

Л. Г. Воскресенский^{1*}, С. В. Акбулатов¹, Т. Н. Борисова¹,
Л. Н. Куликова¹, А. В. Листратова¹, Е. А. Сорокина¹, А. В. Варламов¹

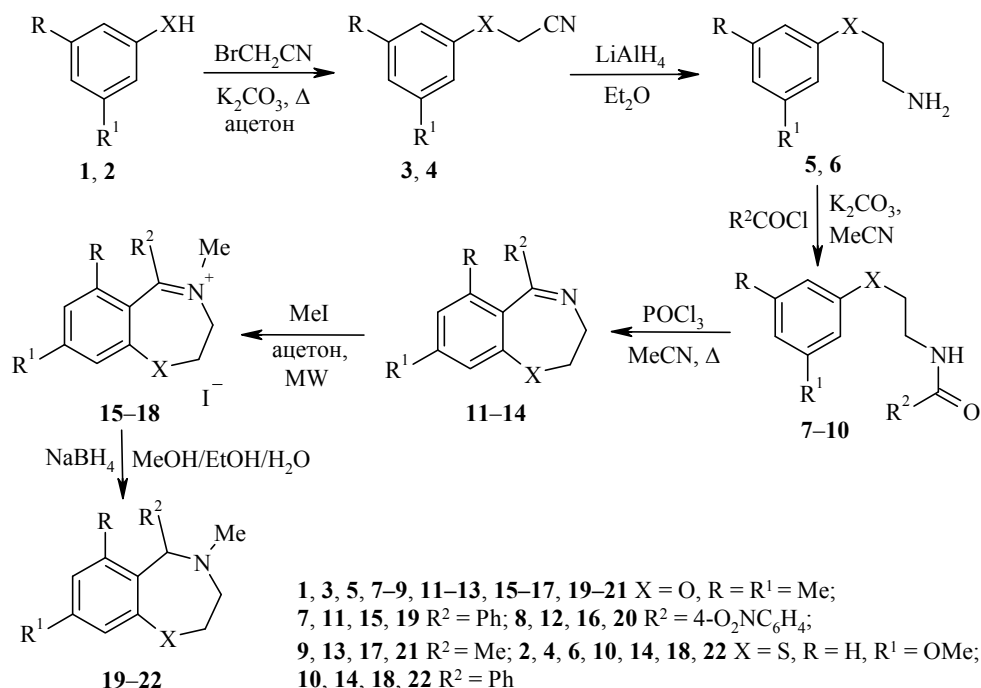
**ТРАНСФОРМАЦИИ ТЕТРАГИДРО-1,4-БЕНЗОКСАЗЕПИНОВ
И ТЕТРАГИДРО-1,4-БЕНЗОТИАЗЕПИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
АЛКИНОВ. ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА
ТЕТРАГИДРО-1,4-БЕНЗОТИАЗОНИН-6-КАРБОКСИЛАТА**

Установлено, что 2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепины под действием активированных алкинов в метаноле расщепляются по связи N–C(5) с образованием *o*-(метоксиэтил)- и *o*-(метоксибензил)фенил(аминоэтиловых) эфиров. Скорость расщепления зависит от электронных эффектов заместителей при атоме С-5. Впервые показано, что тетрагидро-1,4-бензотиазепин при действии метилпропиолата в результате расширения тиазепинового кольца превращается в бензотиазонин.

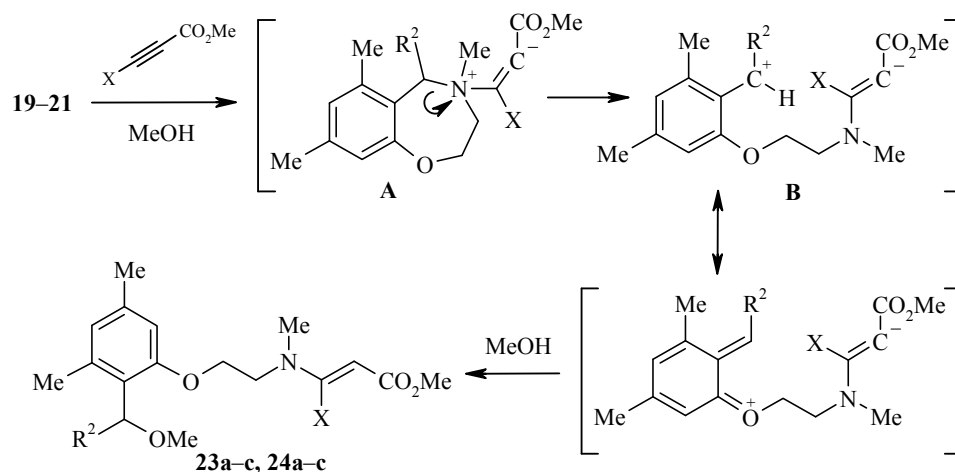
Ключевые слова: алкины, бензоксазепин, бензотиазепин, бензотиазонин, домино-реакция, расширение цикла, расщепление цикла.

Девятичленные моноциклические и конденсированные азагетероциклы – азонины содержатся во многих природных и синтетических молекулах и обладают высокой и разнообразной биологической активностью [1]. Основными методами построения азонинов являются процессы расширения циклов меньшего размера [2–4], хотя описаны и методы построения из ациклических предшественников [5–7]. Азонины, содержащие в девятичленном цикле второй гетероатом – серу, азот, кислород, изучены существенно меньше. Такого рода гетероциклы получают окислением периодатом натрия тетрагидрокарболинов, пираноиндолов [8, 9], бензоксазепинов и бензотиазепинов, конденсированных с β-лактамым кольцом [10]. Конденсированные оксазонины с умеренным выходом синтезируют расширением гидрированного азакольца конденсированных *N*-гидроксипропил- или *N*-гидроксиэтилпирролинов и пиридинов под действием бромциана [11, 12]. Недавно нами была показана возможность расширения тетрагидроазепинового кольца в изомерных индолоазепинах под действием активированных алкинов, что позволило получить с высокими выходами тетрагидроазонино[5,6-*b*]индолы [13, 14]. Реакции тетрагидробензодиазепинов с алкинами обобщены нами в работе [15]. В настоящем сообщении описан синтез и превращения 2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепинов и -1,4-бензотиазепинов под действием алкинов, содержащих электроноакцепторные заместители.

