

Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Нестеров^а,
М. Ю. Антипин^а, В. В. Семенов

1-ОКСА-3-АЗАПЕНТАЛЕН-2-ОНЫ КАК
ПРЕДШЕСТВЕННИКИ *цис*-2-АМИНОСПИРТОВ:
СИНТЕЗ ИЗ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ, CO₂ И АМИНОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО
АМИДОАЛКИЛИРОВАНИЯ ОКСАЗОЛИДИН-2-ОНОВ

Взаимодействие 5-метил-5-(4-метил-3-пентенил)-4-метилен-1,3-диоксолан-2-она с первичными аминами приводит к соответствующим 4-гидрокси-4-метилоксазолидин-2-онам, которые по реакции внутримолекулярного амидоалкилирования превращаются в 1-окса-3-азапентален-2-оны, потенциальные предшественники циклопентановых *цис*-2-аминоспиртов.

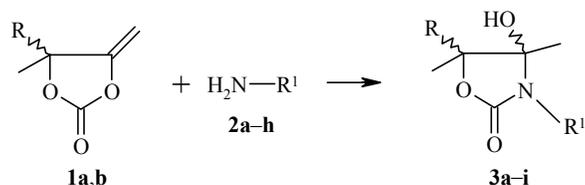
Ключевые слова: 2-аминоспирты, 4-гидроксиоксазолидин-2-оны, 4-метилен-1,3-диоксолан-2-оны, 1-окса-3-азапентален-2-оны, внутримолекулярное амидоалкилирование, PСA, стереоселективность.

Некоторые хиральные 2-аминоспирты представляют значительный интерес как компоненты для приготовления катализаторов в асимметрических реакциях Дильса–Альдера [1], Михаэля [2] и энантиоселективного восстановления [3]; кроме того, 2-аминоспирты проявляют широкий спектр биологической активности.

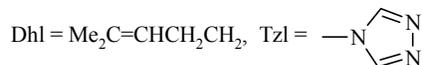
В настоящем исследовании мы предлагаем простой подход к предшественникам циклопентановых *цис*-2-аминоспиртов: реакция диоксоланона **1a** [4] с первичными аминами **2** приводит к промежуточным оксазолидинонам **3** [5]; внутримолекулярное амидоалкилирование оксазолидинонов **3** в HCOOH позволяет получить азапенталеноны **4** и **5** с *цис*-ориентированными метильными группами в местах сочленения колец. Соединения **4** и **5** мы рассматриваем в качестве потенциальных предшественников указанных *цис*-2-аминоспиртов.

Кроме указанного метода синтеза оксазолидинонов **3** [5] существуют и другие пути получения этих веществ. Несмотря на образование побочных продуктов, умеренные выходы и сложность процедуры, некоторые оксазолидиноны **3** удобнее синтезировать, присоединяя металлоорганические соединения к оксазолидин-2,4-диомам [6, 7]. Предложен также подход к 4-метоксиоксазолидин-2-онам – веществам, родственными оксазолидинонам **3**, с применением Sn- и Se-органических соединений, который обеспечивает хорошие выходы и является стереоспецифичным [8]. Амидоалкилирование 4-гидроксиазазолидин-2-онов освещает обзор [9]; работ по амидоалкилированию самих оксазолидинонов **3** мало – только упомянутые статьи [6, 7] и наша статья [10].

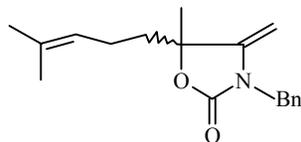
Реакция аминов **2** с диоксоланонами **1** приводит с выходами 38–100% за 12–144 ч при комнатной температуре к оксазолидинонам **3a–g,i** (**3h** получен при 110 °С).



1 a R = Dh1, **b** R = Me, **2 a** R¹ = Bn, **b** R¹ = 2-PyCH₂, **c** R¹ = NCCH₂CH₂,
d R¹ = CH₂=CHCH₂, **e** R¹ = HOCH₂CH₂, **f** R¹ = Me₂N, **g** R¹ = Tzl, **h** R¹ = 3-PyCH₂; **3 a-c**, **e-i**
R = Dh1, **d** R = Me; **a** R¹ = Bn, **b** R¹ = 2-PyCH₂, **c** R¹ = NCCH₂CH₂, **d**, **e**, R¹ = CH₂=CHCH₂,
f R¹ = HOCH₂CH₂, **g** R¹ = Me₂N, **h** R¹ = Tzl, **i** R¹ = 3-PyCH₂

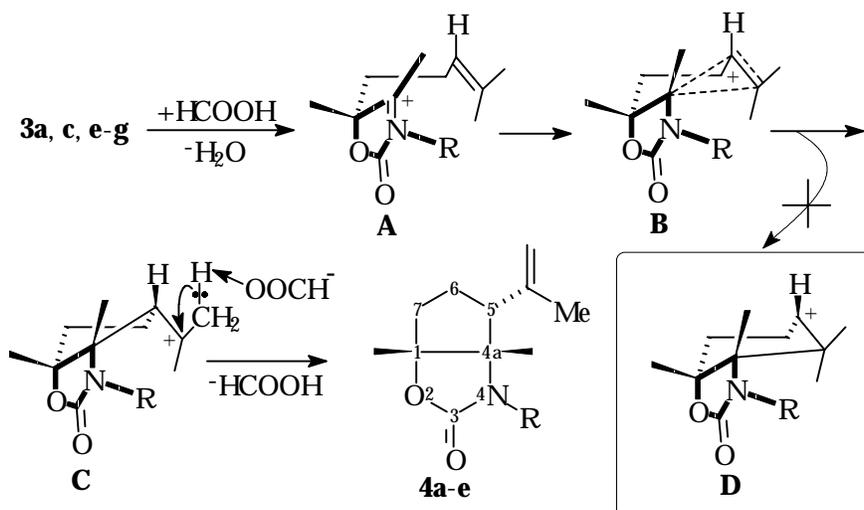


Катализ основанием Льюиса, в нашем случае – NEt₃, желателен для менее активного N,N-диметилгидразина (**2f**) и аминов **2c** и **2g**. Структура оксазолидинонов **3** подтверждена спектрами ЯМР ¹H: в спектре присутствуют как сигнал группы 4-ОН, так и сигнал группы 4-Ме [5]. Метиленовые протоны бензильного типа в оксазолидинонах **3a,b,i** проявляются как два дублета с небольшой КССВ благодаря наличию асимметрического центра в позиции 4 оксазолидинонового кольца. Если в молекуле имеется два асимметрических центра (два эпимера), то интерпретация спектров ЯМР ¹H становится более трудной из-за удвоения сигналов. Такие смеси эпимеров проявляются на ТСХ в виде двух пятен. Их температуры плавления – нечеткие (кроме того, некоторые оксазолидиноны **3** термически нестойки и могут отщеплять воду не только при нагревании, но даже при комнатной температуре [5]). Смесь эпимеров **3a** была хроматографически разделена на два эпимера; их спектры ЯМР ¹H и температуры плавления различаются. В растворе CDCl₃ обе пары за неделю превращаются в один и тот же 3-бензил-5-метил-5-(4-метил-3-пентенил)-4-метиленоксазолидин-2-он под действием следов DCl (вещество охарактеризовано по спектру ЯМР ¹H).



