agilent LC/MSD SL (образец вводился в матрице  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , ионизация ЭУ).

(4*Z*)-5-(Бромметил)-2,2,6,6-тетраметилгепт-4-ен-3-он (**1**) получен по методике [9].

**Бромиды 1-алкил-3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-2-метил-1*H*-имидазол-3-ия **2a,b**** (общая методика). К раствору 0.87 г (3.32 ммоль) бромкетона **1** в 30 мл бензола прибавляют 3.32 ммоль 1-алкил-2-метил-1*H*-имидазола. Смесь выдерживают 1–2 сут при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и перекристаллизовывают из нитрометана.

**Бромид 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1,2-диметил-1*H*-имидазол-3-ия (**2a**)**. Выход 0.95 г (80%). Т. пл. 148–150 °С ( $\text{MeNO}_2$ ). Найдено, %: С 57.01; Н 8.20; Вг 22.33; N 7.90.  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 57.14; Н 8.18; Вг 22.36; N 7.84.

**Бромид 1-бензил-3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-2-метил-1*H*-имидазол-3-ия (**2b**)**. Выход 1.14 г (79%). Т. пл. 198–200 °С ( $\text{MeNO}_2$ ). Найдено, %: С 63.65; Н 7.70; Вг 18.47; N 6.43.  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 63.74; Н 7.67; Вг 18.44; N 6.46.

**Бромиды 1-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]пиридиния **2i,j****. Получают по методике синтеза соединений **2a,b**, используя пиридин или 2-метилпиридин.

**Бромид 1-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]пиридиния (**2i**)**. Выход 1.01 г (90%). Т. пл. 186–188 °С ( $\text{MeNO}_2$ ). Найдено, %: С 59.91; Н 7.64; Вг 23.50; N 4.18.  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: С 60.00; Н 7.70; Вг 23.48; N 4.12.

**Бромид 1-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-2-метилпиридиния (**2j**)**. Выход 0.95 г (81%). Т. пл. 176–178 °С ( $\text{MeNO}_2$ ). Найдено, %: С 60.96; Н 8.02; Вг 22.59; N 3.98.  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: С 61.02; Н 7.97; Вг 22.55; N 3.95.

**Бромид 1-метил-6,8-ди-*трет*-бутил-1,5-дигидроимидазо[1,2-*a*]азепин-4-ия (**3a**)**. Растворяют 0.25 г (11 ммоль) Na в 25 мл этанола и прибавляют при перемешивании 0.71 г (2.00 ммоль) соли **5a**. Смесь кипятят 1 ч. Растворитель упаривают на 50%. Осадок отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром. Выход 0.54 г (80%). Т. пл. 252–254 °С (2-PrOH). Найдено, %: С 60.03; Н 7.97; Вг 23.56; N 8.30.  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BrN}_2$ . Вычислено, %: С 60.16; Н 8.02; Вг 23.55; N 8.26.

**Бромид 1-бензил-6,8-ди-*трет*-бутил-1,5-дигидроимидазо[1,2-*a*]азепин-4-ия (**3b**)**. Смесь 0.50 г (1.15 ммоль) соли **2b** и 0.32 г (2.3 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 15 мл этанола кипятят 1 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок. Упаривают растворитель из фильтра и к остатку прибавляют 30 мл 2-пропанола. Отфильтровывают образовавшийся осадок и промывают небольшим количеством 2-пропанола. Выход 0.41 г (86%). Т. пл. 155–156 °С (2-PrOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 162.4 (C-8); 151.0 (C-6); 142.3 (C-9a); 135.4 (C-1 Ph); 129.7 (C-3,5 Ph); 129.3 (C-4 Ph); 128.7 (C-2,6 Ph); 124.7 (C-2); 122.0 (C-7); 120.6 (C-3); 107.0 (C-9); 51.5 (1- $\text{CH}_2$ ); 45.8 (C-5); 38.1 (8- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 37.6 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 29.8 (8- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 28.3 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Найдено, %: С 66.42; Н 7.56; Вг 19.20; N 6.77.  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BrN}_2$ . Вычислено, %: С 66.50; Н 7.52; Вг 19.23; N 6.74.