3,5-Диметилфенол (**1**) или 3-метокситиофенол (**2**) алкилируют бромацетонитрилом до цианометилвых эфиров **3** и **4**. Восстановлением нитрильной группы в эфирах **3** и **4** алюмогидридом лития получают амины **5**, **6**, которые действием хлорангидридов кислот превращают в *N*-ацилпроизводные **7–10**. Циклизация последних в условиях реакции Бишлера–Напиральского [16] приводит соответственно к дигидробензоксазепинам **11–13** и дигидробензотиазепину **14**. Дигидропроизводные **11–14** кватернизируют метилиодидом в условиях микроволновой активации в четвертичные соли **15–18**, восстановление которых боргидридом натрия в метаноле даёт 2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепины **19–21** и 2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензотиазепин **22**.



Предварительные исследования показали, что соединения **19-21** не реагировали с диметилацетилендикарбоксилатом (АДКЭ) и метилпропиолатом в ацетонитриле даже при пятикратном избытке алкина, поэтому взаимодействие бензокса- и бензотиазепинов **19-22** с ацетиленами проводили в метаноле. Так, оксазепины **19-21** расщеплялись метилпропиолатом и АДКЭ при 20 °С с образованием *o*-(метоксиэтил)- и *o*-(метоксибензил)фенил(аминоэтиловых) эфиров **23а-с** и **24а-с**. В этих превращениях АДКЭ оказался менее активен, чем метилпропиолат.

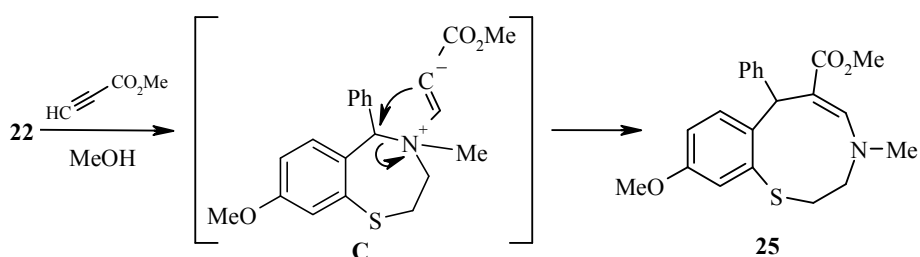


23а-с X = H; **24а-с** X = CO₂Me; **23, 24 а** R² = Me; **23, 24 б** R² = Ph; **23, 24 с** R² = 4-O₂NC₆H₄

Мы полагаем, что взаимодействие оксазепинов с алкинами начинается с образования по реакции Михаэля аммонийного цвиттер-иона **A**. Затем следует расщепление оксазинового кольца по связи N⁺-C(5) и образование интермедиата **B**, чему способствуют заместители при атоме C-5, а в большей

степени электронодонорный мезомерный эффект атома кислорода. Взаимодействие цвиттер-иона **B** с метанолом приводит к образованию эфиров **23** и **24**. В пользу расщепления связи $N^+-C(5)$ свидетельствует зависимость скорости реакции от донорного эффекта заместителя R^2 , что обуславливает его способность стабилизировать образующийся карбкатион. Уменьшение скорости реакции в ряду $Me > Ph > 4-O_2NC_6H_4$ наглядное тому подтверждение. Продукты **23a–c** и **24a–c** образуются с выходами 26–84 и 51–82% соответственно, наибольший выход достигается в случае 5-метилзамещенного производного **23a**.

Бензотиазепин **22** реагирует с метилпропиолатом несколько иначе. В метаноле при комнатной температуре образуется многокомпонентная смесь, из которой хроматографически с выходом 22% был выделен бензотиазонин **25**, представляющий собой бесцветные кристаллы. Следует отметить, что бензотиазониновая структура такого типа получена впервые.

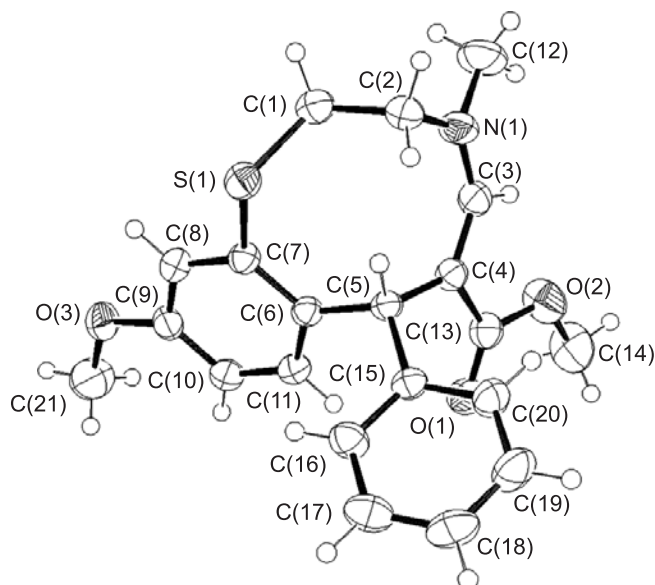


Мы полагаем, что после образования цвиттер-иона **C** следует нуклеофильная атака анионного центра на атом С-5, приводящая к расширению азапинового кольца на два атома углерода. По-видимому, из-за меньшего донорного эффекта атома серы, обусловленного различием в симметрии его р-орбиталей и р-орбиталей бензольного фрагмента, расщепления связи $N^+-C(5)$ и образования карбкатиона, как это имело место у оксазепинов, не происходит.