Мы установили, что амидоалкилирование оксазолидинонов **3** приводит к азапенталенонам **4a-e** с выходами 26–96% за 48–168 ч при комнатной температуре.

В случае соединений **3d,e** аллильные группы в положении 3 оксазолидинонового кольца не подвергаются атаке ацилиминиевого центра, так как это потребовало бы геометрически невыгодного 5-эндо-триг переходного состояния [11]. В случае азапенталенона **4d** наблюдается ацилирование β-гидроксиэтильной группы формильным остатком.



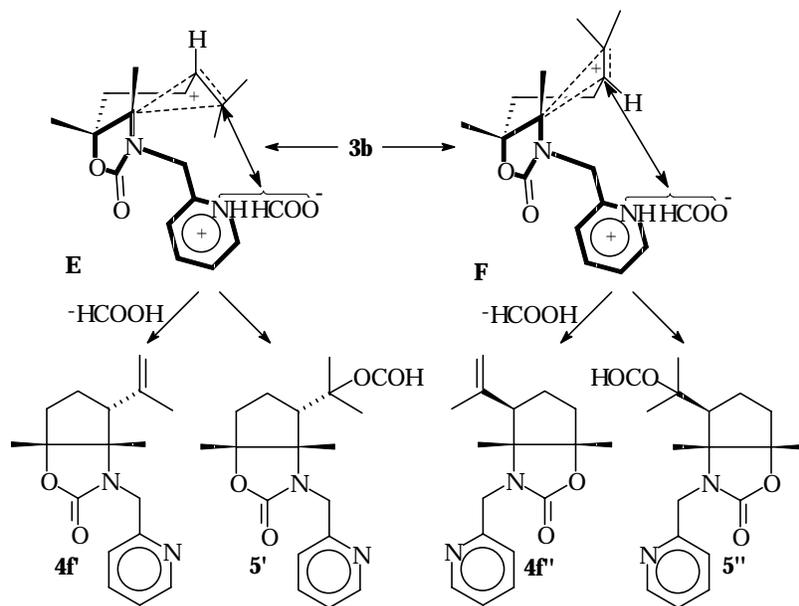
4 a R = PhCH₂, b R = NCCH₂CH₂, c R = CH₂=CHCH₂, d R = HCOOCH₂CH₂, e R = Me₂N

Мы не пытались установить абсолютную конфигурацию азапенталенонов **4a–e**, но, исходя из теоретических предпосылок [7, 11] и данных РСА для соединения **5'** (о нем см. далее), предполагаем, что азапенталеноны **4a–e** должны иметь указанную стереохимию.* (Т. е. метильные группы при вицинальных атомах бициклического фрагмента *цис*-ориентированы, пропенильный остаток в положении 5 *эндо*-ориентирован.)

Реакция протекает по стандартному механизму: ацилиминиевый центр реагирует с двойной связью в частице **A** таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрытие молекулярных орбиталей и минимизацию энергии во вновь образующемся цикле при переходе в трехцентровой ион **B**. Частица **B** далее превращается в третичный карбокатион **C**, имеющий пятичленный цикл. И хотя пятичленный цикл с энергетической точки зрения сопоставим с шестиленным, последний не образуется, так как для этого потребовалась бы генерация менее стабильного вторичного карбокатиона **D**. Стабилизация третичного карбокатиона **C** может происходить по двум направлениям: элиминирование протона или присоединение аниона (HCOO⁻). Образование неопределенных азапенталенонов **4a–e** свидетельствует о том, что скорость отщепления протона намного выше скорости присоединения противоиона. Во всех случаях наблюдается отщепление протона от одной из метильных групп изопропильного карбокатиона **C**, а не протона циклопентанового кольца. Однако, как элиминирование протона, так и присоединение формиат-аниона наблюдается, если в положении 3 оксазолидинонового кольца находится способный к протонированию заместитель (исключение – соединение **4e**: имеет место только элиминирование протона).

* Вещества **4a–e** рацематы, так как исходный диоксоланон **1a** тоже рацемат, поэтому азапенталеноны **5'** и **5''** также рацематы, а вещество **4f**/**4f''** смесь эпимеров (см. далее).

Так, в случае исходного оксазолидинона **3b** происходит образование четырех продуктов **4f'**/**4f''**, **5'** и **5''**. Нам удалось хроматографически разделить соединения **5'** и **5''**, но соединения **4f'**/**4f''** были выделены только в виде смеси (соотношение **4f'**:**4f''** \approx 1:1, согласно ЯМР ^1H). Данные ЯМР ^1H для продуктов амидоалкилирования оксазолидинонов **3h,i** говорят о том, что в реакционных смесях присутствуют продукты, аналогичные **4f'**/**4f''**, **5'** и **5''**. По-видимому, образование формилоксипроизводных **5** обусловлено возможной координацией формиат-аниона протонированным пиридиновым кольцом. Карбокатионы **E** и **F** (аналоги **C**) могут стабилизироваться как потерей протона, так и присоединением координированного формиат-аниона. Скорости обоих процессов, по-видимому, соизмеримы, так как выходы **4f'**+**4f''** и **5'**+**5''** сравнимы. Образование стереоизомерных продуктов **4f'**/**5'** и **4f''**/**5''** контролируется двумя противодействующими факторами: стремлением к максимальному перекрытию взаимодействующих молекулярных орбиталей двойной связи и ацилиминиевого центра, с одной стороны, и отталкиванием двух положительно заряженных центров – ацилиминиевого иона и пиридинового кольца – с другой. Так как выходы **4f'**+**5'** и **4f''**+**5''** почти одинаковы, то оба фактора, скорее всего, также сопоставимы по силе влияния.



Конфигурация эфира **5'** подтверждена методом PCA (рис. 1). Как и ожидалось, метильные группы при vicинальных атомах бициклического фрагмента *цис*-ориентированы, остаток $5\text{-C}(\text{Me})_2\text{-O-CO-H}$ *эндо*-ориентирован. Торсионные углы $\text{C}(22)\text{-C}(12)\text{-C}(11)\text{-C}(21)$ и $\text{C}(13)\text{-C}(14)\text{-C}(15)\text{-C}(16)$ $25.8(4)$ и $-165.6(3)^\circ$ соответственно. Оксазолидиноновый цикл характеризуется

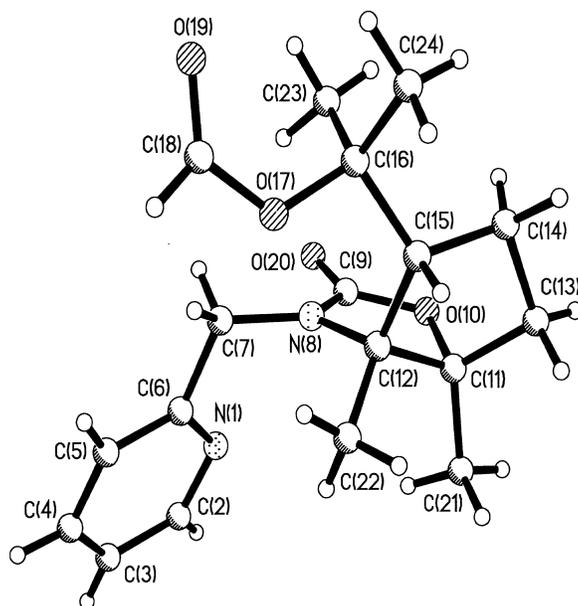


Рис. 1. Азапенталенон 5'

