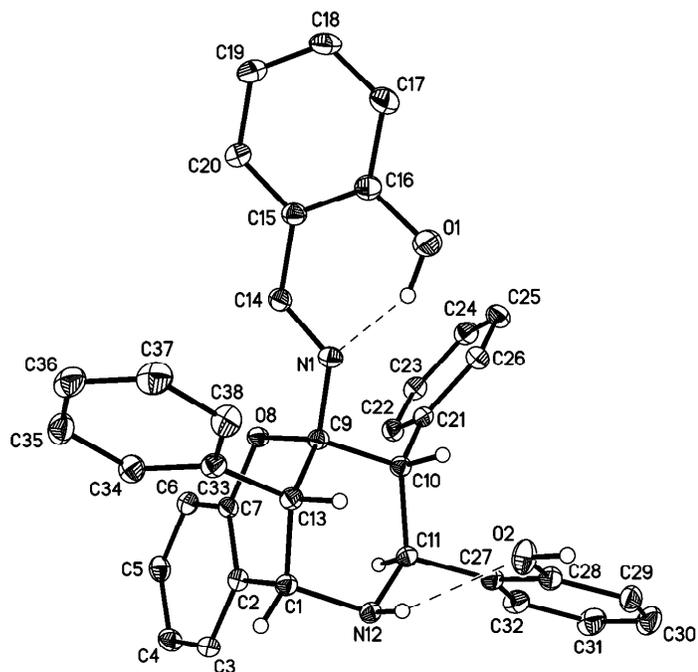


СИНТЕЗ 2-ОКСА-6-АЗА-3,4-БЕНЗОБИЦКЛО[3.3.1¹⁻⁵]НОНАНА ИЗ ДИБЕНЗИЛКЕТОНА, САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И АММИАКА

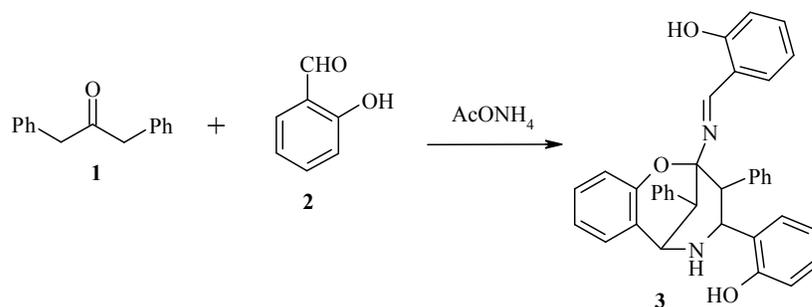
Ключевые слова: ацетат аммония, дибензилкетон, 2-окса-6-аза-3,4-бензо-[3.3.1¹⁻⁵]нонан, салициловый альдегид.

Реакция Петренко–Критченко успешно используется в синтезе замещённых пиперидин-4-онов [1–5] или их аннелированных производных [6, 7], и её потенциал ещё далеко не исчерпан. Продолжая наши исследования по расширению границ применения этого метода для получения азотистых гетероциклов, содержащих пиперидиновый фрагмент, мы изучили каскадную трёхкомпонентную конденсацию 1,3-добензилкетона (**1**) с заведомыми избытками салицилового альдегида **2** и аммиака. Мы предположили, что в этом случае промежуточно возникающий по указанной выше



Молекула соединения **3**

реакции пиперидон [5] может далее реагировать с избыточным количеством альдегида и аммиака с образованием соединений более сложного строения. Действительно, проведение конденсации при соотношении **1** – **2** – ацетат аммония, 1 : 3 : 5 (~20 °С, 96 ч, в спирте в присутствии уксусной кислоты), привело к неожиданному каскадному образованию 2-окса-6-азабициклононана **3**, который был выделен из реакционной смеси кристаллизацией с выходом 27%. Его строение было однозначно подтверждено данными ЯМР ¹H, хромато-масс-спектрометрии и РСА. Образованию производного оксазоцина **3**, по-видимому, предшествовало взаимодействие промежуточно образующегося пиперидона и аммиака с возникновением неустойчивого геминального γ -аминола, который затем стабилизировался двумя реакциями: внутримолекулярной этерификацией с одним из *орто*-гидроксифенильных заместителей и межмолекулярным иминированием избытком альдегида.



ИК спектры записаны на спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные протоны дейтерированного растворителя. Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенного соединения **3** использовался жидкостный хроматограф Agilent 1100 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещённый с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электрораспылением. PCA соединения **3** осуществлён прямым методом на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, Θ - и ω -сканирование. Данные PCA депонированы в Кембриджской базе структурных данных (депонент CCDC 800614).

7-(2-Гидроксифенил)-1-(2-гидроксифенилметиленимино)-8,9-дифенил-2-окса-6-аза-3,4-бензобicyclo[3.3.1]^{1,5}нонан (3). Раствор 2.1 г (10 ммоль) кетона **1**, 6.0 г (30 ммоль) салицилового альдегида **2** и 4.0 г (52 ммоль) ацетата аммония в 40 мл спирта перемешивают 96 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 10 мл спирта и 10 мл эфира и перекристаллизовывают из спирта. Получают 1.48 г (27%) соединения **3** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. $178\text{--}180^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3460 (OH) и 3390 (NH), 1626 (N=CH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.20 (1H, ш. с, NH); 3.77 (1H, д, $J = 9.0$, H-8); 4.23 (1H, д, $J = 1.5$, H-9); 4.32 (1H, д, $J = 9.0$, H-7); 4.62 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 6.20–7.49 (22H, м, H аром.); 7.74 (1H, с, N=CH); 12.48 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, m/z : 538 [M] $^+$. Найдено, %: C 80.38; H 5.38; N 5.03. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 80.30; H 5.58; N 5.20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, 314 с.
2. Н. С. Простаков, Л. А. Гайворонская, *Успехи химии*, **47**, 859 (1978).
3. V. Baliah, R. Jeugaman, L. Chandrasekaran, *Chem. Rev.*, **83**, 379 (1983).
4. А. Т. Солдатенков, И. Г. Мобио, Н. С. Простаков, *ЖОрХ*, **24**, 1566 (1988).
5. Ле Туан Ань, А. Т. Солдатенков, Чыонг Хонг Хиеу, С. А. Солдатова, А. Н. Левов, К. Б. Полянский, *ХГС*, 1882 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1527 (2008)].
6. А. Н. Левов, В. М. Строкина, А. И. Комарова, Ле Туан Ань, А. Т. Солдатенков, *ХГС*, 139 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 125 (2006)].
7. А. Н. Левов, Ле Туан Ань, А. И. Комарова, В. М. Строкина, А. Т. Солдатенков, В. Н. Хрусталёв, *ЖОрХ*, **44**, 457 (2008).

А. Т. Солдатенков,* Чыонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань,^a
Н. М. Колядина, С. А. Солдатова

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия
e-mail: soldatenkovat@yandex.ru

^aВьетнамский государственный университет,
Ханойский университет наук, Вьетнам
e-mail: lta@vnu.edu.vn

Поступило
10.11.2010