

А. В. Варламов, Д. Г. Грудинин, А. И. Чернышев,
А. Н. Левов, Н. И. Головцов, Р. С. Борисов

**РЕАКЦИИ N-ОКСИДА 4,5-ДИГИДРО-5-МЕТИЛ-3Н-СПИРО[БЕНЗ-2-АЗЕПИН-3-ЦИКЛОГЕКСАНА] С НЕКОТОРЫМИ
НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

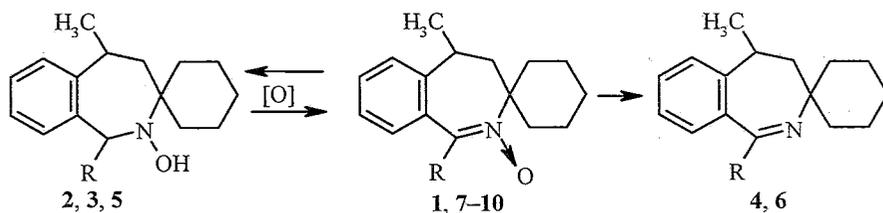
Взаимодействием N-оксида 4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] с цианид-ионом и изопропилмагнийбромидом получены соответственно 1-циано- и 1-изопропил-4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексаны], а взаимодействием с фенилмагнийбромидом, бензилмагнийхлоридом и нитрометаном — циклические гидроксиламины: 1-замещенные N-гидрокси-1,2,4,5-тетрагидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексаны], которые окислены до соответствующих нитронов.

Ключевые слова: бенз-2-азепины, циклические гидроксиламины, циклические нитроны, нуклеофильное присоединение, окисление.

В ряду нитронов реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения исследованы достаточно подробно [1], что связано с большими синтетическими возможностями образующихся при этом изоксазолидинов и изоксазолинов [2–5]. Реакции же нитронов (и особенно циклических) с нуклеофильными реагентами изучены значительно меньше [6, 7]. Между тем образующиеся при этих превращениях α -замещенные гидроксиламины могут служить исходными соединениями для синтеза ряда производных кислот и гетероциклических соединений [8–10].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие N-оксида 4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] (1) [11] с магнийорганическими соединениями, нитрометаном, цианидом калия и ацетонциангидрином.

При взаимодействии нитрона 1 с фенилмагнийбромидом и бензилмагнийхлоридом образуются соответствующие 1-замещенные гидроксиламины спиро-бенз-2-азепинциклогексанового ряда 2 и 3 с выходом 42–62%.



1 R = H; 2, 7 R = Ph; 3, 10 R = CH₂Ph; 4, 9 R = *i*-Pr; 5 R = CH₂NO₂; 6 R = CN; 8 R = PhCO

Гидроксиламины **2** и **3**, представляющие собой кристаллические вещества, легко кристаллизуются без заметного разложения из гексана. При взаимодействии нитрона **1** с изопропилмагнийбромидом вместо ожидаемого гидроксиламина получен 1-изопропил-4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (**4**) с выходом 81%. По данным спектра ЯМР ^1H , в неочищенной реакционной массе содержится ~10% N-гидрокси-1-изопропил-1,2,4,5-тетрагидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана].

Взаимодействие нитрона **1** с нитрометаном в присутствии оснований [8] приводило к образованию нитрометилзамещенного гидроксиламина **5**. При реакции нитрона **1** с цианидом калия в кислой среде [12] происходило сильное осмоление реакционной смеси, из которой выделить продукты присоединения не удалось. В слабощелочной среде при 20 °С реакция протекала более легко и сопровождалась дегидратацией первоначального продукта присоединения [6]. С выходом 29% был получен 1-циано-4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (**6**). Использование в качестве источника цианид-ионов ацетонциангидрина в присутствии едкого кали и ДМСО позволило увеличить выход соединения **6** до 84%.

Учитывая синтетические возможности нитронов, мы осуществили окисление синтезированных гидроксиламинов **2**, **3** и имина **4** в N-оксиды 1-замещенных 4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексанов] **7–10**. Окисление проводили 30% перекисью водорода в кипящем ацетоне в присутствии вольфрамата натрия. В этих условиях бензильная группа соединения **4** окисляется до бензоильной. При проведении окисления в кипящем этаноле бензильная группа не затрагивается. Соответствующий нитрон **9** получен с выходом 67%.