твист-конформацией с отклонением атомов C(11) на 0.218 Å и C(12) и -0.186 Å. Циклопентановое кольцо – искаженный *конверт* с отклонением атома C(13) на 0.559 Å. Угол между двумя аннелированными циклами 76°. Из-за наличия слабого C–H...O взаимодействия C(18)–H(18)...O(20) ($-x, 1/2+y, 1/2-z$) [C(18)...O(18) – 3.234(4), C(18)–H(18) – 0.990(5), H(18)...O(20) – 2.430(5) Å, угол C(18)–H(18)...O(20) – 138(3)°] молекулы собраны в спирали вокруг кристаллографической оси *b* (рис. 2)

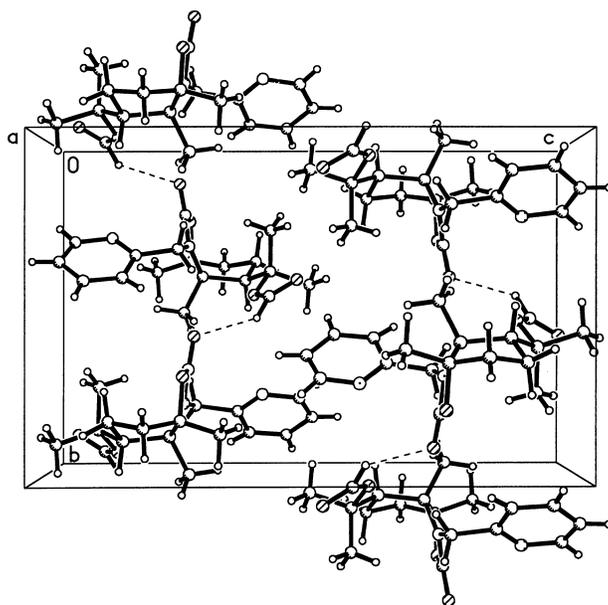


Рис. 2. Кристаллическая решетка азапенталенона 5'

Т а б л и ц а 1

Длины связей в молекуле азапенталенона 5'

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(10)–C(9)	1.340(4)	C(11)–C(21)	1.503(5)	C(13)–C(14)	1.512(5)
O(10)–C(11)	1.482(4)	O(20)–C(9)	1.211(4)	C(14)–C(15)	1.531(5)
O(17)–C(18)	1.326(5)	N(1)–C(6)	1.327(4)	N(8)–C(12)	1.470(4)
O(17)–C(16)	1.468(4)	N(1)–C(2)	1.339(4)	C(2)–C(3)	1.355(6)
O(19)–C(18)	1.185(5)	N(8)–C(9)	1.339(4)	C(3)–C(4)	1.355(6)
C(4)–C(5)	1.366(6)	N(8)–C(7)	1.436(4)	C(15)–C(16)	1.550(5)
C(5)–C(6)	1.381(5)	C(11)–C(12)	1.559(4)	C(16)–C(23)	1.504(5)
C(6)–C(7)	1.516(5)	C(12)–C(22)	1.504(4)	C(16)–C(24)	1.531(5)
C(11)–C(13)	1.497(5)	C(12)–C(15)	1.578(4)		

Почти все остальные длины связей *d* (табл. 1) и углы ω (табл. 2 и 3) имеют ожидаемые значения [12]. Табл. 4 содержит координаты ($\times 10^4$) и изотропные (для неводородных атомов – эквивалентные) температурные параметры атомов.

Т а б л и ц а 2

Углы в молекуле азапенталенона 5'

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(9)–O(10)–C(11)	110.1(2)	C(14)–C(15)–C(16)	113.9(3)
C(18)–O(17)–C(16)	121.6(3)	N(1)–C(6)–C(7)	117.9(3)
C(6)–N(1)–C(2)	116.4(3)	C(5)–C(6)–C(7)	120.2(3)
C(9)–N(8)–C(7)	121.6(3)	N(8)–C(7)–C(6)	114.9(3)
C(9)–N(8)–C(12)	112.2(2)	O(20)–C(9)–N(8)	127.6(3)
C(7)–N(8)–C(12)	126.0(3)	O(20)–C(9)–O(10)	122.3(3)
N(1)–C(2)–C(3)	125.0(4)	N(8)–C(9)–O(10)	110.0(3)
C(4)–C(3)–C(2)	117.8(4)	O(10)–C(11)–C(13)	106.7(3)
C(3)–C(4)–C(5)	119.2(4)	O(10)–C(11)–C(21)	107.4(3)
C(4)–C(5)–C(6)	119.5(4)	C(13)–C(11)–C(21)	116.6(3)
N(1)–C(6)–C(5)	121.9(3)	O(10)–C(11)–C(12)	101.9(2)
C(13)–C(11)–C(12)	106.5(3)	C(14)–C(15)–C(12)	106.3(3)
C(21)–C(11)–C(12)	116.4(3)	C(16)–C(15)–C(12)	120.7(3)
N(8)–C(12)–C(22)	111.8(3)	O(17)–C(16)–C(23)	111.7(3)
N(8)–C(12)–C(11)	100.0(2)	O(17)–C(16)–C(24)	109.9(3)
C(22)–C(12)–C(11)	114.3(3)	C(23)–C(16)–C(24)	110.4(3)
N(8)–C(12)–C(15)	115.1(2)	O(17)–C(16)–C(15)	102.0(2)
C(22)–C(12)–C(15)	111.5(3)	C(23)–C(16)–C(15)	113.7(3)
C(11)–C(12)–C(15)	103.4(2)	C(24)–C(16)–C(15)	108.7(3)
C(11)–C(13)–C(14)	104.8(3)	O(19)–C(18)–O(17)	126.4(4)
C(13)–C(14)–C(15)	103.3(3)		