Строение соединений **23** и **24** подтверждено данными спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. В масс-спектрах всех соединений наблюдаются пики молекулярных ионов, соответствующие их брутто-формулам. В спектрах ЯМР 1H наблюдаются сигналы всех протонов с химическими сдвигами и КССВ, соответствующими их положению в молекулах. Так, спектры эфиров **23a–c** содержат два дублета в области 4.51–4.60 и 7.49–7.55 м. д. с константой $^3J = 13.0$ Гц, характерной для *транс*-енаминного фрагмента, а спектры эфиров **24a–c** – синглет терминального протона енамина при 4.60–4.68 м. д. В спектре ЯМР 1H продукта **25** при 7.44 м. д. наблюдается синглетный сигнал протона Н-5 тетрагидротиазонинового кольца. Структура соединения **25** подтверждена также данными РСА (рисунок).

По данным РСА тиазониновый цикл имеет конформацию "твист-ванна". Связь $N-C(5)$ короче, чем связь $N-C(3)$ (1.351 и 1.447 Å соответственно), что обусловлено сопряжением в енаминном фрагменте.

Таким образом, показана принципиальная возможность расширения 2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензотиазепинового фрагмента на два атома углерода в 2,3,4,7-тетрагидро-1,4-бензотиазониновый под действием активированных алкинов. Направление tandemной трансформации гетероазепинового кольца в бензокса- и бензотиазепинах обусловлено, по-видимому, различным значением энергии сопряжения гетероатома с ароматическим кольцом.



Строение молекулы соединения **25** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Varian Unity 400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 и 77.36 м. д. для CDCl_3 и 2.54 и 40.45 м. д. для DMCO-d_6 соответственно). Масс-спектры записаны на масс-спектрометрах Finnigan MAT 95XL и Hewlett-Packard MS-5988 с прямым вводом образца в источник ионов, ЭИ 70 эВ. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на приборе SMP 10. Для ТСХ использовали пластины Sorbfil UV-254 (проявление парами иода), для колоночной хроматографии – силикагель Merck (230–400 mesh). Синтез соединений **15–17** проводили с использованием микроволнового реактора (Biotage Initiator).

Синтез эфиров 3 и 4 (общая методика). К смеси 81.85 ммоль фенола **1** или тиофенола **2** и 14.71 г (106.44 ммоль) прокалённого карбоната калия в 150 мл сухого ацетона добавляют 10.80 г (90.03 ммоль) бромацетонитрила и кипятят в течение 18 ч. После окончания реакции растворитель упаривают, к остатку добавляют 200 мл воды. Выпавший осадок производного **3** отфильтровывают и хроматографируют на силикагеле (элюент хлороформ). Продукт **4** экстрагируют эфиром, после отгонки растворителя остаток фракционируют в вакууме.

(3,5-Диметилфенилокси)ацетонитрил (3). Выход 9.89 г (75%), бледно-жёлтый порошок, т. пл. 58–60 °С (EtOAc–гексан) (т. пл. 57–58 °С (EtOH) [17]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2355 (CN). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.27 (6H, с, 2CH_3); 5.10 (2H, с, CH_2); 6.69–6.71 (3H, м, H Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 161 [$\text{M}]^+$ (5), 121 (12), 91 (53), 77 (90), 65 (53), 39 (100).

(3-Метоксифенилсульфанил)ацетонитрил (4). Выход 12.67 г (86%), бесцветное масло, т. кип. 135–137 °С (1 мм рт. ст.) (т. кип. 164–168 °С (2.3 мм рт. ст.) [18]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2245 (CN). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.59 (2H, с, CH_2); 3.83 (3H, с, CH_3O); 6.90–6.92 (1H, м, H Ar); 7.10–7.12 (2H, м, H Ar); 7.29–7.31 (1H, м, H Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 179 [$\text{M}]^+$ (100), 164 (22), 152 (13), 146 (18), 139 (87), 124 (37), 96 (42), 95 (53), 77 (13). Найдено, %: C 60.19; H 5.09; N 7.85. $\text{C}_9\text{H}_9\text{NOS}$. Вычислено, %: C 60.31; H 5.06; N 7.81.

Синтез аминов 5 и 6 (общая методика). К суспензии 12.70 г (0.33 моль) алюмогидрида лития в 300 мл сухого эфира в токе аргона при 0–5 °С порциями добавляют 0.11 моль нитрила **3** или **4** и перемешивают в течение 18 ч при комнатной температуре. К реакционной смеси добавляют 12 мл воды и 12 мл 15% водного раствора NaOH, перемешивают в течение 1 ч, неорганическую фазу отделяют фильтрацией. Фильтрат концентрируют, остаток дистиллируют в вакууме. Получают соединения **5** и **6** в виде бесцветных масел.

2-(3,5-Диметилфенокси)этиламин (5). Выход 19.22 г (64%), т. кип. 95–96 °С (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3375 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.41 (2H, уш. с, NH_2); 2.31 (6H, с, 2CH_3); 3.06–3.08 (2H, м, CH_2); 3.91–3.93 (2H, м, CH_2); 6.57 (2H, с, H Ar); 6.62 (1H, с, H Ar). Найдено, %: C 72.72; H 9.13; N 8.45. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: C 72.69; H 9.15; N 8.48.

2-(3-Метоксифенилсульфанил)этиламин (6). Выход 15.89 г (78%), т. кип. 134–136 °С (1 мм рт. ст.). Данные ИК спектра согласуются с литературными [19]. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д.: 2.20 (2H, уш. с, NH_2); 2.70–2.72 (2H, м, CH_2); 2.92–2.94 (2H, м, CH_2); 3.74 (3H, с, CH_3O); 6.72–6.74 (1H, м, H Ar); 6.86–6.88 (2H, м, H Ar); 7.20–7.22 (1H, м, H Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 183 [$\text{M}]^+$ (32), 154 (100), 140 (13), 138 (8), 121 (24), 109 (5), 95 (53), 77 (12). Найдено, %: C 58.90; H 7.10; N 7.72. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NOS}$. Вычислено, %: C 58.98; H 7.15; N 7.64.

Синтез амидов 7–9 (общая методика). К смеси 2.76 г (16.76 ммоль) амина **5** и 3.00 г (21.79 ммоль) прокалённого карбоната калия в 50 мл абсолютного ацетонитрила при 20 °С добавляют 18.44 ммоль хлорангидрида бензойной, *n*-нитробензойной или уксусной кислоты. Через 2 ч растворитель упаривают в вакууме, к остатку добавляют 50 мл воды, подщелачивают до pH 9 и экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл). Остаток после отгонки растворителя хроматографируют на силикагеле. Полученные амиды **7–9** перекристаллизовывают из смеси EtOAc–гексан.