В ИК спектрах гидроксиламинов **2**, **3**, **5** в области 3226–3542 cm^{-1} наблюдается полоса валентных колебаний связанной гидроксильной группы. ИК спектры нитронов **7–10** характеризуются наличием полос валентных колебаний групп $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}\rightarrow\text{O}$ в области 1493–1530 и 1227–1247 cm^{-1} соответственно. В спектре цианимина **4** полоса валентных колебаний иминной связи проявляется при 1655 cm^{-1} . Кроме того, в ИК спектрах функционально замещенных соединений **5**, **6**, **8** имеются полосы валентных колебаний соответствующих функциональных групп: 1560 и 1385 – NO_2 , 2230 – CN и 1660 cm^{-1} – CO .

В спектрах ЯМР ^1H гидроксиламинов **2**, **3**, и **5** (табл. 1) наблюдается только один набор сигналов, что свидетельствует об отсутствии геометрических изомеров по расположению заместителей R при атоме углерода $\text{C}_{(1)}$. Можно полагать, что объемные заместители R в соединениях **2**, **3** и **5** имеют экваториальное расположение. В спектре смеси, полученной при взаимодействии соединения **1** с изопропилмагнийбромидом, и содержащей ~10% соответствующего гидроксиламина и имина **4**, удалось идентифицировать лишь один дублетный сигнал протона 1-Н при 3.98 м. д. и вицинальной КССВ $J = 9.5$ Гц. Из-за близких значений геминальных КССВ протонов 1-R ($\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$) и вицинальных между протонами 1-Н и 1-R ($\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$) возникли сложности с отнесением сигналов к конкретным протонам, которые регистрируются в диапазоне 3.22–5.34 м. д. в спектрах

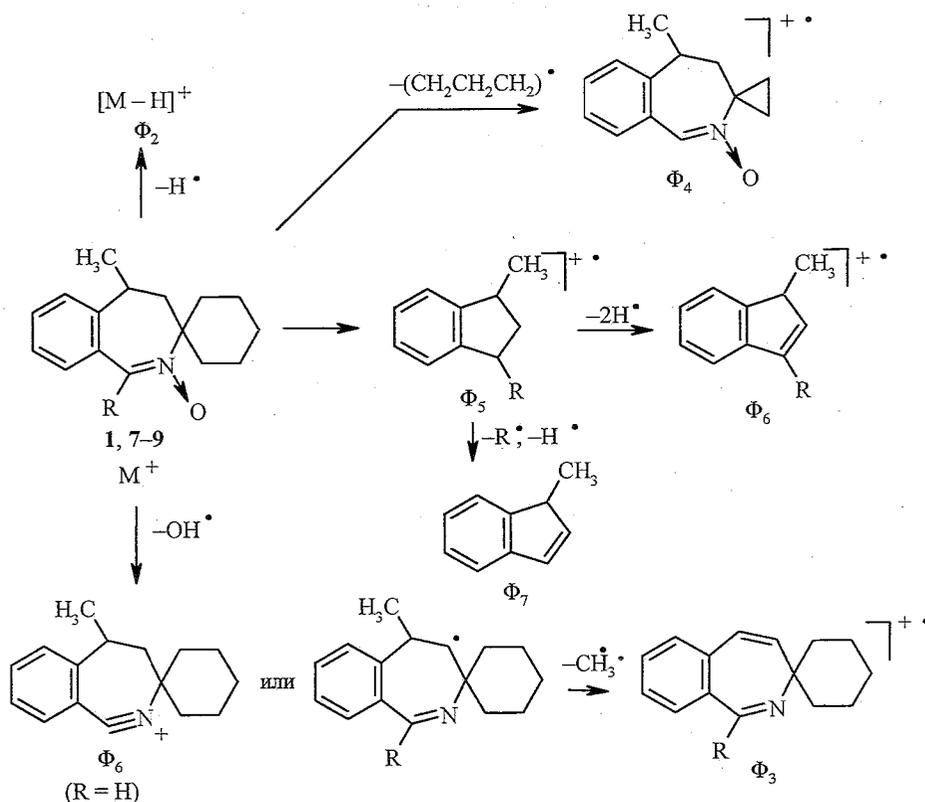
Спектры ЯМР ^1H соединений 2–10 в растворах CDCl_3 .