Основные торсионные (τ) углы в молекуле азапенталенона **5'**

Угол	τ , град.	Угол	τ , град.
C(9)–N(8)–C(7)–C(6)	80.4(4)	N(8)–C(12)–C(15)–C(16)	33.1(4)
N(1)–C(6)–C(7)–N(8)	–35.4(5)	C(9)–N(8)–C(12)–C(11)	–19.7(3)
C(7)–N(8)–C(9)–O(20)	15.6(5)	C(7)–N(8)–C(12)–C(11)	155.7(3)
C(7)–N(8)–C(9)–O(10)	–167.7(3)	C(9)–N(8)–C(12)–C(15)	90.4(3)
C(12)–N(8)–C(9)–O(10)	7.8(3)	C(7)–N(8)–C(12)–C(15)	–94.3(3)
C(11)–O(10)–C(9)–N(8)	9.0(4)	O(10)–C(11)–C(12)–N(8)	22.6(3)
C(9)–O(10)–C(11)–C(13)	–131.9(3)	C(13)–C(11)–C(12)–N(8)	134.2(3)
C(9)–O(10)–C(11)–C(12)	–20.5(3)	C(21)–C(11)–C(12)–C(22)	25.8(4)
C(7)–N(8)–C(12)–C(22)	34.3(4)	O(10)–C(11)–C(12)–C(15)	–96.4(3)
C(13)–C(11)–C(12)–C(15)	15.2(3)	C(11)–C(12)–C(15)–C(16)	141.1(3)
O(10)–C(11)–C(13)–C(14)	73.5(4)	C(18)–O(17)–C(16)–C(23)	–60.4(4)
C(12)–C(11)–C(13)–C(14)	–34.8(4)	C(18)–O(17)–C(16)–C(24)	62.5(5)
C(11)–C(13)–C(14)–C(15)	40.3(4)	C(18)–O(17)–C(16)–C(15)	177.8(3)
C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	–165.6(3)	C(12)–C(15)–C(16)–O(17)	53.6(4)
C(13)–C(14)–C(15)–C(12)	–30.3(4)	C(12)–C(15)–C(16)–C(23)	–66.8(4)
N(8)–C(12)–C(15)–C(14)	–98.5(3)	C(12)–C(15)–C(16)–C(24)	169.7(3)
C(11)–C(12)–C(15)–C(14)	9.5(3)	C(16)–O(17)–C(18)–O(19)	–1.1(6)

Стереизомеры азапенталенонов **5'** и **5''** различаются по спектрам ЯМР ^1H , формильные протоны и протоны групп 3- CH_2 -2'- Pu имеют различные химические сдвиги. (Кроме того, **5'** – твердое вещество, а **5''** – маслообразное.) На основании спектральных данных соединению **5''** приписана структура с *экзо*-ориентированным заместителем 5- $\text{C}(\text{Me})_2\text{O-CO-H}$.

В соответствии с литературными данными разбавление реакционной смеси ведет к повышению выходов целевых продуктов. Выход **4a** повышается с 54 до 65% при понижении начальной концентрации оксазолидинона **3a** с 0.111 до 0.055 ммоль/мл. Данные масс-спектрометрии свидетельствуют, что выделенные побочные продукты имеют удвоенную массу **3a** минус масса 2 молекул воды. Это, по-видимому, димеры, образование которых обсуждалось в [9].

Таким образом, получены азапенталеноны **4** и **5** с указанной стереохимией. Все стадии синтеза (диоксоланон **1** \rightarrow оксазолидинон **3** \rightarrow азапенталеноны **4** и **5**) характеризуются хорошими выходами, мягкими условиями и легкостью выделения продуктов (причем оксазолидиноны **3** могут быть использованы без выделения). Гидролиз азапенталенонов **4** – тема дальнейших публикаций; пример гидролиза родственных соединений можно найти в нашей работе [10].

**Координаты ($\times 10^4$) и изотропные (для неводородных атомов эквивалентные)
температурные параметры атомов в азапенталеноне 5'**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
O(10)	087(2)	7099(2)	2561(1)	58(1)
O(17)	696(3)	9595(2)	1138(1)	53(1)
O(19)	-968(4)	9128(3)	250(2)	96(1)
O(20)	2144(3)	5921(2)	2720(2)	68(1)
N(1)	964(3)	7749(3)	4058(2)	61(1)
N(8)	1975(2)	7990(2)	2518(1)	40(1)
C(2)	594(5)	7885(4)	4799(2)	70(1)
C(3)	-545(5)	8544(4)	5054(3)	68(1)
C(4)	-1334(5)	9160(4)	4525(3)	70(1)
C(5)	-990(4)	9056(4)	3762(3)	60(1)
C(6)	148(3)	8322(3)	3544(2)	46(1)
C(7)	477(3)	8122(4)	2697(2)	51(1)
C(9)	2666(3)	6926(3)	2621(2)	48(1)
C(11)	4414(3)	8427(3)	2525(2)	47(1)
C(12)	2944(3)	8976(3)	2267(1)	38(1)
C(13)	5428(4)	8603(4)	1864(2)	56(1)
C(14)	4509(4)	8450(4)	1152(2)	56(1)
C(15)	3115(4)	9111(3)	1366(2)	42(1)
C(16)	1842(4)	8823(3)	818(2)	48(1)
C(18)	-594(5)	9651(4)	815(2)	64(1)
C(21)	4949(5)	8805(5)	3307(2)	66(1)
C(22)	2575(5)	10180(3)	2639(2)	51(1)
C(23)	1422(6)	7492(4)	808(2)	60(1)
C(24)	2228(6)	9258(5)	5(2)	77(1)
H(2)	1039(40)	7451(35)	5141(22)	57(11)
H(3)	-741(53)	8537(42)	5572(30)	98(15)
H(4)	-2118(52)	9669(41)	4641(26)	88(14)
H(5)	-1459(42)	9381(32)	3376(22)	55(11)
H(71)	29(44)	7368(45)	2566(25)	87(14)
H(72)	-50(37)	8780(34)	2404(21)	58(10)
H(131)	6195(44)	8083(37)	1879(21)	66(11)
H(132)	5759(39)	9471(36)	1922(20)	57(10)
H(141)	5065(40)	8836(38)	705(25)	74(12)
H(142)	4457(48)	7536(47)	1068(23)	92(14)
H(15)	3381(36)	10013(32)	1300(17)	47(9)
H(18)	-1131(49)	10351(42)	1039(24)	85(13)
H(211)	5779(45)	8393(33)	3383(21)	60(11)
H(212)	5199(46)	9752(47)	3277(26)	85(14)
H(213)	4215(42)	8630(32)	3641(20)	47(9)
H(221)	3319(39)	10759(31)	2531(19)	55(10)
H(222)	1754(43)	10467(31)	2396(21)	68(10)
H(223)	2508(43)	10043(40)	3201(28)	78(12)
H(231)	728(41)	7371(31)	460(21)	53(10)
H(232)	2076(54)	6991(50)	607(29)	104(17)
H(233)	923(44)	7253(34)	1274(22)	63(11)
H(241)	3003(68)	8657(57)	-122(34)	134(22)
H(242)	1447(43)	9093(31)	-345(22)	58(10)
H(243)	2487(48)	10137(48)	56(26)	84(13)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц), внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer 577 (KBr), масс-спектры – на масс-спектрометре MS-30 фирмы Kratos (прямой ввод образца, 70 эВ, 250 °С). Для разделения смесей применяли флэш-хроматографию на сухой колонке [13] (Silufol 5/40, элюент бензол–этилацетат в градиенте). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системах: этилацетат–бензол, 4:1* (А), бензол–этилацетат, 9:1* (Б), бензол–этилацетат, 2:1* (В), бензол–этилацетат, 4:1* (Г), ацетонитрил–бензол, 2:1* (Д), бензол–этилацетат, 1:1 (Е). Охлаждающая баня – ацетон–сухой лед. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$, экстракты сушили фильтрацией через вату.

