

Авторы благодарят РФФИ (грант № 11-03-00579-а) за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. А. Шафран, В. А. Бакулев, Ю. А. Розин, Ю. М. Шафран, *ХГС*, 1295 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1040 (2008)].
2. В. П. Кривопапов, О. П. Шкурко, *Успехи химии*, **74**, 369 (2005).
3. W. Peng, S. Zhu, *Tetrahedron*, **59**, 4395 (2003).
4. H. Brederick, G. Simchen, H. Hoffmann, P. Horn, R. Wahl, *Angew. Chem.*, **79**, 311 (1967).

**В. А. Бакулев\***, **И. В. Ефимов**, **Н. А. Беляев**,  
**Ю. А. Розин**, **Н. Н. Волкова**, **О. С. Ельцов**

Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: vasilii.bakulev@toslab.com

Поступило 24.09.2011

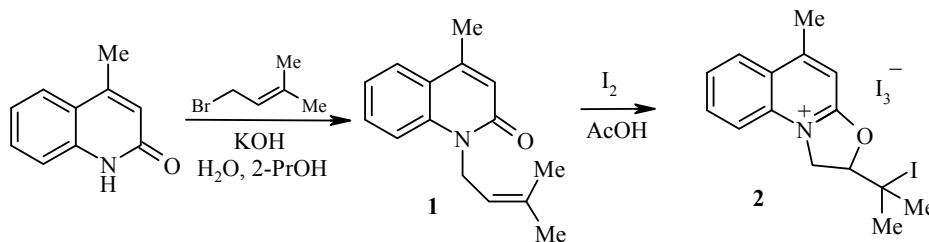
ХГС. – 2011. – № 12. – С. 1900

#### СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ТРИОДИДА ОКСАЗОЛО[3,2-*a*]ХИНОЛИНИЯ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛ-1-(3-МЕТИЛБУТ-2-ЕНИЛ)ХИНОЛИН-2(1*H*)-ОНА

**Ключевые слова:** 1-бром-3-метилбут-2-ен, 4-метилхинолин-2(1*H*)-он, триодид 2-(1-иод-1-метилэтил)-5-метил-1,2-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-*a*]хинолиния.

Известно [1, 2], что *S*-пренильные производные гетероциклов реагируют с галогенами с образованием шестичленных циклов, что связано с электрофильной атакой на  $\beta$ -углеродный атом. Нами установлено, что при взаимодействии 4-метил-1-(3-метилбут-2-енил)хинолин-2(1*H*)-она (**1**) с иодом электрофильная атака галогена идёт по концевому  $\gamma$ -углеродному атому двойной связи и при этом образуется триодид 2-(1-иод-1-метилэтил)-5-метил-1,2-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-*a*]хинолиния (**2**).

Соединение **1** получено реакцией 4-метилхинолин-2(1*H*)-она с 1-бром-3-метилбут-2-еном в 2-PrOH в присутствии щёлочи.

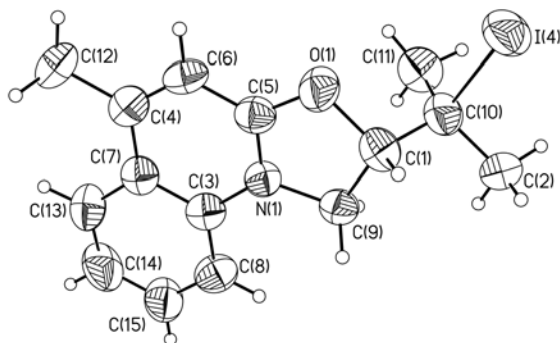


Структура трииодида **2** подтверждается данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и РСА (рисунок).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Рентгеноструктурное исследование выполнено при комнатной температуре ( $T = 295(2)\text{K}$ ) по стандартной процедуре на дифрактометре Xcalibur 3, структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS97 [3]. Полный набор кристаллографических данных синтезированных соединений депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 800381).

**4-Метил-1-(3-метилбут-2-енил)хинолин-2(1H)-он (1).** К раствору 0.159 г (1.0 ммоль) 4-метилхинолин-2(1H)-она и 0.084 г (1.5 ммоль) KOH в 0.5 мл воды и 10 мл 2-PrOH добавляют 0.250 г (1.5 ммоль) 1-бром-3-метилбут-2-ена в 2 мл 2-PrOH и кипятят 3 ч. Выпавший осадок KBr отфильтровывают, 2-PrOH отгоняют. Реакционную массу обрабатывают 15 мл эфира, отфильтровывают, эфир упаривают. Остаток кипятят с гексаном, горячий раствор фильтруют. При охлаждении выпадает соединение **1**. Выход 0.096 г (43%). Т. пл. 53 °C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.67 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.84 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.43 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 4.86 (2H, д,  $J = 5.8$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 5.05 (1H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ); 6.53 (1H, с, H-3); 7.28 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6); 7.39 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-8); 7.62 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-7); 7.78 (1H, д,  $J = 7.6$ , H-5). Найдено, %: C 79.13; H 7.52; N 6.08.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 79.26; H 7.54; N 6.16.