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (мультиплетность), константы спин-спинового взаимодействия, J , Гц								
	1-Н	2-ОН	4-Н _e		5-Н	5-CH ₃	Н-цикло-гекс.	6-Н-9-Н	1-Р
2	5.68 (с)	4.12 (уш. с)	1.3–2.0		3.59 (м)	1.24 (д) $^3J = 7.3$	1.2–2.0 (м)	6.6–7.8	6.6–7.8
3	4.68 (д, д) $^3J_{1,A} = 10.3$ $^3J_{1,B} = 3.9$	3.56 (уш. с)	1.2–1.9		3.24 (м)	1.37 (д) $^3J = 7.0$	0.8–2.0 (м)	7.1–7.6	3.42 (А) (д, д) $^2J = 13.4$ $^3J_{1,A} = 10.3$; 3.22 (В) (д, д), $^2J = 13.4$ $^3J_{1,B} = 3.9$; 7.1–7.6 (Ph) (м)
4	–	–	1.80 (д, д) $^2J = 13.7$ $^3J_{4a,5} = 13.1$	2.36 (д, д) $^2J = 13.7$ $^3J_{4e,5} = 5.8$	3.10 (м) $^3J_{4a,5} =$ 13.1, $^3J_{4e,5} = 5.8$ $^3J_{5,Me} = 7.0$	1.29 (д) $^3J = 7.0$	1.1–2.0 (м)	7.1–7.45	1.08 (CH ₃) (д) $^3J = 7.0$; 1.40 (CH ₃) (д) $^3J = 7.0$; 3.77 (CH) (м) $^3J = 7.0$
5	4.79 (д, д) $^3J_{1,A} = 10.7$, $^3J_{1,B} = 3.4$	3.99 (уш. с)	1.2–1.9		3.26 (м)	1.40 (д) $^3J = 7.0$	1.2–1.9 (м)	7.1–7.4 (6-Н, 8-Н) (м) 6.92 (9-Н) (д)	5.21 (А) (т) $^2J = ^3J_{1,A} = 10.7$; 5.34 (В) (д, д), $^2J = 10.7$ $^3J_{1,B} = 3.4$
6	–	–	1.85 (д, д) $^2J = 14.3$ $^3J_{4a,5} = 11.0$	2.18 (д, д) $^2J = 14.3$ $^3J_{4e,5} = 4.0$	2.98 (м) $^3J_{4a,5} = 11.0$ $^3J_{4e,5} = 4.0$ $^3J_{5,Me} = 7.0$	1.33 (д) $^3J = 7.0$	1.1–2.0 (м)	7.29 (6-Н) (д, д) $^3J = 8.0$ $^4J = 2.0$; 7.35–7.42 (7-Н, 8-Н) (т, д), $^3J = 8.0$, $^4J = 2.0$; 7.74 (9-Н) (д, д) $^3J = 8.0$ $^4J = 2.0$	–
7	–	–	1.98 (т) $^2J =$ $^3J_{4a,5} = 13.4$	2.48 (д, д) $^2J = 13.4$ $^3J_{4e,5} = 6.0$	3.39 (м) $^3J_{4a,5} =$ 13.4, $^3J_{4e,5} = 6.0$ $^3J_{5,Me} = 6.7$	1.33 (д) $^3J = 6.7$	1.1–2.5 (м)	7.1–7.4 (6-Н, 8-Н) (м); 6.83 (9-Н) (д)	7.1–7.4 (<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph) (м); 7.59 (<i>o</i> -Ph) (д)
8	–	–	2.14 (д, д) $^2J = 14.0$ $^3J_{4a,5} = 11.7$	2.51 (д, д) $^2J = 14.0$ $^3J_{4e,5} = 4.9$	3.45 (м) $^3J_{4a,5} =$ 11.7, $^3J_{4e,5} = 4.9$ $^3J_{5,Me} = 7.0$	1.45 (д) $^3J = 7.0$	1.2–2.4 (м)	7.0–7.7 (м)	7.0–7.7 (<i>m</i> -, <i>p</i> -Ph) (м); 7.97 (<i>o</i> -Ph) (м)
9	–	–	1.80 (т) $^2J =$ $^3J_{4a,5} = 13.7$	2.36 (д, д) $^2J = 13.7$ $^3J_{4e,5} = 5.8$	3.10 (м) $^3J_{4a,5} =$ 13.7, $^3J_{4e,5} = 5.8$ $^3J_{5,Me} = 6.7$	1.29 (д) $^3J = 6.7$	0.8–2.5 (м)	7.1–7.4 (м)	1.08 (CH ₃) (д) $^3J = 7.0$; 1.40 (CH ₃) (д) $^3J = 7.0$; 3.78 (CH) (м) $^3J = 7.0$
10	–	–	1.94 (т) $^2J =$ $^3J_{4a,5} = 13.7$	2.34 (д, д) $^2J = 14.0$ $^3J_{4e,5} = 5.5$	2.95 (м) $^3J_{4a,5} = 14.0$, $^3J_{4e,5} =$ 5.5, $^3J_{5,Me} = 6.7$	1.21 (д) $^3J = 6.7$	1.0–2.5 (м)	7.1–7.4 (м)	4.32 (А) (д) $^2J = 14.0$; 4.17 (В) (д) $^2J = 14.0$