N-[2-(3,5-Диметилфенокси)этил]бензамид (7). Выход 3.88 г (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 66–68 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3333 (N–H), 1633 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.30 (6H, с, 2CH_3); 3.87–3.89 (2H, м, CH_2); 4.14–4.16 (2H, м, CH_2); 6.62–6.64 (4H, м, H Ar, H Ph); 7.49–7.51 (3H, м, H Ar, H Ph); 7.77–7.80 (2H, м, H Ph, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 269 [$\text{M}]^+$ (1), 148 (78), 133 (5), 91 (13), 77 (100), 65 (5), 51 (33). Найдено, %: C 75.83; H 7.14; N 5.18. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 75.81; H 7.11; N 5.20.

N-[2-(3,5-Диметилфенокси)этил]-4-нитробензамид (8). Выход 4.05 г (78%), серый порошок, т. пл. 127–129 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3307 (N–H), 1635 (C=O), 1530 (NO_2), 1340 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.11 (6H, с, 2CH_3); 3.63–3.66 (2H, м, CH_2); 4.07–4.09 (2H, м, CH_2); 6.56 (3H, с, H Ar); 8.08 (2H, д, *J* = 8.8, H-2',6' Ar); 8.31 (2H, д, *J* = 8.8, H-3',5' Ar); 9.01–9.03 (1H, м, NH). Найдено, %: C 64.98; H 5.79; N 8.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 64.95; H 5.77; N 8.91.

N-[2-(3,5-Диметилфенокси)этил]ацетамид (9). Выход 3.22 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 65–67 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3249 (N–H), 1633 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.02 (3H, с, CH_3CO); 2.30 (6H, с, 2CH_3); 3.64–3.66 (2H, м, CH_2); 4.01–4.03 (2H, м, CH_2); 6.08 (1H, уш. с, NH); 6.54 (2H, с, H Ar); 6.64 (1H, с, H Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 207 [$\text{M}]^+$ (3), 148 (5), 133 (8), 122 (6), 105 (5), 91 (6), 86 (100), 77 (16), 43 (22). Найдено, %: C 69.56; H 8.29; N 6.75. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 69.54; H 8.27; N 6.76.

N-[2-(3-Метоксифенилсульфанил)этил]бензамид (10) синтезируют из 3.00 г (16.37 ммоль) амина **6** и 2.53 г (18.10 ммоль) бензоилхлорида в 50 мл абсолютного ацетонитрила в присутствии 2.94 г (21.28 ммоль) прокалённого карбоната калия аналогично приведённой выше методике. Выход 3.54 г (75%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3324 (N–H), 1655 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.19–3.21 (2H, м, CH_2); 3.70–3.72 (2H, м, CH_2); 3.79 (3H, с, CH_3O); 6.58 (1H, уш. с, NH); 6.74–6.76 (1H, м, H Ar); 6.98–7.00 (2H, м, H Ar); 7.21–7.23 (1H, м, H Ar); 7.41–7.43 (2H,

м, Н Ar); 7.49–7.51 (1H, м, Н Ar); 7.69–7.71 (2H, м, Н Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 287 $[M]^+$ (14), 166 (100), 148 (11), 135 (18), 121 (12), 105 (43), 77 (54). Найдено, %: С 66.95; Н 5.99; N 4.83. $C_{16}H_{17}NO_2S$. Вычислено, %: С 66.87; Н 5.96; N 4.87.

Синтез 2,3-дигидро-1,4-бензоксазепинов 11–13 (общая методика). К раствору 1.86 ммоль амида **7**, **8** или **9** в 15 мл абсолютного ацетонитрила при 20 °С в токе аргона прикапывают 0.7 мл (7.44 ммоль) $POCl_3$. Реакционную смесь кипятят до окончания реакции (ТСХ), охлаждают, выливают в 50 мл 25% раствора NH_4OH , экстрагируют этилацетатом (5 × 50 мл), сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток хроматографируют на силикагеле (элюент $EtOAc$ –гексан, градиент от 1:20 до 1:5). Азепин **13** выделяют в виде гидрохлорида.

6,8-Диметил-5-фенил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепин (11). Выход 229 мг (49%), желтоватые кристаллы, т. пл. 67–69 °С ($EtOAc$ –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=N). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.84 (3H, с, CH_3); 2.37 (3H, с, CH_3); 3.69–3.71 (2H, м, CH_2); 4.65–4.67 (2H, м, CH_2); 6.82 (1H, с) и 6.86 (1H, с, Н-7,9); 7.37–7.40 (3H, м, Н Ph), 7.56–7.58 (2H, м, Н Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 251 $[M]^+$ (45), 236 (5), 223 (100), 208 (8), 195 (79), 180 (39), 165 (45), 130 (35), 115 (20), 104 (37), 91 (38), 77 (63). Найдено, %: С 81.28; Н 6.83; N 5.55. $C_{17}H_{17}NO$. Вычислено, %: С 81.24; Н 6.82; N 5.57.

6,8-Диметил-5-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепин (12). Выход 275 мг (50%), желтоватые кристаллы, т. пл. 110–112 °С ($EtOAc$ –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1594 (C=N), 1523 (NO_2), 1352 (NO_2). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 1.76 (3H, с, CH_3); 2.32 (3H, с, CH_3); 3.69–3.71 (2H, м, CH_2); 4.42–4.44 (2H, м, CH_2); 6.85 (1H, с) и 6.95 (1H, с, Н-7,9); 7.70 (2H, д, $J = 8.8$, Н-2',6' Ar); 8.27 (2H, д, $J = 8.8$, Н-3',5' Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 $[M]^+$ (8), 268 (33), 240 (7), 179 (44), 165 (27), 152 (22), 115 (25), 103 (46), 91 (38), 77 (62), 63 (59), 51 (82), 39 (100). Найдено, %: С 68.95; Н 5.46; N 9.42. $C_{17}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: С 68.91; Н 5.44; N 9.45.

