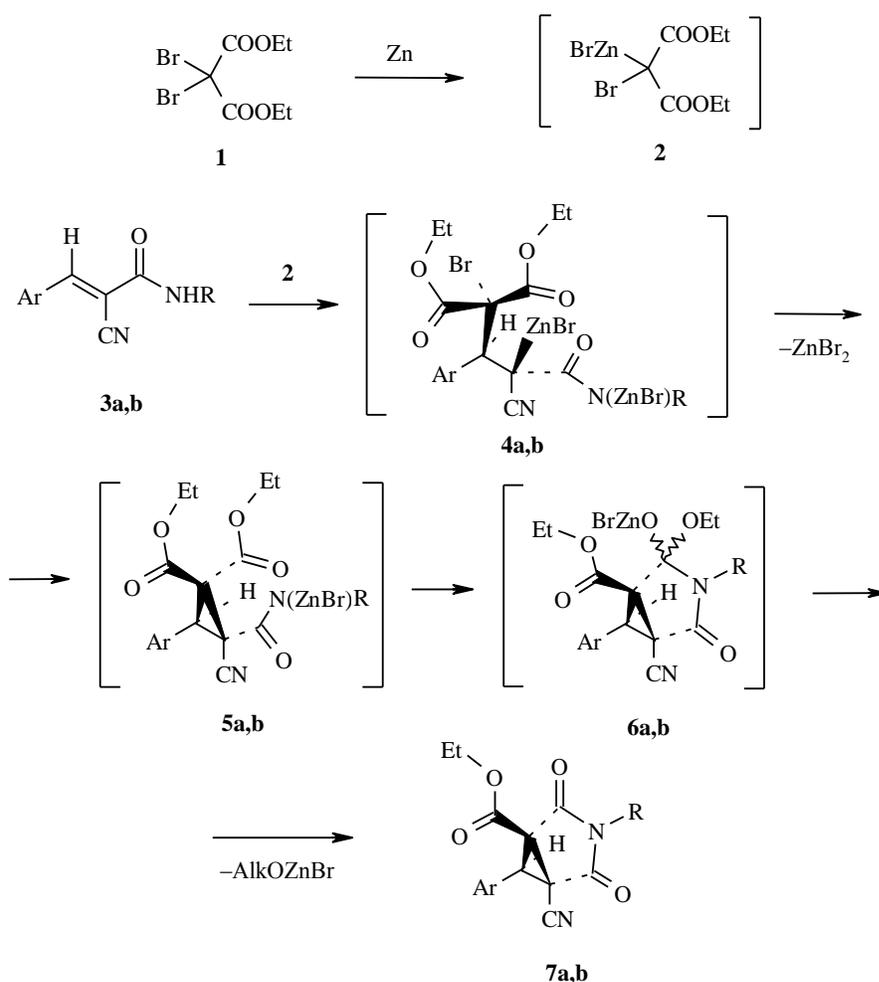


**СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
6-АРИЛ-2,4-ДИОКСО-5-ЦИАНО-3-АЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСАН-  
1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ  
РЕФОРМАТСКОГО**

**Ключевые слова:** диброммалоновый эфир, цинк, этиловые эфиры 6-арил-2,4-диоксо-5-циано-3-*R*-3-азабигло[3.1.0]гексан-1-карбоновой кислоты.

Ранее цинкорганические реагенты, образованные из алкиловых эфиров диброммалоновой кислоты, применяли для циклопропанирования алкиловых эфиров арилиденмалоновых кислот [1].

В настоящей работе мы изучили взаимодействие образованного из диэтилового эфира диброммалоновой кислоты **1** и цинка цинкорганического реагента **2** с *N*-бензил- и *N*-циклогексиламидами 3-арил-2-циано-пропеновой кислоты (**3a,b**). Как удалось установить, реакция протекает по следующей схеме:



**3-7 a** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>2</sub>Ph, **b** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

В среде эфир–тетрагидрофуран–ГМФТА цинк-енолят **2** региоспецифично взаимодействует с электрофильными субстратами **3a,b**, атакуя атом С(3) и образуя промежуточные соединения **4a,b**. Последние в условиях реакции самопроизвольно циклизуются, что приводит к образованию соответствующих продуктов циклопропанирования **5a,b**. Наличие в промежуточных соединениях **5a,b** амидной группы, активированной вследствие замещения атома водорода частицей ZnBr,

и сложноэфирной группы, расположенных по одну сторону плоскости циклопропанового фрагмента, создает возможности дополнительной гетероциклизации. Действительно, как показали опыты, амидная группа атакует сложноэфирную с образованием интермедиатов **6a,b**, что приводит к конечным продуктам реакции – 3-замещенным этиловым эфирам 6-арил-2,4-диоксо-5-циано-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоновой кислоты **7a,b**.

Состав и строение соединений **7a,b** доказаны данными элементного анализа, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

В ИК спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения карбониллов сложноэфирной (1720), лактамных (1705, 1780) и нитрильной (2240  $\text{cm}^{-1}$ ) групп.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдаются характерные сигналы в области 3.14, 3.15 м. д., принадлежащие метиновому протону (CH) и сигналы протонов этильного заместителя одной сложноэфирной группы в области 1.07, 1.08 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ) и 4.08, 4.10 м. д. ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).

ИК спектры снимали на приборе Specord IR-75 в вазелиновом масле, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – на приборе Tesla BS-567A (100 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС ( $\delta$ , 0.05 м. д.).

**Этиловый эфир 3-бензил-6-(4-бромфенил)-2,4-диоксо-5-циано-3-азабицикло[3.1.0]- гексан-1-карбоновой кислоты (7a).** Выход 69%. Т. пл. 143–144 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1705, 1720, 1780, 2240. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.07 (3H, т,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 3.14 (1H, с, CH), 4.08 (2H, к,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.53 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 7.01–7.42 (9H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 58.21; Н 3.72; N 6.11.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 58.29; Н 3.78; N 6.18.

**Этиловый эфир 6-(4-бромфенил)-2,4-диоксо-5-циано-3-циклогексил-3-азабицикло- [3.1.0]гексан-1-карбоновой кислоты (7b).** Выход 78%. Т. пл. 221–222 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1705, 1720, 1780, 2240. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.08 (3H, т,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.10–2.19 (10H, м,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ); 3.15 (1H, с, CH); 3.79 (1H, м,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ); 4.10 (2H, к,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.11 (2H, д,  $J = 8.0$ , 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ ); 7.35 (2H, д,  $J = 8.0$ , 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 56.56; Н 4.69; N 6.22.  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 56.64; Н 4.75; N 6.29.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (грант А.04-2.11-492).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Gaudemar-Bordone, M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4188 (1971).

**В. В. Щепин, П. С. Силайчев**

Пермский государственный университет,  
Пермь 614990, Россия  
e-mail: lavrikov@psu.ru  
e-mail: shchepin@imail.ru

Поступило в редакцию 07.04.2005