соединений **3** и **5**. Сигналы с двумя максимальными геминными и вицинальными константами ($J = 10.3\text{--}13.4$ Гц) относятся к протонам 1-R (CH_AH_B). Из четырех дублетных сигналов с КССВ ($J = 10.3\text{--}10.7$ и $3.4\text{--}3.9$ Гц) наиболее близкие значения химических сдвигов, учитывая удаленность от протона 1-Н нитро- и фенильного заместителей, должны иметь протоны 1-Н; 4.68 ($J_{1,A} = 10.3$; $J_{1,B} = 3.9$) в соединении **3** и 4.79 ($J_{1,A} = 10.7$; $J_{1,B} = 3.4$) в гидроксилamine **5**. Вследствие того, что сигналы протонов 4-Н_a и 4-Н_e маскируются сложными мультиплетами протонов циклогексанового фрагмента, измерить их химические сдвиги и КССВ не представлялось возможным.

Наличие больших аксиально-аксиальных КССВ между протонами 5-Н и 4-Н_a ($J = 11.0\text{--}14.0$ Гц) в спектрах имина **6** и нитронов 8–10 свидетельствует об аксиальной ориентации протона 5-Н и, следовательно, об экваториальном расположении метильной группы 5-CH₃, как это было показано методом РСА и ЯМР ¹Н на примере 8-нитро-1,2,4,5-тетрагидро-1,5-диметил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана]*.

В масс-спектрах спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексанов] **1–10** наблюдаются пики молекулярных ионов, соответствующие их брутто-формулам. Распад молекулярных ионов нитронов **1, 8, 9** протекает по трем основным направлениям: элиминирование гидроксила, расщепление циклогексанового кольца и расщепление бензазепинового кольца (схема, табл. 2).



* Будет сообщено в отдельной публикации.

Интенсивность характеристических ионов в масс-спектрах нитронов 1, 7-9 и цианзамещенного бенз-2-азепина 6

Соединение	Ионы (интенсивность, %)						
	M ⁺	Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅	Φ ₆
1	243 (21)	226 (100)	—	211 (9)	201 (7)	132 (100)	130 (50)
7	319 (32)	302 (100)	319 (6)	287 (10)	277 (20)	208 (60)	206 (60)
8	347 (18)	330 (57)	—	315 (5)	305 (18)	236 (10)	234 (9)
9	285 (55)	268 (100)	284 (8)	253 (10)	243 (20)	174 (55)	172 (35)
6	252 (36)	—	251 (18)	—	210 (77)	157 (31)	155 (82)

Фрагментация ионов M⁺ соединений 8 и 9 характеризуется элиминированием соответственно бензоильного и изопропильного радикала от C₁. Образующийся фрагментарный ион с m/z 242 имеет интенсивность 45 и 60% соответственно. Ион [M-OH]⁺ (Φ₁) на втором этапе распада элиминирует радикал CH₃[•] с образованием фрагмента Φ₃. Распад бензазепинового фрагмента молекулы приводит к образованию катион-радикала 3-замещенного 1-метилиндана Φ₅. Дальнейшая фрагментация этого иона характеризуется последовательным элиминированием как двух атомов водорода, так и водорода и заместителя от C₃, что приводит к инданам Φ₆ и Φ₇ соответственно. В отличие от 1,2,4,5-тетрагидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] [13] и N-гидроксипроизводных 2, 3, 5, где расщепление циклогексанового кольца в ионах M⁺ связано с элиминированием метила, этила и пропила, при фрагментации соединений 1, 7-9 выбрасывается частица C₃H₆ и образуется достаточно интенсивный фрагментарный ион Φ₄. Элиминирование частицы C₃H₆ характерно и для фрагментации иона M⁺ цианзамещенного соединения 6.

