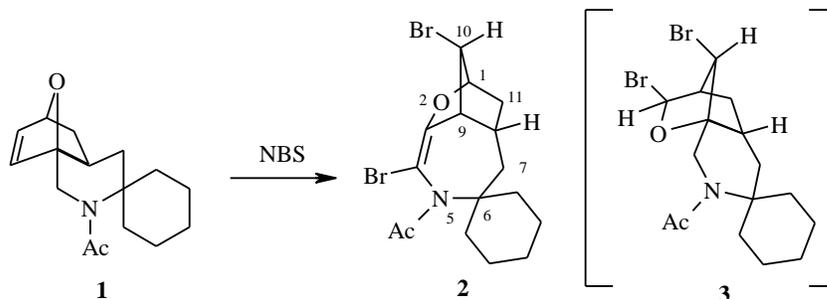


## ПЕРВЫЙ СИНТЕЗ 6-СПИРО[5-АЗА-2-ОКСАТРИЦИКЛО[6.2.1.0<sup>3,9</sup>]УНДЕЦ-3-ЕН-6,1'-ЦИКЛОГЕКСАНА]

**Ключевые слова:** 5-аза-2-оксатрицикло[6.2.1.0<sup>3,9</sup>]ундецен, 6,8а-эпокси-изохинолины, перегруппировка Вагнера–Меервейна, скелетная перегруппировка 7-оксабицикло[2.2.1]гептенов.

Недавно нами был синтезирован 3-аза-11-оксатрицикло[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]-ундец-9-ен (**1**) [1]. Изучая бромирование этого соединения N-бромсукцин-имидом (NBS) в хлороформе, мы установили, что в результате скелетной перегруппировки Вагнера–Меервейна образуется 5-ацетил-4,10-дибром-спиро[5-аза-2-оксатрицикло[6.2.1.0<sup>3,9</sup>]ундец-3-ен-6,1'-циклогексан] (**2**).



Ранее подобные трициклические структуры из продуктов перегруппировки не выделялись. Однако образование их в качестве промежуточных продуктов иногда предполагалось [2, 3]. Второй ожидаемый продукт реакции – соединение **3**, аналоги которого чаще всего образуются при скелетных перегруппировках более простых бициклических систем, выделен не был. Возможно, это обусловлено высокой подвижностью атомов брома в структуре **3**. Молекулярная структура соединения **2** была установлена с помощью данных ЯМР и РСА.