Бесцветные кристаллы азапенталенона **5'** ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$) получены медленной кристаллизацией из ацетонитрила в течение 3 сут. Кристаллы орторомбические; при 25 °С: $a = 9.310(5)$ Å, $b = 10.907(6)$ Å, $c = 17.344(8)$ Å, $V = 1761(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.254$ г/см³, $Z = 4$, $P2_12_1$. Были выполнены 4242 независимых отражения на дифрактометре Siemens P3/PC $\lambda \text{MoK}_\alpha = 0.71072$ Å, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} \leq 28^\circ$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы объективно в разностном Фурье-синтезе и уточнены в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости $wR_2 = 0.1270$ по 2881 независимому отражению ($R_1 = 0.052$ по 1754 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$). Расчеты проведены на ЭВМ IBM PC/AT-586 по программам SHELXTL PLUS и SHELXL-93 [14].

Диоксоланоны **1a, b** получали согласно методике [4].

3-Бензил-4,5-диметил-4-гидрокси-5-(4-метил-3-пентенил)оксазолидин-2-он (**3a**).

Добавляют при перемешивании 5.88 г (30 ммоль) диоксоланона **1a** к суспензии 4.60 г (32 ммоль) гидрохлорида бензиламина (**2a-HCl**) и 1.28 г (32 ммоль) NaOH в 10 мл воды. Выдерживают 24 ч при комнатной температуре, продукт экстрагируют 25 мл и 15 мл CHCl_3 , объединенные экстракты промывают водой до нейтральной pH, фильтруют через вату, растворитель упаривают; темное масло растирают с 4 мл гексана при охлаждении. Образовавшиеся кристаллы промывают 3 мл гексана, получают 7.35 г (81%) белых кристаллов, т. пл. 70–72 °С. Хроматографически делят 0.51 г продукта на 0.13 г (26%) первого эписмера и 0.30 г (58%) второго эписмера. *Первый эписмер*. Т. пл. 102–107 °С. R_f 0.47 (система Б) (2 раза). Масс-спектр, m/z (I , %): 303 (M^+ 6.7), 204 (26.2), 203 (62.8), 153 (47.8), 128 (21.5). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730, 3350. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (1.22 (3H, с), 1.45 (3H, с), 4,5- CH_3); (1.40–1.73 (2H, м), 2.30–2.50 (2H, м), 4- CH_2CH_2); (1.60 (3H, с), 1.66 (3H, с), $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.87 (1H, с, 4-OH); (4.32 (1H, д, $J = 15.0$), 4.65 (1H, д, $J = 15.0$), 3- CH_2Ph); 5.06 (1H, т, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 7.22–7.49 (5H, м, Ph). *Второй эписмер*. Т. пл. 84–87 °С. R_f 0.25 (система Б) (2 раза). ИК и масс-спектр второго эписмера совпадают с таковыми первого эписмера. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (1.24 (3H, с), 1.33 (3H, с), 4,5- CH_3); (1.58–1.99 (2H, м), 2.07–2.23 (2H, м), 4- CH_2CH_2); (1.59 (3H, с), 1.66 (3H, с), $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.60 (1H, с, 4-OH); (4.33 (1H, д, $J = 17.8$), 4.66 (1H, д, $J = 17.8$), 3- CH_2Ph); 5.12 (1H, т, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 7.25–7.48 (5H, м, Ph). *Продукт дегидратации обоих эписмеров*. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (1.51 (3H, с), 1.54 (3H, с), $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.70–2.16 (4H, м, 4- CH_2CH_2); 3.95 (1H, д, $J = 3.7$); 4.09 (1H, д, $J = 3.7$); (4.60 (1H, д, $J = 15.5$), 4.72 (1H, д, $J = 15.5$), 3- CH_2Ph); 5.06 (1H, т, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 7.24–7.40 (5H, м, Ph).

4,5-Диметил-4-гидрокси-5-(4-метил-3-пентенил)-3-[(пиридил-2)метил]оксазолидин-2-он (3b**)**. Раствор 2.71 г (25.1 ммоль) 2-аминометилпиридина (**2b**) в 5 мл CH_2Cl_2 добавляют к раствору 4.90 г (25 ммоль) диоксоланона **1a** в 15 мл CH_2Cl_2 и выдерживают 24 ч при комнатной температуре, разбавляют смесь 10 мл CH_2Cl_2 , фильтруют через вату, растворитель упаривают, светло-коричневое масло тщательно высушивают в вакууме и получают 7.50 г (99%) хроматографически чистого (R_f 0.73, система Д) вязкого масла. Масс-спектр, m/z (I , %): 304 (M^+ 1.1), 205 (53.0), 204 (89.4), 173 (52.7), 162 (56.0). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1750, 3360. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): (1.18 (3H, с), 1.29 (3H, с), 4,5- CH_3); (1.43–1.85 (2H, м), 1.97–2.20 (2H, м), 4- CH_2CH_2); (1.60 (3H, с), 1.68 (3H, с), $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); (4.35 (1H, д, $J = 17.6$), 4.51 (1H, д, $J = 17.6$), 3- CH_2 -2'- Py); 5.12 (1H, т, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 6.34 (1H, с, 4-OH); 7.23–7.40 (2H, м, 3',5'- H_{Py}); 7.79 (1H, т, 4'- H_{Py}); 8.51 (1H, д, $J = 5.3$, 6'- H_{Py}).

* Плюс 1–2 капли циклогексана.

4,5-Диметил-4-гидрокси-5-(4-метил-3-пентенил)-3-(2-цианэтил)оксазолидин-2-он

(3с). Добавляют 2.10 г (30 ммоль) β-аминопропионитрила (2с) и 3–4 капли NEt₃ к раствору 5.88 г (30 ммоль) диоксоланона **1а** в 20 мл CH₂Cl₂, выдерживают 144 ч при комнатной температуре, упаривают растворитель, растирают остаток с 4 мл гексана, промывают осадок гептаном (2 × 5 мл) и перекристаллизовывают из смеси эфир–гексан, 4:1, получают 7.54 г (95%) белых кристаллов. Т. пл. 93–102 °С. R_f 0.54 (система Е) (2 раза). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 266 (M⁺ 1.7), 167 (13.2), 166 (36.2), 125 (10.8), 108 (43.1). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1740, 3350. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.25, 1.30 (3H, 2с), 1.34, 1.36 (3H, 2с), 4,5-CH₃); (1.46–1.76 (2H, м), 1.96–2.17 (2H, м), 4-CH₂CH₂); (1.57, 1.58 (3H, 2с), 1.62, 1.63 (3H, 2с), CH=C(CH₃)₂); 2.60–2.75 (2H, м, 3-CH₂CH₂CN); 3.35 (2H, т, 3-CH₂CH₂CN); 5.03–5.17 (1H, м, CH=C(CH₃)₂); 6.11 (1H, с, 4-OH).