Фрагментация M⁺ N-гидроксизамещенных бензазепинов 2, 3, 5 характеризуется элиминированием гидроксила и бензильного или нитрометильного радикала от C₍₁₎. Фрагментация же бензазепиновой части молекулы соединений 2, 3, 5 и 6 также приводит к образованию катион-радикала 3R-1-метилиндана, который диссоциирует аналогично описанному выше для нитронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT 112 с прямым вводом образца в источник ионов при ионизирующем излучении 70 эВ. Спектры ЯМР ¹H ~2% растворов синтезированных соединений в CDCl₃ регистрировали на спектрометре WP-200 (Bruker), при 30 °С. Химические сдвиги измеряли относительно внутреннего эталона ТМС. ТСХ выполняли на пластинках Silufol UV-254, применяя в качестве элюента смесь этилацетат-гексан, 1:2; проявление в парах иода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 100/250 и в качестве элюента смесь этилацетат-гексан, 1:5. Температуры плавления определяли в стеклянных капиллярах и не корректировали.

N-Гидрокси-1-фенил-1,2,4,5-тетрагидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (2). К раствору фенилмагнийбромида, полученному из 0.38 г (16 ммоль) Mg и 1.29 г (8 ммоль) бромбензола в 25 мл абсолютного эфира, порциями в течение 10 мин добавляют 1.0 г (4 ммоль) нитрона 1. Кипятят 1 ч (контроль по ТСХ), выливают на лед и разлагают насыщенным раствором хлорида аммония. Экстрагируют эфиром (3 × 30 мл), сушат сульфатом магния. Остаток (1.13 г) после отгонки эфира кристаллизуют из гексана. Получают 0.55 г (42 %) гидроксилamina 2, белые кристаллы, т. пл. 105–106 °С, R_f 0.60. ИК спектр: 3236 cm^{-1} (ОН). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 321(17, M^+), 304 (78), 207(24), 130 (18), 114(100), 103 (8), 91(30), 77(12). Найдено, %: С 82.0; Н 8.1; N 4.7. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}$. Вычислено, %: С 82.2; Н 8.4; N 4.4.

N-Гидрокси-1-бензил-1,2,4,5-тетрагидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (3). По описанной выше методике взаимодействием 4 г (16 ммоль) нитрона 1 с бензилмагнийхлоридом, синтезированным из 1.52 г (66 ммоль) Mg и 4.19 г (33 ммоль) бензилхлорида, получают 3.44 г (62%) гидроксилamina 3, белые кристаллы, т. пл. 125–128 °С, R_f 0.74. ИК спектр: 3542 cm^{-1} (ОН). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 335(15, M^+), 318 (10), 244(100), 211(70), 131(28), 130 (20), 114(35), 103 (8), 91(57), 77 (10). Найдено, %: С 82.7; Н 8.4; N 4.0. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$. Вычислено, %: С 82.4; Н 8.7; N 4.2.

1-Изопропил-4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (4). Аналогично из 1 г (4 ммоль) нитрона 1 и изопропилмагнийбромида, синтезированного из 0.37 г (16 ммоль) Mg и 0.98 г (8 ммоль) изопропилбромида, после хроматографирования на силикагеле получают 1.01 г (87 %) соединения 4, желтое густое масло, R_f 0.91. ИК спектр: 1637 ($\text{C}=\text{N}$), 1348 и 1387 cm^{-1} (*i*-Pr). Найдено, %: С 84.4; Н 10.2; N 5.0. M^+ 269. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}$. Вычислено, %: С 84.8; Н 10.1; N 5.2. M 269.