Гидрохлорид 5,6,8-триметил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепиния (13). Выход 55 мг (13%), бесцветные кристаллы, т. пл. 187–189 °С ($EtOH$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2661 (N–H $^+$), 1608 (C=N). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 2.33 (3H, с, CH_3); 2.43 (3H, с, CH_3); 2.85 (3H, с, CH_3); 3.70–3.72 (2H, м, CH_2); 4.54–4.56 (2H, м, CH_2); 6.95 (1H, с) и 7.11 (1H, с, Н-7,9); 15.06 (1H, уш. с, NH^+). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 189 $[M-HCl]^+$ (62), 174 (13), 161 (100), 146 (39), 133 (80), 115 (28), 91 (43), 77 (47), 68 (19), 42 (7). Найдено, %: С 63.96; Н 7.18; N 6.17. $C_{12}H_{15}NO \cdot HCl$. Вычислено, %: С 63.86; Н 7.14; N 6.21.

8-Метокси-5-фенил-2,3-дигидро-1,4-бензотиазепин (14). К раствору 18.38 г (63.97 ммоль) бензамида **10** в 500 мл абсолютного ацетонитрила в токе аргона при 20 °С прикапывают 39.23 г (255.85 ммоль) $POCl_3$. Реакционную смесь кипятят до окончания реакции (~3 ч, ТСХ), растворитель упаривают, к остатку прибавляют 500 мл воды и экстрагируют эфиром (3×200 мл). Эфирный слой отбрасывают, водный слой подщелачивают до pH 9, экстрагируют $EtOAc$ (3 × 200 мл) и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток хроматографируют на силикагеле (элюент $EtOAc$ –гексан, градиент от 1:20 до 1:5). Выход 1.96 г (11%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1589 (C=N). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.56–3.58 (2H, м, CH_2); 3.76–3.79 (2H, м, CH_2); 3.87 (3H, с, CH_3O); 6.89–6.90 (1H, м, Н Ar); 7.05–7.07 (1H, м, Н Ar); 7.19–7.20 (1H, м, Н Ar); 7.37–7.40 (3H, м, Н Ph); 7.58–7.60 (2H, м, Н Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 269 $[M]^+$ (32), 268 (39), 241 (100), 240 (41), 226 (16), 210 (12), 198 (7), 165 (9), 152 (12), 77 (11). Найдено, %: С 71.48; Н 5.55; N 4.83. $C_{16}H_{15}NOS$. Вычислено, %: С 71.34; Н 5.61; N 5.20.

Синтез иодидов 8-метил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепиния 15–17 (общая методика). Раствор 5.49 ммоль бензоксазепинов **11**, **12** или **13** и 3.90 г (27.45 ммоль) метилиодида в 15 мл абсолютного ацетона перемешивают в течение 1 ч при 130 °С в микроволновой печи. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Получают иодметилаты **15–17** в виде светло-жёлтых кристаллов.

Иодид 4,6,8-триметил-5-фенил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепиния (15). Выход 0.96 г (66%), т. пл. 244–246 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1604 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.63 (3H, с, CH_3); 2.40 (3H, с, CH_3); 3.91 (3H, с, CH_3); 4.21–4.23 (2H, м, CH_2); 4.86–4.88 (2H, м, CH_2); 7.03 (2H, с, H-7,9); 7.59–7.61 (2H, м, H Ph); 7.65–7.67 (2H, м, H Ph); 7.77–7.78 (1H, м, H Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 266 $[\text{M}-\text{I}]^+$ (1), 251 (4), 223 (10), 195 (7), 165 (9), 142 (12), 127 (12), 104 (22), 91 (34), 77 (78), 63 (42), 42 (37), 39 (100). Найдено, %: С 55.04; Н 5.15; N 3.55. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{INO}$. Вычислено, %: С 54.98; Н 5.13; N 3.56.

Иодид 4,6,8-триметил-5-(4-нитрофенил)-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепиния (16). Выход 1.16 г (68%), т. пл. 205–207 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1604 (C=N), 1524 (NO_2), 1348 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.63 (3H, с, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.85 (3H, с, CH_3); 4.23–4.25 (2H, м, CH_2); 4.91–4.93 (2H, м, CH_2); 7.08 (1H, с) и 7.11 (1H, с, H-7,9); 7.85–7.87 (2H, м, H-2',6' Ar); 8.43 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 311 $[\text{M}-\text{I}]^+$ (1), 296 (33), 268 (85), 179 (32), 142 (100), 127 (70), 103 (25). Найдено, %: С 49.35; Н 4.38; N 6.36. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 49.33; Н 4.37; N 6.39.

Иодид 4,5,6,8-тетраметил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазепиния (17). Выход 1.39 г (73%), т. пл. 217–220 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1607 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.34 (3H, с, CH_3); 2.40 (3H, с, CH_3); 2.81 (3H, с, CH_3); 3.86 (3H, с, CH_3); 4.07–4.09 (2H, м, CH_2), 4.43–4.44 (1H, м) и 4.90–4.91 (1H, м, CH_2); 6.92 (1H, с) и 7.13 (1H, с, H-7,9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 204 $[\text{M}-\text{I}]^+$ (13), 203 (100), 188 (79), 159 (29), 145 (26), 115 (13), 91 (12), 77 (7), 42 (10). Найдено, %: С 47.14; Н 5.49; N 4.24. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{INO}$. Вычислено, %: С 47.15; Н 5.48; N 4.23.