3-Аллил-4-гидрокси-4,5,5-триметил-оксазолидин-2-он (3d). Добавляют 2.28 г (40 ммоль) аллиламина **2d** к раствору 5.12 г (40 ммоль) диоксоланона **1b** в 20 мл CH₂Cl₂, охлаждая до комнатной температуры; выдерживают смесь 12 ч, растворитель упаривают, частично закристаллизовавшееся бесцветное масло растирают со смесью гексан–бензол, 10:1 (3 × 3 мл), получают 7.40 г (100%) белых кристаллов. Т. пл. 50–52 °С. R_f 0.35 (система Е). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 185 (M⁺ 19.5), 168 (20.0), 167 (64.8), 127 (21.9), 123 (56.4). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1740, 3320. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.36 (3H, с), 1.37 (3H, с), 1.47 (3H, с), 4,5,5-CH₃); 3.78–4.03 (2H, м, 3-CH₂=CHCH₂); 3.91 (1H, с, 4-OH); (5.15 (1H, д, д, *J* = 1.0, *J* = 9.6), 5.25 (1H, д, д, *J* = 1.0, *J* = 18.4), 3-CH₂=CHCH₂); 5.80–6.00 (1H, м, 3-CH₂=CHCH₂).

3-Аллил-4-гидрокси-4,5-диметил-5-(4-метил-3-пентенил)оксазолидин-2-он (3е)

До-бавляют 1.71 г (30 ммоль) аллиламина **2d** к раствору 5.88 г (30 ммоль) диоксоланона **1а** в 20 мл CH₂Cl₂, выдерживают 96 ч при комнатной температуре, растворитель упаривают, растирают остаток с 10 мл гексана при охлаждении, промывают кристаллы гептаном (3 × 3 мл), получают 4.80 г (63%) белоснежных кристаллов. Вещество не имеет четкой т. пл. и плавится в диапазоне 40–70 °С. R_f 0.22, 0.47 (система Г) (2 раза). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 253 (M⁺ 2.9), 154 (35.6), 111 (64.5), 108 (72.5), 85 (34.7). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1725, 3330. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.36 (3H, с), 1.42 (3H, с), 4,5-CH₃); (1.50–1.78 (2H, м), 2.03–2.28 (2H, м), 4-CH₂CH₂); (1.60 (3H, с), 1.69 (3H, с), CH=C(CH₃)₂); 3.78–4.00 (2H, м, 3-CH₂=CHCH₂); 3.87 (1H, с, 4-OH); 5.08 (1H, т, CH=C(CH₃)₂); (5.15 (1H, д, д, *J* = 1.0, *J* = 8.8), 5.22 (1H, д, д, *J* = 1.0, *J* = 17.7), 3-CH₂=CHCH₂); 5.62–5.92 (1H, м, 3-CH₂=CHCH₂).

4,5-Диметил-4-гидрокси-3-диметиламино-5-(4-метил-3-пентенил)оксазолидин-2-он (3g). Добавляют 5.40 (27.55 ммоль) диоксоланона **1а** к 2.07 г (34.44 ммоль) N,N-диметилгидразина **2f**, поддерживая температуру 20–30 °С, добавляют 2 мл NEt₃, выдерживают 96 ч при комнатной температуре, кристаллы растворяют в 10 мл бензола, растворитель со следами **2f** и NEt₃ упаривают при 50–60 °С при пониженном давлении, пастообразный осадок энергично перемешивают с 10 мл эфира при 7–10 °С, фильтруют, промывают холодным эфиром (3 × 5 мл), получают 3.52 г белых пластинчатых кристаллов **3g**. Объединенные маточки упаривают на воздухе, из них аналогично дополнительно выделяют 0.52 г вещества, суммарный выход 4.04 г (57%). Т. пл. 84–87 °С. R_f 0.43 (система В). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 256 (M⁺ 3.5), 151 (18.5), 104 (31.6), 87 (22.0), 86 (100.0). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1710, 3320. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.32 (3H, с), 1.46 (3H, с), 4,5-CH₃); (1.61 (3H, с), 1.69 (3H, с), CH=C(CH₃)₂); (1.70–1.90 (2H, м), 2.05–2.18 (2H, м) 4-CH₂CH₂); 2.85 (6H, с, N(CH₃)₂); 5.11 (1H, т, CH=C(CH₃)₂).

4,5-Диметил-4-гидрокси-5-(4-метил-3-пентенил)-3-(1,2,4-триазолил-4)оксазолидин-2-он (3h). Смесь 1.68 г (20 ммоль) 4-амино-1,2,4-триазола **2g**, 3.96 г (20.2 ммоль) диоксолана **1а**, 0.5 мл NEt₃ и 0.5 мл ДМФА нагревают с обратным холодильником 24 ч при 110 °С, охлаждают до комнатной температуры, растирают смесь с 10 мл эфира, полученные кристаллы промывают эфиром (4 × 5 мл), получают 2.15 г (38%) белого порошка. Т. пл. 122–129 °С. R_f 0.40, 0.85 (система А). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 280 (M⁺ 1.5), 151 (20.0), 129 (15.0), 111 (18.3), 110 (32.6). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1770, 3320. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.27, 1.28 (3H, 2с), 1.48, 1.53 (3H, 2с), 4,5-CH₃); (1.67 (3H, с), 1.69 (3H, с), CH=C(CH₃)₂); (1.70–1.98 (2H, м), 2.00–2.25 (2H, м), 4-CH₂CH₂); 5.16 (1H, т, CH=C(CH₃)₂); 7.00 (1H, с, 4-OH); 8.68 (2H, с, 3',5'-H_{нет}).

5,5-Диметил-4-гидрокси-5-(4-метил-3-пентенил)-3-[(пиридил-3)метил]оксазолидин-2-он (3i). Раствор 2.71 г (25.1 ммоль) 3-аминометилпиридина **2h** в 5 мл CH₂Cl₂ смешивают с раствором 4.90 г (25 ммоль) диоксоланона **1а** в 15 мл CH₂Cl₂,
1076

выдерживают смесь 72 ч при комнатной температуре, добавляют 10 мл CH_2Cl_2 , фильтруют через вату, растворитель упаривают, вещество кристаллизуют из 9.5 мл смеси бензол-гексан 4:1, получают 6.76 г (89%) желтого порошка. Т. пл. 93–102 °С. R_f 0.20, 0.45 (система Д). Масс-спектр, m/z (I , %): 276 (M^+ 8.4), 204 (29.2), 111 (14.1), 94 (10.5), 93 (100.0). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 3320. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): (1.21, 1.23 (3H, 2c), 1.30 (3H, c), 4,5- CH_3); (1.42–1.63 (2H, м), 1.92–2.17 (2H, м), 4- CH_2CH_2); (1.44, 1.50 (3H, 2c), 1.60, 1.62 (3H, 2c), $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); (4.30 (1H, д, $J = 17.3$), 4.63 (1H, д, $J = 17.3$), 3- CH_2 -3'- Py); 5.10 (1H, т, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 6.10 (1H, с, 4-OH); 7.36 (1H, т, 5'- H_{Py}); 7.62 (1H, д, $J = 7.8$, 4'- H_{Py}); 7.98 (1H, д, $J = 6.2$, 6'- H_{Py}); 8.56 (1H, т, 2'- H_{Py}).