N-Гидрокси-1-нитрометил-1,2,4,5-тетрагидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (5). К раствору 6 ммоль этилата натрия в 10 мл этанола добавляют 0.5 г (2 ммоль) нитрона 1, затем смесь 1.87 г (24 ммоль) ДМСО и 0.61 г (10 ммоль) нитрометана в 10 мл этанола. Выдерживают 24 ч при 20 °С, а затем 4 ч при 50 °С. Выливают в воду и экстрагируют хлороформом. Остаток (0.54 г) хроматографируют на колонке (30 × 2 см) с силикагелем. Последовательно выделяют 0.14 г (23%) гидроксилamina 5 и 0.06 г (12%) исходного нитрона. Соединение 5, белые кристаллы, т. пл. 108–110 °С (из гексана), R_f 0.71. ИК спектр: 3512 (ОН), 1560 и 1385 cm^{-1} (NO_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 304 (2, M^+), 286 (7), 244 (12), 190 (34), 130 (100), 115 (30), 103 (15), 91 (27), 77 (40). Найдено, %: С 67.4; Н 8.1; N 9.5. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.1; Н 7.9; N 9.2.

1-Циано-4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексан] (6). А. К раствору 0.5 г (2 ммоль) нитрона 1 в 15 мл ПГФ постепенно добавляют раствор 0.26 г (4 ммоль) цианида калия в 2 мл воды. Выдерживают 1 сут при 20 °С. К остатку после отгонки ПГФ в вакууме добавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром (4 × 20 мл). Экстракт сушат сульфатом магния. Эфир отгоняют, а остаток (0.43 г) кристаллизуют из гексана. Выделяют 0.1 г (20%) исходного нитрона 1. Маточный раствор хроматографируют на силикагеле. Получают 0.15 г (30 %) соединения 6, густое светло-желтое масло, R_f 0.81. ИК спектр: 2230 ($\text{C}=\text{N}$), 1655 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 252 (36, M^+), 251 (18), 237 (30), 223 (23), 212 (14), 210 (27), 209 (21), 199 (22), 198 (51), 197 (36), 196 (14), 195 (20), 184 (19), 158 (14), 157 (31), 156 (100), 155 (82), 154 (33), 144 (36), 142 (36), 140 (62), 130 (30), 129 (83), 128 (71), 127 (41), 115 (79), 103 (29), 77 (41). Найдено, %: С 81.2; Н 7.7; N 10.9. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 81.0; Н 7.9; N 11.1.

Б. Раствор 0.5 г (2 ммоль) нитрона 1, 0.22 г (4 ммоль) едкого кали, 1.25 г (16 ммоль) ДМСО и 0.51 г (6 ммоль) ацетонциангидрина в 20 мл этанола нагревают 1 ч при 50 °С. Выливают в 50 мл воды, экстрагируют эфиром (3 × 20 мл). Остаток (0.53 г) после отгонки эфира хроматографируют на колонке (10 × 1 см) с силикагелем. Получают 0.42 г (84%) соединения 6, которое по хроматографической подвижности и спектральным характеристикам идентично полученному по методу А.

N-Оксид 4,5-дигидро-1-фенил-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] (7). Раствор 2.45 г (7.6 ммоль) соединения 2, 0.1 г (0.3 ммоль) двухводного вольфрамата натрия и 4.5 мл (45.6 ммоль) 30 % раствора перекиси водорода в 10 мл ацетона кипятят 8 ч (контроль по ТСХ). К остатку после отгонки ацетона приливают 50 мл воды и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой и сушат сульфатом магния. Остаток после отгонки хлороформа кристаллизуют из смеси гексана с этилацетатом. Получают 1.14 г (55%) соединения 7, белые кристаллы, т. пл. 126–128 °С, R_f 0.2. ИК спектр: 1493 ($\text{C}=\text{N}$), 1247 cm^{-1} ($\text{N} \rightarrow \text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 319 (32, M^+), 318 (6), 302

(100), 287 (10), 277 (20), 260 (35), 224 (25), 208 (60), 207 (62), 206 (60), 199 (32), 191 (10), 190 (8), 178 (20), 165 (23), 131 (20), 130 (18), 129 (18), 128 (20), 115 (20), 103 (20), 91 (30), 77 (41). Найдено, %: С 82.6; Н 8.0; N 4.5. $C_{22}H_{25}NO$. Вычислено, %: С 82.8; Н 7.8; N 4.4.