**5-Ацетил-4,10-дибромспиро[5-аза-2-оксатрицикло[6.2.1.0<sup>3,9</sup>]ундец-3-ен-6,1'-циклогексан] (2).** К раствору 0.50 г (1.90 ммоль) соединения **1** в 25 мл хлороформа прибавляют 0.66 г (3.80 ммоль) NBS и каталитическое количество м-хлорнадбензойной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при кипении 2.5 ч. Затем выливают в воду (50 мл) и экстрагируют хлороформом (5 × 20 мл), экстракт сушат MgSO<sub>4</sub>. После отгонки растворителя остаток очищают на оксиде алюминия (1 × 10 см, элюент этилацетат–гексан, 1:10). Выделяют 0.25 г (0.59 ммоль) соединения **2**, бесцветные кристаллы, т. пл. 155 °С (с разл.), *R<sub>f</sub>* 0.71 (этилацетат–гексан, 1:1). Выход 30%. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1661 (N–C=O), 1694 (C=C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 421 (M<sup>+</sup>, 3 для Br<sup>81</sup>), 419 (6), 417 (3), 375 (1), 377 (2), 349 (1), 341 (2), 340 (12), 339 (4), 338 (12), 337 (2), 298 (13), 296 (15), 281 (2), 269 (11), 267 (8), 258 (8), 240 (3), 218 (7), 217 (5), 216 (20), 199 (13), 198 (7), 189 (10), 188 (6), 181 (9), 176 (20), 174 (20), 171 (8), 161 (8), 147 (6), 145 (6), 140 (11), 139 (8), 138 (100), 122 (7), 121 (23), 120 (5), 119 (9), 117 (7), 107 (4), 105 (4), 96 (18), 95 (11), 94 (10), 93 (10), 91 (12), 82 (12), 81 (20), 80 (12), 79 (20), 77 (10), 67 (16), 66 (13), 65 (10), 55 (12), 53 (7), 43 (46), 41 (14), 39 (8), 28 (11). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, ТМС),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.68 (1H, к, <sup>3</sup>*J* = 1.3 и 1.3, <sup>4</sup>*J* = 1.3, 1-H); 3.99 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 1.3, 10-H); 3.38 (1H, м, <sup>3</sup>*J* = 4.0 и 1.3, <sup>4</sup>*J* = 1.3, 9-H); 2.97 (1H, м, 6'-A-H); 2.75 (1H, д, д, <sup>2</sup>*J* = 15.5, <sup>3</sup>*J* = 6.6, 7A-H); 2.64 (1H, м, 2'A-H); 2.24 (1H, м, 8-H); 2.23 (3H, с, NCOCH<sub>3</sub>); 2.14 (1H, м, <sup>2</sup>*J* = 13.6, <sup>3</sup>*J* = 9.6 и 1.6, 11B-H); 1.53 (1H, м, 6'B-H); 1.45 (1H, м, 2'B-H); 1.44 (1H, м, <sup>2</sup>*J* = 13.6, <sup>3</sup>*J* = 2.8 и ~1.0, 11A-H); 0.99 (1H, м, <sup>2</sup>*J* = 15.5, <sup>3</sup>*J* = 8.8, <sup>4</sup>*J* = 2.4, 7B-H); 1.7–1.2 (6H, м, 3'-, 4'-, 5'-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 МГц, ТМС),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 173.9 (NCO); 154.2 (C<sub>(3)</sub>); 93.1 (C<sub>(4)</sub>); 85.5 (C<sub>(1)</sub>, *J* = 173.2); 66.3 (C<sub>(6)</sub>); 52.7 (C<sub>(9)</sub>, *J* = 158.6); 49.3 (C<sub>(10)</sub>, *J* = 163.2); 38.1 (C<sub>(7)</sub>); 37.5 (C<sub>(11)</sub>); 33.3 (C<sub>(2)</sub>); 28.2 (C<sub>(8)</sub>); 27.7 (C<sub>(6)</sub>); 26.5 (NCOCH<sub>3</sub>, *J* = 129.0); 23.3, 24.4, 24.6 (C<sub>(3)</sub>, C<sub>(4)</sub>, C<sub>(5)</sub>). Найдено, %: С 45.55; Н 5.37; Br 38.59; N 3.33. С<sub>16</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.60; Н 5.46; Br 38.20; N 3.32.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 01-03-32844.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Varlamov, E. V. Nikitina, F. I. Zubkov, O. V. Shurupova, A. I. Chernyshev, *Mendeleev Commun.*, 32 (2002).
2. B. A. Keay, C. Rogers, J.-L. J. Bontront, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1782 (1989).
3. M. E. Jung, L. J. Street, *Tetrahedron Lett.*, 26, 3639 (1985).

**Е. В. Никитина, А. А. Сафронова, А. В. Варламов,  
Ф. И. Зубков, Г. Г. Александров<sup>а</sup>, К. Ф. Турчин<sup>б</sup>**

*Российский университет дружбы народов,*

*Поступило в редакцию 22.11.2002*

**Москва 117198**

*e-mail: [avarlatov@sci.pfu.edu.ru](mailto:avarlatov@sci.pfu.edu.ru)*

<sup>а</sup>*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н. С. Курнакова РАН, Москва 119991*

*e-mail: [aleks@igic.ras.ru](mailto:aleks@igic.ras.ru)*

<sup>б</sup>*Центр по химии лекарственных средств –*

*Всероссийский научно-исследовательский*

*химико-фармацевтический институт,*

*Москва 119815*

*e-mail: [turchin@drug.org.ru](mailto:turchin@drug.org.ru)*

ХГС. – 2003. – № 1. – С. 138.

---