Иодид 4-метил-8-метокси-5-фенил-2,3-дигидро-1,4-бензотиазепиния (18). Раствор 1.70 г (6.31 ммоль) бензотиазепина **14**, 4.48 г (31.55 ммоль) метилиодида в 15 мл абсолютного ацетона перемешивают в течение 1 ч при 130 °С в микроволновой печи. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Выход 2.16 г (83%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 220–222 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1591 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.78 (3H, с, OCH_3); 3.91 (3H, с, NCH_3); 3.96–3.98 (2H, м, CH_2); 4.14–4.16 (2H, м, CH_2); 7.01–7.02 (1H, м, H Ar); 7.13–7.14 (1H, м, H Ar); 7.41–7.43 (1H, м, H Ar); 7.54–7.57 (2H, м, H Ph); 7.67–7.69 (2H, м, H Ph); 7.79–7.80 (1H, м, H Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 284 $[\text{M}-\text{I}]^+$ (17), 257 (100). Найдено, %: С 49.69; Н 4.44; N 3.37. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{INOS}$. Вычислено, %: С 49.64; Н 4.41; N 3.41.

Синтез 2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепинов 19–22 (общая методика). При 0–5 °С к раствору 1.02 ммоль соответствующего иодметилата **15**, **16**, **17** или **18** в смеси 8 мл метанола и 10 мл 60% этанола порциями добавляют 0.71 ммоль боргидрида натрия и перемешивают в течение 2 ч при 0–10 °С. После окончания реакции (ТСХ) растворитель упаривают в вакууме, добавляют 10 мл воды и экстрагируют EtOAc (3 \times 15 мл). После отгонки растворителя остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент хлороформ). Получают азепины **19–22** в виде бесцветных масел.

4,6,8-Триметил-5-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепин (19). Выход 215 мг (79%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.24 (3H, с, CH_3); 2.32 (3H, с, CH_3); 2.59 (3H, с, CH_3); 2.66–2.67 (1H, м) и 3.29–3.31 (1H, м, CH_2); 3.90–3.91 (1H, м) и 4.06–4.08 (1H, м, CH_2); 5.33 (1H, с, 5-CH); 6.79 (2H, с, H-7,9); 7.47–7.49 (1H, м, H Ph); 7.27–7.30 (4H, м, H Ph). Найдено, %: С 80.90; Н 7.97; N 5.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено, %: С 80.86; Н 7.92; N 5.24.

4,6,8-Триметил-5-(4-нитрофенил)-2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепин (20). Выход 210 мг (66%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1518 (NO_2), 1347 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.22 (3H, с, CH_3); 2.28 (3H, с, CH_3); 2.51 (3H, с, CH_3); 2.64–2.66 (1H, м) и 3.04–3.05 (1H, м, CH_2); 3.80–3.82 (1H, м) и 3.93–3.95 (1H, м, CH_2); 5.31 (1H, с, 5-CH); 6.70 (1H, с) и 6.80 (1H, с, H-7,9); 7.40 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 8.12 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312 $[\text{M}]^+$ (13), 297 (1), 254 (2), 208 (4), 190 (100), 178 (4), 165 (6), 147 (8), 119 (4). Найдено, %: С 69.25; Н 6.49; N 8.94. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.21; Н 6.45; N 8.97.

4,5,6,8-Тетраметил-2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензоксазепин (21). Выход 159 мг (76%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.50 (3H, д, $J = 7.1$, 5- CH_3); 2.25 (3H, с, CH_3); 2.31 (3H, с, CH_3); 2.43 (3H, с, CH_3); 2.70–2.72 (1H, м) и 3.68–3.67 (1H, м, CH_2); 4.05–4.08 (2H, м, CH_2); 4.22 (1H, к, $J = 7.1$, 5- CH); 6.69 (1H, с) и 6.72 (1H, с, H-7,9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 205 $[\text{M}]^+$ (13), 190 (100); 174 (4), 160 (5), 147 (35), 119 (28), 91 (24), 77 (27), 42 (18). Найдено, %: С 76.09; Н 9.35; N 6.81. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$. Вычислено, %: С 76.06; Н 9.33; N 6.82.

4-Метил-8-метокси-2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бензотиазепин (22). Выход 267 мг (92%). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.21 (3H, с, NCH_3); 2.68–2.70 (1H, м) и 2.87–2.89 (1H, м, CH_2); 3.18–3.19 (2H, м, CH_2); 3.74 (3H, с, OCH_3); 5.49 (1H, с, 5- CH); 6.74–6.76 (2H, м, H Ar); 7.12–7.13 (1H, м, H Ar); 7.21–7.24 (3H, м, H Ph); 7.30–7.33 (2H, м, H Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 285 $[\text{M}]^+$ (11), 257 (100), 241 (52), 227 (28), 208 (26), 184 (13), 165 (67), 152 (27), 150 (21), 121 (9), 77 (9). Найдено, %: С 71.60; Н 6.78; N 4.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NOS}$. Вычислено, %: С 71.54; Н 6.71; N 4.91.

Взаимодействие 1,4-бензоксазепинов с метилпропиолатом и диметилацетилендикарбоксилатом. Раствор 0.64 ммоль бензоксазепина **19–21** и 0.74 ммоль метилпропиолата или АДКЭ в 10 мл метанола выдерживают при 20 °С в атмосфере аргона. После окончания реакции (ТСХ) метанол упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на силикагеле (элюент EtOAc –гексан, градиент от 1:10 до 1:2). Выделяют производные **23** и **24**.

Метил-(2E)-3-[[2-[3,5-диметил-2-(1-метоксиэтил)фенокси]этил]метиламино]акрилат (23a). Время реакции 4 ч. Выход 172 мг (84%), бесцветный порошок, т. пл. 87–88 °С (EtOAc –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1691 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, д, $J = 6.6$, CHCH_3); 2.29 (3H, с, 3- CH_3); 2.41 (3H, с, 5- CH_3); 2.95 (3H, уш. с, NCH_3); 3.17 (3H, с, CHOCCH_3); 3.58–3.61 (2H, м, CH_2N); 3.68 (3H, с, CO_2CH_3); 4.04–4.06 (2H, м, CH_2O); 4.60 (1H, д, $J = 13.0$, $\text{CH}=\text{}$); 5.00 (1H, к, $J = 6.6$, CHCH_3); 6.50 (1H, с, H-4); 6.52 (1H, с, H-6); 7.55 (1H, д, $J = 13.0$, $\text{CH}=\text{}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 321 $[\text{M}]^+$ (13), 306 (9), 290 (30), 274 (81), 191 (46), 178 (42), 142 (71), 128 (100), 119 (15), 91 (15), 82 (58), 42 (34). Найдено, %: С 67.27; Н 8.49; N 4.36. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 67.26; Н 8.47; N 4.36.