**Триидид 2-(1-иод-1-метилэтил)-5-метил-1,2-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-а]-хинолиния (2).** К раствору 23 мг (0.1 ммоль) соединения **1** в 3 мл ледяной уксусной кислоты добавляют раствор 51 мг (0.2 ммоль) иода в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Выпавший осадок соединения **2** отфильтровывают, промывают ледяной уксусной кислотой, сушат. Выход 60 мг (81%). Т. пл. 107 °C (с разл.). Найдено, %: C 24.36; H 2.23; N 1.78.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{I}_4\text{NO}$ . Вычислено, %: C 24.52; H 2.33; N 1.91. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.04 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.10 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.94 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 5.03 (1H, м, H-2); 5.25 (2H, м,  $\text{NCH}_2$ ); 7.84 (1H, с, H-4); 7.91 (1H, д, д, д,  $J = 1.2$ ,  $J = 7.2$ ,  $J = 8.0$ , H-7); 8.12 (1H, д, д,  $J = 0.8$ ,  $J = 8.0$ , H-9); 8.20 (1H, д, д, д,  $J = 1.2$ ,  $J = 7.6$ ,  $J = 8.4$ , H-8); 8.41 (1H, д, д,  $J = 0.8$ ,  $J = 7.6$ , H-6).



Общий вид катиона соли **2** в тепловых эллипсоидах с 50% вероятностью

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. В. Фролова, Д. Г. Ким, в кн. *Современные аспекты химии гетероциклов. Тр. IV Междунар. конф.*, МБФНП, Москва, 2010, с. 484.
2. Н. Ю. Сливка, Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, *XTC*, 776 (2004). [*Chem. Heterocycl. Syst.*, **40**, 660 (2004)].

3. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A64**, 112 (2008).

Е. А. Вершинина, Д. Г. Ким\*, П. А. Слепухин<sup>а</sup>

Южно-Уральский государственный университет,  
пр. Ленина, 76, Челябинск 454080, Россия  
e-mail: kim\_dg48@mail.ru

Поступило 9.11.2010

<sup>а</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,  
Екатеринбург 620041, Россия  
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru

ХГС. – 2011. – № 12. – С. 1902

### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 2-МЕТИЛ-1,5-ДИГИДРО-4,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗЕПИНА

**Ключевые слова:** 2-иодбензилбромид, 1,5-дигидро-4,1,3-бензоксадиазепин, катализ палладиевыми комплексами, межфазный катализ, РСА.

Семичленные гетероциклические системы широко используются в органическом синтезе и в качестве биологически активных веществ [1]. Свойства и реакции этих соединений изложены в многочисленных обзорах [2–7]. Среди них можно выделить две работы, посвящённые семичленным гетероциклам с тремя гетероатомами в положениях 1, 2 и 4 [6, 7]. Следует также отметить синтез 3,5,7-тризамещённых 4,7-дигидро-1,2,4-оксадиазепинов из енонов в основной среде [8] и синтез 6-фенил-9-хлор-5,7-диаза-4-оксапиро[2,6]нон-5-ен-8-она циклоконденсацией метилового эфира 2-хлор-2-[1-(фенилкарбоксимидоиламиноокси)циклопропил]-уксусной кислоты в присутствии NaN в ацетонитриле [9].

Однако синтез бензопроизводных 3-замещённых 1,2,4-оксадиазепинов ранее не изучался. Поэтому целью нашей работы было разработать простой и удобный метод синтеза производного этого класса соединений – 2-метил-1,5-дигидро-4,1,3-бензоксадиазепина (**3**) и исследовать его структуру с помощью методов ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии и РСА.

Нами разработан двустадийный метод синтеза соединения **3** из *N*-гидроксиацетамидина (**1**) и 2-иодбензилбромида. В литературе имеется только одно упоминание синтеза *N*-(алкокси)ацетамидинов в системе MeC(=NH)NH<sub>2</sub> – *O*-алкилгидроксиламин – EtOH [10]. Однако этот метод имеет ряд ограничений, связанных со сложностью получения различных *O*-алкилгидроксиламинов. Поэтому мы разработали новый метод синтеза *N*-(2-иодбензилокси)ацетамидина (**2**) в двухфазной системе 2-иодбензилбромид – тв. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 18-краун-6 – PhMe.