Общая методика получения азапенталенонов 4 и 5. Высушивают в вакууме 2–10 ммоль соответствующего оксазолидинона **3** 1 сут над P_2O_5 , растворяют в абсолютной HCOOH (3 мл кислоты на 0.1 г исходного вещества, если не указано иное соотношение) и выдерживают смесь при комнатной температуре необходимое время (ТСХ-контроль), кислоту упаривают при пониженном давлении и реакционную массу растворяют в CHCl_3 или CH_2Cl_2 (8–10 ммоль смеси на 100 мл растворителя), промывают 20 мл насыщенного раствора NaHCO_3 , 20 мл насыщенного раствора NaCl и 20 мл воды; раствор фильтруют через вату, упаривают. После этих общих стадий следует специфическая очистка реакционной массы.

3-Бензил-3а,6а-диметил-4-изопропенилгексагидро-1-окса-3-азапентален-2-он (4а) получают по общей методике из 1.82 г (6 ммоль) оксазолидинона **3а** за 168 ч. Растирают реакционную массу с 4 мл гексана при охлаждении, промывают кристаллы гексаном (4 × 5 мл), получают 1.10 г (65%) белого порошка. Т. пл. 90–92 °С. R_f 0.48 (система Б). Масс-спектр, m/z (I , %): 285 (M^+ 2.5), 204 (12.7), 203 (51.7), 92 (19.8), 91 (100.0). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1735. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (1.10 (3H, с), 1.33 (3H, с) 1,4а- CH_3); (1.48–1.73 (2H, м), 1.92–2.08 (1H, м), 2.17 (1H, д, д), 2.32 (1H, д, д) 5-7-Н); 1.90 (3H, с, 5- $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$); (4.02 (1H, д, $J = 17.4$), 4.82 (1H, д, $J = 17.4$), 4- CH_2Ph); (4.48 (1H, д, $J = 1.0$), 5.08 (1H, д, $J = 1.0$), 5- $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$); 7.18–7.24 (5H, м, Ph). Найдено, %: С 75.98; Н 8.10; N 4.92. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 75.75; Н 8.12; N 4.91.

3а,6а-Диметил-4-изопропенил-3-(2-цианэтил)гексагидро-1-окса-3-азапентален-2-он (4b) получают по общей методике из 2.13 г (8 ммоль) оксазолидинона **3с** за 72 ч. Растирают реакционную массу с 4 мл гексана при охлаждении, промывают кристаллы гексаном (4 × 5 мл), получают 1.90 г (96%) белого порошка. Т. пл. 91–93 °С. R_f 0.53 (система Е). Масс-спектр, m/z (I , %): 248 (M^+ 2.2), 167 (51.7), 166 (100.0), 126 (34.7), 123 (27.4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1725, 2263. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): (1.35 (3H, с), 1.42 (3H, с) 1,4а- CH_3); (1.52–1.86 (3H, м), 1.87–2.08 (1H, м), 2.35 (1H, д, д) 5-7-Н); 1.80 (3H, с, 5- $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$); 2.54–2.88 (2H, м, 4- CH_2CH_2); (3.08–3.22 (1H, м), 3.25–3.35 (1H, м) 4- CH_2CH_2); (4.90 (1H, д, $J = 1.0$), 5.00 (1H, д, $J = 1.0$), 5- $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$). Найдено, %: С 67.51; Н 8.14; N 11.31. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 67.71; Н 8.12; N 11.28.

3-Аллил-3а,6а-диметил-4-изопропенилгексагидро-1-окса-3-азапентален-2-он (4с) получают по общей методике из 2.02 г (8 ммоль) оксазолидинона **3е** за 95 ч. Растирают реакционную массу с 3 мл гексана при охлаждении, промывают кристаллы гексаном (4 × 5 мл), получают 0.57 г (30%) белого порошка. Вещество не имеет четкой т. пл. и плавится в диапазоне 51–64 °С. R_f 0.60 (система Г). Масс-спектр, m/z (I , %): 235 (M^+ 2.5), 153 (18.4), 152 (76.0), 122 (13.9), 112 (27.4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1730. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (1.33 (3H, с), 1.37 (3H, с), 1,4а- CH_3), (1.44–1.70 (2H, м), 1.84–2.00 (1H, м), 2.13 (1H, д, д), 2.27 (1H, д, д), 5-7-Н); 1.80 (3H, с, 5- $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$); (3.50 (1H, д, д, $J = 7.4$, $J = 14.7$), 4.02 (1H, м), 4- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); (4.92 (1H, д, $J = 1.0$), 5.00 (1H, д, $J = 1.0$), 5- $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$); (5.08 (2H, д, д, $J = 1.0$, $J = 5.9$), 5.15 (1H, д, д, $J = 1.0$, $J = 14.0$), 4- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$); 5.70–5.88 (1H, м, 4- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$).

3а,6а-Диметил-4-изопропенил-3-(2-формилоксиэтил)гексагидро-1-окса-3-азапентален-2-он (4d). Раствор 1.74 г (8.87 ммоль) диоксоланона **1а** и 0.54 г (8.87 ммоль) этаноламина **2е** в 15 мл CH_2Cl_2 выдерживают при комнатной температуре 48 ч (ТСХ-контроль), растворитель отгоняют, высушенный остаток (**3f**) растворяют в абсолютной HCOOH и выдерживают при комнатной температуре 48 ч, затем смесь обрабатывают, как описано в общей методике; синтезированный продукт очищают как в случае **4b**, получают 1.63 г (69%) белых кристаллов. Т. пл. 69–71 °С. R_f 0.54 (система Е). Масс-спектр, m/z (I , %): 267 (M^+ 1.7), 186 (20.7), 185 (59.2), 140 (13.0), 96 (26.8). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1720. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (1.36 (3H, с), 1.37 (3H, с), 1,4а- CH_3); (1.45–1.60 (2H, м), 1.90 (1H, д, д), 2.13 (1H, д, д), 2.39 (1H, д, д), 5-7-Н); 1.88

(3H, с, 5-C(CH₂)(CH₃)); (3.11–3.27 (1H, м), 3.52–3.66 (1H, м), 4-CH₂CH₂ОСОН); 4.20–4.35 (2H, м, 4-CH₂CH₂ОСОН); 4.91 (1H, д, *J* = 1.0), 5.01 (1H, д, *J* = 1.0), 5-C(CH₂)(CH₃); 8.05 (1H, с, 4-CH₂CH₂ОСОН). Найдено, %: С 63.08; Н 7.94; N 5.22. С₁₄H₂₁N₂O₄. Вычислено, %: С 62.90; Н 7.92; N 5.24.