Метил-(2E)-3-[[2-[3,5-диметил-2-[метокси(фенил)метил]фенокси]этил]метиламино]акрилат (23b). Время реакции 25 ч. Выход 64 мг (26%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1695 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.13 (3H, с, 3- CH_3); 2.32 (3H, с, 5- CH_3); 2.84 (3H, уш. с, NCH_3); 3.36 (3H, с, CHOCCH_3); 3.50–3.52 (2H, м, CH_2N); 3.63 (3H, с, CO_2CH_3); 4.07–4.09 (2H, м, CH_2O); 4.53 (1H, д, $J = 13.0$, $\text{CH}=\text{}$); 6.07 (1H, с, CHOCCH_3); 6.58 (1H, с, H-4); 6.63 (1H, с, H-6); 7.19–7.21 (1H, м, H Ph); 7.24–7.28 (4H, м, H Ph); 7.49 (1H, д, $J = 13.0$, $\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 19.9; 21.3; 38.4; 50.3; 54.9; 56.7; 66.7; 77.2; 85.6; 110.7; 125.0; 125.9; 126.0 (2C); 126.3; 127.9 (2C); 138.4; 139.8; 142.5; 152.2; 157.4; 169.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 383 $[\text{M}]^+$ (15), 352 (5), 336 (87), 237 (10), 209 (36), 178 (15), 165 (22), 149 (29); 128 (82), 102 (47), 82 (65), 42 (100). Найдено, %: С 72.05; Н 7.64; N 3.64. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 72.04; Н 7.62; N 3.65.

Метил-(2E)-3-[[2-[3,5-диметил-2-[метокси(4-нитрофенил)метил]фенокси]этил]метиламино]акрилат (23c). Время реакции 96 ч. Выход 107 мг (39%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1689 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.05 (3H, с, 3- CH_3); 2.32 (3H, с, 5- CH_3); 2.86 (3H, уш. с, NCH_3); 3.35 (3H, с, CHOCCH_3); 3.54–3.56 (2H, м, CH_2N); 3.58 (3H, с, CO_2CH_3); 4.10–4.12 (2H, м, CH_2O); 4.51 (1H, д, $J = 13.0$, $\text{CH}=\text{}$); 6.11 (1H, с, CHOCCH_3); 6.61 (1H, с, H-4); 6.62 (1H, с, H-6); 7.43 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 7.49 (1H, д, $J = 13.0$, $\text{CH}=\text{}$); 8.11 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 428 $[\text{M}]^+$ (2), 396 (5), 381 (35), 282 (10), 238 (10), 142 (14), 128 (100), 110 (9), 82 (33), 59 (21), 42 (59). Найдено, %: С 64.52; Н 6.63; N 6.52. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 64.47; Н 6.59; N 6.54.

Диметил-2-[[2-[3,5-диметил-2-(1-метоксиэтил)фенокси]этил]метиламино]бут-2-ендионат (24a). Время реакции 10 мин. Выход 199 мг (82%), бесцветное масло.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1735 (C=O), 1685 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, д, $J = 6.6$, CHCH_3); 2.29 (3H, с, 3- CH_3); 2.41 (3H, с, 5- CH_3); 3.02 (3H, уш. с, NCH_3); 3.17 (3H, с, CHOCH_3); 3.56–3.58 (2H, м, CH_2N); 3.66 (3H, с, CO_2CH_3); 3.95 (3H, с, CO_2CH_3); 4.09–4.11 (2H, м, CH_2O); 4.68 (1H, с, CH=); 5.01 (1H, к, $J = 6.6$, CHCH_3); 6.52 (1H, с, H-4); 6.63 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 19.6; 20.4; 21.0; 38.9; 50.5; 52.4; 52.6; 55.9; 66.6; 73.2; 85.7; 110.8; 125.7; 126.0; 137.5; 138.0; 154.6; 156.5; 165.7; 167.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 379 [$\text{M}]^+$ (2), 348 (13), 332 (7), 320 (7), 288 (10), 200 (30), 191 (42), 186 (100), 178 (35), 149 (17), 140 (37), 119 (11), 82 (60). Найдено, %: C 63.33; H 7.72; N 3.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 63.31; H 7.70; N 3.69.

Диметил-2-[(2-{3,5-диметил-2-(метокси(фенил)метил)феноксид}этил)метил)амино]бут-2-ендиоат (24b). Время реакции 12 ч. Выход 161 мг (57%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1734 (C=O), 1684 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.14 (3H, с, 3- CH_3); 2.32 (3H, с, 5- CH_3); 2.86 (3H, уш. с, NCH_3); 3.37 (3H, с, CHOCH_3); 3.44–3.46 (2H, м, CH_2N); 3.64 (3H, с, CO_2CH_3); 3.88 (3H, с, CO_2CH_3); 4.10–4.13 (2H, м, CH_2O); 4.60 (1H, с, CH=); 6.08 (1H, с, CHOCH_3); 6.59 (1H, с, H-4); 6.64 (1H, с, H-6); 7.20–7.21 (1H, м, H Ph); 7.25–7.28 (4H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 20.0; 21.3; 39.0; 50.8; 52.3; 52.9; 56.6; 66.6; 76.8; 85.3; 110.3; 124.2; 125.6; 125.8 (2C); 126.3; 127.8 (2C); 135.8; 139.5; 142.3; 152.5; 157.1; 167.8; 169.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 441 [$\text{M}]^+$ (10), 394 (31), 237 (20), 209 (29), 186 (100), 140 (32), 121 (13), 105 (19), 82 (87). Найдено, %: C 68.03; H 7.11; N 3.15. $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_6$. Вычислено, %: C 68.01; H 7.08; N 3.17.

