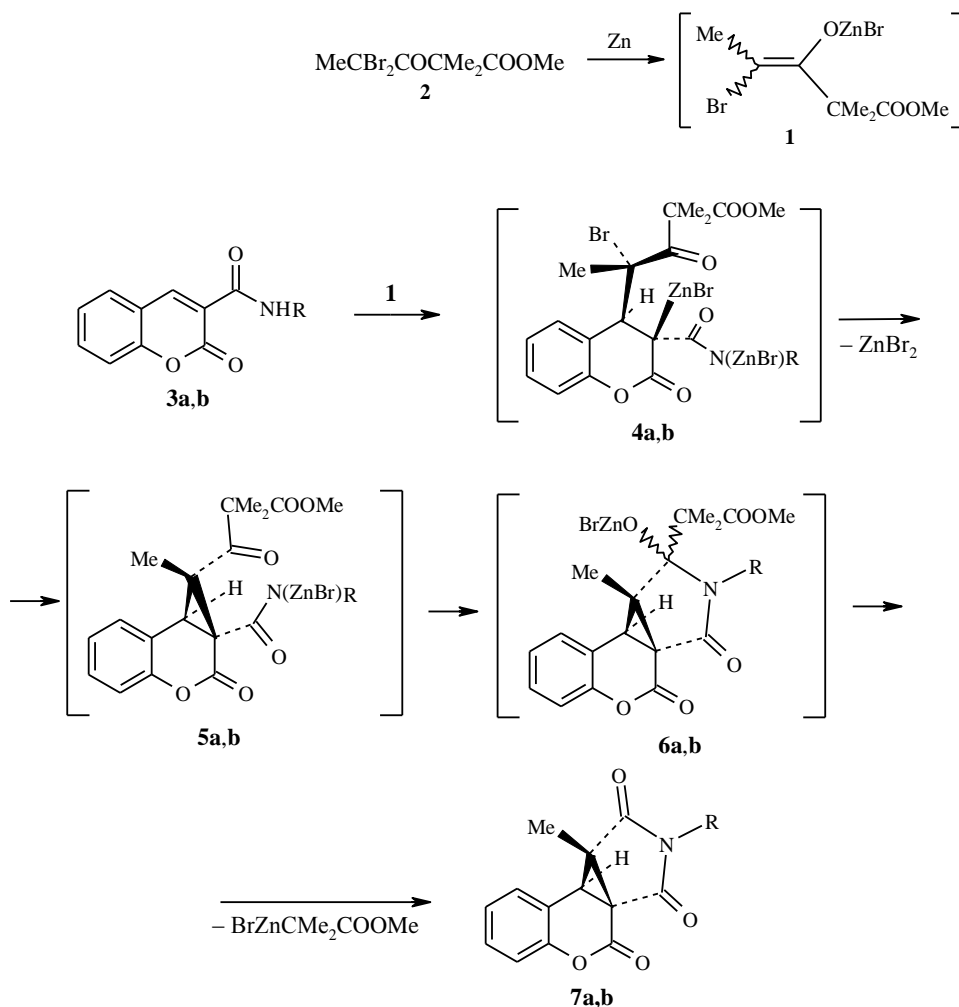


**НЕОЖИДАННЫЙ СИНТЕЗ  
ЗАМЕЩЕННЫХ 9b,9c-ДИГИДРО-5-ОКСА-2-АЗА-ЦИКЛОПЕНТА[2,3]ЦИКЛОПРОПА[1,2-*a*]НАФТАЛИН-1,3,4-ТРИОНОВ  
ПО МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ РЕФОРМАТСКОГО**

**Ключевые слова:** метиловый эфир 2,2-диметил-4,4-дибром-3-оксопентановой кислоты, 9c-метил-2-R-9b,9c-дигидро-5-окса-2-азапентациклопропа[1,2-*a*]нафталин-1,3,4-трион, цинк.

Ранее мы показали, что производные 2-оксохромен-3-карбоновой кислоты циклопропанируются бромсодержащими цинк-енолятами, полученными из 1-арил-2,2-дибромалканонов и цинка, с образованием циклопропановых производных, содержащих в кольце в качестве одного из функциональных заместителей ароматическую группу [1].

Пытаясь получить циклопропановые производные, содержащие вместо ароматической группы 2,2-диметил-1,3-диоксо-3-метоксипропильный фрагмент, мы исследовали реакцию цинк-енолята **1**, полученного из метилового эфира 2,2-диметил-4,4-дибром-3-оксопентановой кислоты (**2**), с N-замещенными амидами 2-оксохромен-3-карбоновой кислоты (**3a,b**). Оказалось однако, что реакция не останавливается на стадии циклопропанирования, а неожиданно происходит (см. схему) образование продуктов дополнительной внутримолекулярной циклизации – 9c-метил-2-R-9b,9c-дигидро-5-окса-2-азапентациклопропа[1,2-*a*]нафталин-1,3,4-трионов **7a,b**.



3–7 a R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, b R = CH<sub>2</sub>Ph

По-видимому, в среде эфир–этилацетат–ТГФ–ГМФТА цинк-енолят **1** региоспецифично реагирует

с электрофильными субстратами **3a,b** с образованием промежуточных соединений **4a,b**. Стереоспецифичная циклизация интермедиатов **4a,b** приводит к получению соответствующих продуктов циклопропанирования **5a,b**, в которых амидная группа и кето-эфирный фрагмент расположены по одну сторону плоскости трехчленного цикла, что создает возможности дополнительной гетероциклизации. Можно полагать, что амидная группа атакует кетонную с образованием интермедиата **6a,b**, который стабилизируется в процессе, аналогичном реакциям кислотного расщепления ацетоуксусного эфира, с образованием 9с-метил-2-*R*-9*b*,9*c*-дигидро-5-окса-2-азациклопента[2,3]циклопропа[1,2-*a*]нафталин-1,3,4-трионов **7a,b**.

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

В ИК спектрах присутствуют характерные полосы поглощения карбонил лактонной 1745–1755 и лактамных групп 1695–1715 и 1770–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдаются характерные сигналы в области 1.21–1.28 (с) и 3.10–3.50 м. д. (с), принадлежащие протонам метильной группы и метиновому протону (СН) соответственно.

**9с-Метил-2-(4-метилфенил)-9*b*,9*c*-дигидро-5-окса-2-азациклопента[2,3]циклопропа[1,2-*a*]нафталин-1,3,4-трион (7a)**. Выход 38%. Т. пл. 281–282 °С. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1715, 1755, 1800. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.28 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.29 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.50 (1H, с, СН); 7.05–7.35 (9H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 71.93; Н 4.47; N 4.11.  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 72.06; Н 4.54; N 4.20.

**2-Бензил-9с-метил-9*b*,9*c*-дигидро-5-окса-2-азациклопента[2,3]циклопропа[1,2-*a*]нафталин-1,3,4-трион (7b)**. Выход 44%. Т. пл. 185–186 °С. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1695, 1745, 1770. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.21 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.10 (1H, с, СН); 4.53 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.85–7.30 (9H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: С 71.95; Н 4.48; N 4.09.  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 72.06; Н 4.54; N 4.20.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Щепин, М. М. Калюжный, П. С. Силайчев, Н. Ю. Русских, Р. В. Щепин, М. А. Ежикова, М. И. Кодесс, *ЖОрХ*, **40**, 1399 (2004).

**В. В. Щепин, П. С. Силайчев, Ю. Г. Степанян**

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

*Поступило в редакцию 24.01.2005*

ХГС. – 2005. – № 6. – С. 915.