3а,6а-Диметил-3-диметиламино-4-изопропилгексагидро-1-окса-3-азапентален-2-он (4е) получают по общей методике из 2.56 г (10 ммоль) оксазолидинона **3г** в 34 мл НСООН за 120 ч. Бесцветную вязкую массу растворяют в 10 мл кипящего гексана и дают ей остыть, оставив на 24 ч при комнатной температуре, выпавшие кристаллы отделяют, промывают гексаном (3 × 2 мл), получают 1.00 г **4е**. Смывы и маточник объединяют. Объединенные маточники от двух экспериментов упаривают; путем хроматографической очистки из 1.44 г упаренных маточников с последующей перекристаллизацией из 2 мл гексана и промывкой холодным гексаном (2 × 1 мл) получают 0.62 г (43% на массу сухих маточников) белого порошка **4е**. Суммарный вычисленный выход для одного опыта 1.00 + 0.62 / 2 = 1.31 г (55%). Т. пл. 111–113 °С. *R_f* 0.4 (система В). Масс-спектр 238 (M⁺ 11.8), 196 (13.6), 145 (13.7), 137 (50.1), 125 (11.1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1640, 1735. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.34 (3H, с), 1.49 (3H, с), 1,4а-CH₃); 1.50–1.94 (5H, м, 5-7-H); 2.00 (3H, с, 5-C(CH₂)(CH₃)); (2.73 (3H, с), 2.80 (3H, с), N(CH₃)₂); (4.86 (1H, д, *J* = 1.0), 4.93 (1H, д, *J* = 1.0), 5-C(CH₂)(CH₃)). Найдено, %: С 65.31; Н 9.32; N 11.78. С₁₃H₂₂N₂O₂. Вычислено, %: С 65.51; Н 9.30; N 11.75.

3а,6а-Диметил-4-цис,транс-изопропил-4-[(пиридил-2)метил]гексагидро-1-окса-азапентален-2-он (4f' / 4f''), **3а,6а-диметил-4-эндо-(метил-1-формилоксиэтил)-4-[(пиридил-2)метил]гексагидро-1-оксаазапентален-2-он (5')** и его *экзо-изомер 5''* получают по общей методике из 2.13 г (7.29 ммоль) оксазолидинона **3б** за 48 ч в виде 2.40 г темного вязкого масла, имеющего три пятна согласно ТСХ (*R_{f4'}* 0.56, *R_{f5'}* 0.45, *R_{f5''}* 0.3 (система Е). Реакционную смесь растирают с 10 мл смеси эфир–гексан, 1:1, при охлаждении, растворитель удаляют декантацией; две эти операции повторяют еще три раза, получают 1.17 г кристаллов. После перекристаллизации из смеси эфир–гексан выход составляет 0.86 г (38%) слегка коричневатых кристаллов **5'**. Объединенные маточники упаривают, подвергают хроматографическому разделению, получают: **4f' / 4f''** (0.62 г, 31%, масло) и **5''** (0.58 г, 26%, масло). Суммарный выход **4f' / 4f''**, **5'** и **5''** составляет 95%.

Азапенталеноны 4f' / 4f''. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.09, 1.21 (3H, 2с), 1.49 (3H, с) 1,4а-CH₃); 1.05–2.48 (5H, м, 5-7-H); 1.61, 1.89 (3H, 2с, 5-C(CH₂)(CH₃)); {[4.13 (д, *J* = 16.7), 4.62 (д, *J* = 16.7)], [4.49 (д, *J* = 16.7), 4.85 (д, *J* = 16.7)]}, 2H 4-CH₂-2'-Py); (4.95 (1H, д, *J* = 1.0), 5.06 (1H, д, *J* = 1.0), 5-C(CH₂)(CH₃)); 7.16–7.32 (2H, м, 3',5'-H_{Py}); 7.66–7.80 (1H, м, 4'-H_{Py}); 8.41–8.56 (1H, м, 8'-H_{Py}).

Азапенталенон 5'. Т. пл. 144–146 °С. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 332 (M⁺ 0.4), 287 (5.1), 243 (1.1), 227 (1.1), 204 (18.4). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1745. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.24 (3H, с), 1.40 (3H, с), 1,4а-CH₃); (1.52 (3H, с), 1.63 (3H, с), 5-C(CH₂)₂ОСОН); (1.60–1.80 (3H, м), 1.90–2.10 (1H, м), 2.16–2.30 (1H, м) 5-7-H); (4.40 (1H, д, *J* = 16.1), 4.56 (1H, д, *J* = 16.1), 4-CH₂-2'-Py); 7.21 (1H, д, *J* = 5.6, *J* = 8.1, 4'-H_{Py}); 7.30 (1H, д, *J* = 8.1, 3'-H_{Py}); 7.72 (1H, т, 5'-H_{Py}); 8.36 (1H, с, 5-C(CH₂)₂ОСОН); 8.48 (1H, д, *J* = 6.4, 6'-H_{Py}). Найдено, %: С 65.23; Н 7.26; N 8.41. С₁₈H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 65.04; Н 7.28; N 8.43.

Азапенталенон 5''. Масс-спектр идентичен масс-спектру **5'**. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1730. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): (1.26 (3H, с), 1.36 (3H, с) 1,4а-CH₃); (1.50–1.70 (1H, м), 1.80–2.20 (3H, м), 2.52 (1H, д, д), 5-7-H); (1.51 (3H, с), 1.59 (3H, с), 5-C(CH₂)₂ОСОН); (4.48 (1H, д, *J* = 21.9), 4.60 (1H, д, *J* = 21.9), 4-CH₂-2'-Py); 7.24 (1H, д, *J* = 6.6, *J* = 9.8, 4'-H_{Py}); 7.36 (1H, д, *J* = 9.8, 3'-H_{Py}); 7.71 (1H, т, 5'-H_{Py}); 8.16 (1H, с, 5-C(CH₂)₂ОСОН); 8.50 (1H, д, *J* = 5.5, 6'-H_{Py}).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 97-03-33783, 96-15-97367, 96-07-89187.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. П. Серебряков, А. Г. Нигматов, М. А. Щербаков, М. И. Стручкова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 84 (1998).
2. Ю. Н. Белокопъ, К. А. Кочетков, Т. Д. Чуркина, А. А. Чесноков, В. В. Смирнов, Н. С. Иконников, С. А. Орлова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 76 (1998).
3. E. J. Corey and J. O. Link, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 601 (1990).
4. P. Dimroth, H. Pasedach, Ger. Pat. 1098953; *Chem. Abstr.*, **56**, 2453 (1962).
5. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *ХГС*, 241 (1999).
6. M. I. Collado, N. Sotomayor, M.-J. Villa, E. Lete, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6193 (1996).
7. M. I. Collado, I. Manteca, N. Sotomayor, M.-J. Villa, E. Lete, *J. Org. Chem.*, **62**, 2080 (1997).
8. T. Ishizuka, S. Ishibuchi, T. Kunieda, *Tetrahedron*, **49**, 1841 (1993).
9. W. N. Speckamp and H. Niemstra, *Tetrahedron*, **41**, 4367 (1985).
10. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Муравьев, В. В. Елкин, В. В. Семенов, *ХГС*, 1409 (2000).
11. J. A. M. Hamersma, P. M. M. Nossin, W. N. Speckamp, *Tetrahedron*, **41**, 1999 (1985).
12. *Structure correlation*, Ed. H. V. Burgi and J. D. Dunitz, VCH Publishers, New York, 1994, **1-2**.
13. Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули, *Практикум по органической химии*, Мир, Москва, 1993, 188.
14. G. M. Sheldrick, *SHELXTL Version 5, Software Reference Manual*, Siemens Industrial Automation, Madison, WI, 1994.

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913
e-mail: vs@casr.ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 03.11.2000

^a*Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
117813 Москва
e-mail: mishan@xray.ineos.ac.ru*