**Бромид 7,9-ди-*трет*-бутил-5-метил-5,10-дигидроазепино[1,2-*a*]бензимидазол-11-ия (**4**)**. К раствору 0.87 г (3.32 ммоль) бромкетона **1** в 30 мл бензола прибавляют 0.49 г (3.32 ммоль) 1,2-диметил-1*H*-бензимидазола. Смесь выдерживают 3 сут при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и получают смесь бромида 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-ил]-1,2-диметил-1*H*-бензимидазол-3-ия (**2c**) и исходного бензимидазола, 3:2. Смесь раст-



воряют в 15 мл этанола, прибавляют 0.30 г  $K_2CO_3$  и нагревают 1 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок. Упаривают растворитель из фильтрата и к остатку прибавляют 30 мл 2-пропанола. Отфильтровывают образовавшийся осадок и промывают небольшим количеством 2-пропанола. Выход 0.58 г (45%). Т. пл. 182–184 °С (2-PrOH). Найдено, %: С 64.66; Н 7.55; Вг 20.50; N 7.20.  $C_{21}H_{29}BrN_2$ . Вычислено, %: С 64.78; Н 7.51; Вг 20.52; N 7.20.

**Бромид 3-(2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-ил)-1,2-диметил-1*H*-имидазол-3-ия (5a).** Растворяют 1 г (2.80 ммоль) соли **2a** в 15 мл  $Ac_2O$  и кипятят 20 мин. Растворитель упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 20 мл ацетона. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном. Выход 0.79 г (79%). Т. пл. 232–234 °С (2-PrOH). Найдено, %: С 56.95; Н 8.20; Вг 22.40; N 7.81.  $C_{17}H_{29}BrN_2O$ . Вычислено, %: С 57.14; Н 8.18; Вг 22.36; N 7.84.

**Бромид 1-(2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-ил)-2-метилпиридиния (5f).** Получают по методике синтеза соединения **5a**, используя соль **2j**. Выход 0.85 г (86%). Т. пл. 201–202 °С (MeCN). Найдено, %: С 60.93; Н 8.00; Вг 22.60; N 3.92.  $C_{18}H_{28}BrNO$ . Вычислено, %: С 61.02; Н 7.97; Вг 22.55; N 3.95.

**(5-Метил-2-фенилиндолизин-1-ил)(фенил)метанон (11a).** Растворяют 1 г (2.54 ммоль) бромида 2-метил-1-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-дифенилбут-2-ен-1-ил]пиридиния **2h** [7] в 25 мл  $Ac_2O$  и кипятят 8 ч. Растворитель упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 20 мл диэтилового эфира. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Перекристаллизовывают три раза из 2-пропанола. Выход 0.08 г (11%). Т. пл. 132–133 °С (2-PrOH) (т. пл. 135 °С [7]).

**1-(2-*трет*-Бутилиндозин-1-ил)-2,2-диметилпропан-1-оны 11b,c** (общая методика). К суспензии 2 ммоль соли пиридиния **2i,j** или **5f** в 30 мл ацетона прибавляют 1 мл  $Et_3N$  и нагревают 2 ч. После охлаждения отфильтровывают выпавший осадок и промывают его ацетоном.

**1-(2-*трет*-Бутилиндозин-1-ил)-2,2-диметилпропан-1-он (11b).** Выход 0.42 г (81%). Т. пл. 80–82 °С (2-PrOH). Найдено, %: С 79.15; Н 9.20; N 5.45.  $C_{17}H_{23}NO$ . Вычислено, %: С 79.33; Н 9.01; N 5.44.

**1-(2-*трет*-Бутил-5-метилиндозин-1-ил)-2,2-диметилпропан-1-он (11c).** Выход из соли **2j** 0.37 г (68%); из соли **5f** – 0.38 г (70%). Т. пл. 75–77 °С (2-PrOH). Найдено, %: С 79.53; Н 9.31; N 5.20.  $C_{18}H_{25}NO$ . Вычислено, %: С 79.66; Н 9.28; N 5.16.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. М. Потиха, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 901 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 745 (2011).]
2. Л. М. Потиха, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 1725 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 1436 (2011).]
3. Л. М. Потиха, А. Р. Турелик, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 552 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 452 (2011).]
4. R. Ricard, P. Sauvage, C. S. K. Wan, A. C. Weedon, D. F. Wong, *J. Org. Chem.*, **51**, 62 (1986).
5. C. S. K. Wan, A. C. Weedon, D. F. Wong, *J. Org. Chem.*, **51**, 3335 (1986).
6. Л. М. Потиха, А. Р. Турелик, А. В. Шелепюк, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 364 (2012).
7. Y. Tamura, N. Tsujimoto, Y. Sumida, M. Ikeda, *Tetrahedron*, **28**, 21 (1972).
8. E. Pohjala, *Tetrahedron Lett.*, **13**, 2585 (1972).
9. E. E. van Tamalen, T. H. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3894 (1968).

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 64, Киев 01033, Украина  
e-mail: potikha\_l@mail.ru

Поступило 30.10.2010  
После доработки 17.12.2011