N-Оксид 4,5-дигидро-1-бензоил-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] (8). Получают аналогично соединению 7 из 0.5 г (1.5 ммоль) гидроксилamina 3. Выход 0.41 г (79%). Соединение 8, белые кристаллы, т. пл. 135–137 °С, R_f 0.27. ИК спектр: 1666 (C=O), 1530 (C=N), 1247 cm^{-1} (N→O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 347(18, M^+), 330(57), 315 (5), 305 (18), 288 (5), 276 (4), 242(43), 236 (10), 235 (12), 234 (9), 226(35), 225 (25), 224 (30), 131 (20), 130(40), 129 (22), 116 (13), 115 (13), 105(100), 95 (88), 78 (50), 77(50). Найдено, %: С 79.4; Н 7.2; N 4.1. $C_{23}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 79.5; Н 7.2; N 4.0.

N-Оксид 4,5-дигидро-1-изопропил-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] (9). Получают аналогично соединению 8 из 1.95 г (6.8 ммоль) имида 4. Выход 1.14 г (59%). Густое светло-желтое масло, кристаллизуется при длительном стоянии, т. пл. 68–70 °С. ИК спектр: 1505 (C=N), 1230 cm^{-1} (N→O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 285 (55, M^+), 284 (8), 268 (100), 253 (10), 252 (12), 243 (20), 242 (65), 226 (32), 199 (32), 190 (40), 174 (55), 173 (30), 172 (35), 161 (25), 160 (20), 158 (40), 157 (38), 146 (30), 144 (30), 143 (30), 131 (40), 130 (78), 129 (40), 128 (40), 115 (38), 103 (28), 91 (30), 77 (32), 43 (50). Найдено, %: С 79.6; Н 9.3; N 5.1. $C_{19}H_{27}NO$. Вычислено, %: С 80.0; Н 9.5; N 4.9.

N-Оксид 4,5-дигидро-1-бензил-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3-циклогексана] (10). Кипятят 2 ч раствор 1.0 г (3 ммоль) гидроксилamina 3, 3 мл (30 ммоль) 30 % пероксида водорода и 40 мг (0.12 ммоль) двухводного вольфрамата натрия в 15 мл этанола. Этанол отгоняют, добавляют 50 мл воды и экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат сульфатом магния. Остаток после отгонки хлороформа кристаллизуют из смеси гексана с этилацетатом. Получают 0.67 г (67%) соединения 9, белые кристаллы, т. пл. 143–145 °С, R_f 0.25. ИК спектр: 1519 (C=N), 1227 cm^{-1} (N→O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 333 (2), 317 (12), 275 (26), 226 (64), 220 (22), 130 (73), 115 (28), 103 (30), 91 (100), 77 (24). Найдено, %: С 82.6; Н 8.3; N 4.5. M^+ 333. $C_{23}H_{27}NO$. Вычислено, %: С 82.9; Н 8.1; N 4.2. M 333.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МНТП П. Т. 402.95 МОПО РФ "Общая и техническая химия" (грант 01.0203 Ф).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. St. C. Black, R. F. Crozier, V. C. Davis, *Synthesis*, No. 4, 205 (1975).
2. I. I. Trufariello, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Ed. A. Padwa, Wiley, N. Y., 1984, 2, 83.
3. P. N. Confalone, E. M. Huie, *Organic Reactions*, 36, 1 (1988).
4. M. Asaoka, T. Mukuta, H. Takei, *Tetrah. Lett.*, 22, 735 (1981).
5. A. I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, Wiley, N. Y., 1974, 332.
6. J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.*, No. 64, 473 (1964).
7. М.-Г. А. Швехреймер, *XTC*, 435 (1998).
8. Sh.-I. Murahashi, T. Shiota, *Tetrah. Lett.*, 28, 6469 (1987).
9. E. Cawkill, N. G. Clark, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, No. 1, 244 (1980).
10. O. Tsuge, K. Sone, S. Urano, *Chem. Lett.*, 977 (1980).
11. V. Kouznetsov, A. R. Palma, S. Salas, L. Y. Vargas, F. Zubkov, A. Varlamov, J. R. Martinez, *J. Heterocycl. Chem.*, 34, 1591 (1997).
12. R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland, A. J. Todd, *J. Chem. Soc.*, No. 6, 2094 (1959).
13. A. I. Mikaya, S. V. Lantsetov, V. V. Kuznetsov, A. V. Varlamov, N. S. Prostakov, *Organic Mass Spectrometry*, 26, 763 (1991).

Российский университет дружбы народов,
Москва 117923
e-mail: avarlamov@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 14.06.99