Диметил-2-[(3,5-диметил-2-{2-[метокси(4-нитрофенил)метил]феноксид}этил)метил)амино]бут-2-ендиоат (24c). Время реакции 80 ч. Выход 159 мг (51%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1732 (C=O), 1689 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.06 (3H, с, 3- CH_3); 2.33 (3H, с, 5- CH_3); 2.90 (3H, уш. с, NCH_3); 3.36 (3H, с, CHOCH_3); 3.50–3.52 (2H, м, CH_2N); 3.62 (3H, с, CO_2CH_3); 3.89 (3H, с, CO_2CH_3); 4.10–4.12 (2H, м, CH_2O); 4.60 (1H, с, CH=); 6.15 (1H, с, CHOCH_3); 6.62 (1H, с, H-4); 6.64 (1H, с, H-6); 7.44 (2H, д, $J = 8.8$, H-2',6' Ar); 8.12 (2H, д, $J = 8.8$, H-3',5' Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 486 [$\text{M}]^+$ (1), 439 (9), 282 (15), 238 (12), 200 (7), 186 (100), 140 (17), 126 (6), 82 (39). Найдено, %: C 61.75; H 6.24; N 5.74. $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 61.72; H 6.22; N 5.76.

Метил-4-метил-10-метокси-7-фенил-2,3,4,7-тетрагидро-1,4-бензотиазониин-6-карбоксилат (25). Смесь 50.0 мг (0.18 ммоль) тиазепина **22** и 17.7 мг (0.21 ммоль) метилпропиолата выдерживают 24 ч при 20 °C, после чего добавляют еще 8.85 мг (0.12 ммоль) метилпропиолата в 10 мл метанола. Смесь оставляют ещё на 2 сут, осадок бензотиазониина **25** отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси гексан–EtOAc. Выход 15 мг (22 %), бесцветные кристаллы, т. пл. 163–165 °C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1653 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.70 (1H, м, 2- CH_2); 2.95 (3H, с, NCH_3); 3.27–3.40 (2H, м, 3- CH_2); 3.44 (3H, с, 10- OCH_3); 3.72–3.73 (1H, м, 2- CH_2); 3.76 (3H, с, CO_2CH_3); 6.33 (1H, с, 7-CH); 6.89–6.91 (2H, м, H Ph); 7.00 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 2.8$, H-9); 7.07–7.09 (1H, м, H Ph); 7.13–7.16 (3H, м, H-11, H Ph); 7.44 (1H, с, H-5); 7.91 (1H, д, $J = 8.8$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 34.9; 42.9; 45.5; 50.3; 55.1; 103.5; 115.8; 119.3; 124.8; 126.5 (2C); 127.6 (2C); 131.6; 135.9; 138.8; 144.5; 151.5; 157.4; 167.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369 [$\text{M}]^+$ (32), 310 (46), 282 (45), 227 (46), 165 (43), 152 (20), 102 (44), 91 (31), 58 (18), 42 (100). Найдено, %: C 68.33; H 6.30; N 3.76. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 68.27; H 6.27; N 3.79.

Рентгеноструктурное исследование соединения 25 ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$, M 369.46). Кристаллы триклинные, при 296 K: a 8.6184(4), b 8.9276(5), c 13.4034(7) Å, α 99.9760(10), β 96.8990(10), γ 107.4030(10)°, V 952.84(9) Å³, пространственная группа $P1$, Z 2, $d_{\text{расч}}$ 1.288 г/см³, μ 0.190 мм⁻¹, $F(000)$ 392. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 11187 отражений (5806 независимых, R_{int} 0.0151) измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker APEX-II CCD (λ MoK α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование).

Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Окончательные значения факторов расходимости R_1 0.0431 для 4789 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.1302 для всех независимых отражений. Все расчёты проведены с использованием комплекса программ *SHELXTL* [6]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединения **25** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 914506).

Авторы выражают благодарность ЦКП ФХИ (РУДН) за регистрацию спектров и выполнение элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. A. Fadda, E. M. Afsah, S. Bondock, M. M. Hammouda, *Tetrahedron*, **68**, 2081 (2012).
2. B. Lal, D. N. Bhedi, R. M. Gidwani, C. Sankar, *Tetrahedron*, **50**, 9167 (1994).
3. E. J. Browne, *Aust. J. Chem.*, **38**, 765 (1985).
4. P. Cotellet, B. Hasiak, D. Barbry, D. Couturier, *Synthetic Commun.*, **17**, 935 (1987).
5. S. E. Gibson (née Thomas), R. J. Middleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1743 (1995).
6. S. E. Gibson (née Thomas), N. Guillo, R. J. Middleton, A. Thuilliez, M. J. Tozer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 447 (1997).
7. R. C. Larock, C. Tu, P. Pace, *J. Org. Chem.*, **63**, 6859 (1998).
8. F. Gatta, D. Misi, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 537 (1989).
9. C. A. Demerson, L. G. Humber, *Can. J. Chem.*, **57**, 3296 (1979).
10. A. K. Bose, W. A. Hoffman, M. S. Manhas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2343 (1976).
11. J. B. Bremner, N. Thirasasana, *Aust. J. Chem.*, **35**, 2307 (1982).
12. J. B. Bremner, E. J. Browne, L. M. Engelhardt, C. S. Greenwood, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **41**, 1815 (1988).
13. L. G. Voskressensky, S. V. Akbulatov, T. N. Borisova, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **62**, 12392 (2006).
14. Л. Г. Воскресенский, С. В. Акбулатов, Т. Н. Борисова, А. В. Клейменова, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2244 (2007).
15. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, М. И. Бабаханова, С. В. Акбулатов, А. С. Царькова, А. А. Титов, В. Н. Хрусталева, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1207 (2012).
16. J. B. Bremer, E. J. Browne, I. W. K. Gunawardana, *Aust. J. Chem.*, **37**, 129 (1984).
17. R. R. Burtner, US Pat. Appl. 2811526.
18. I. Červená, M. Hrubantová, M. Bartošová, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 1188 (1981).
19. A. Carocci, A. Catalano, A. Lovece, G. Lentini, A. Duranti, V. Lucini, M. Pannacci, F. Scaglione, C. Franchini, *Bioorg. Med. Chem.*, **18**, 6496 (2010).

¹ Российский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru

Поступило 23.05.2012