

## Превращения 1-[2-(адамантан-1-ил)-2-гидроксиэтил]-1,2,3,6-тетрагидропиридинов под действием трифторметансульфокислоты

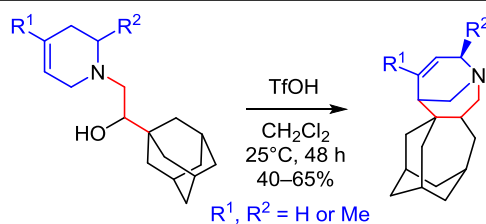
Вера А. Шадрикова<sup>1\*</sup>, Евгений В. Головин<sup>1</sup>,  
Виктор Б. Рыбаков<sup>2</sup>, Юрий Н. Климочкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: shadrikova.va@samgtu.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия

Поступило 30.04.2020

Принято после доработки 15.06.2020



Восстановлением бромидов 1-[(адамантан-1-ил)-2-оксоэтил]пиридиния получены 1-[2-(адамантан-1-ил)-2-гидроксиэтил]-1,2,3,6-тетрагидропиридины, которые под действием трифторметансульфокислоты претерпевают сопровождающуюся перегруппировкой Вагнера–Меервейна карбокатионную внутримолекулярную циклизацию с образованием замещенных 1-азабицикло[3.3.1]нон-3-енов, аннелированных с гомоадамантановым каркасом. Строение полученных соединений подтверждено спектральными методами и РСА.

**Ключевые слова:** 1-азабицикло[3.3.1]нон-3-ен, гомоадамантан, производные адамантана, 1,2,3,6-тетрагидропиридин, трифторметансульфокислота, карбокатион, перегруппировка Вагнера–Меервейна.

Насыщенные гетероциклические системы приобретают все большую популярность в дизайне новых лекарственных средств ввиду их структурного разнообразия, конформационной подвижности, липофильности, сродства к сайтам связывания биомишеней, наличия асимметрических центров и др.<sup>1</sup> Остов азабицикло[3.3.1]нонана входит в состав большого числа природных алкалоидов и лекарственных средств с широким спектром действия: спазмолитической, анальгетической, антинейродегенеративной, антиоксидантной, антибактериальной, противовирусной активностью.<sup>2</sup> Еще одним популярным строительным блоком в дизайне лекарственных средств является каркас адамантана, аминокпроизводные которого зарекомендовали себя как эффективные антивирусные, антигипергликемические, нейротропные средства.<sup>3</sup>

В настоящее время информации по синтезу производных 1-азабицикло[3.3.1]нонана значительно меньше по сравнению с массивом данных по методам синтеза и свойствам родственных структур с атомом азота в мостиковых положениях.<sup>4</sup> Описанные примеры построения

1-азабицикло[3.3.1]нонановой структуры, как правило, состоят из нескольких стадий, обычно включающих межмолекулярные циклизации, инициируемые радикальными, нуклеофильными агентами или кислотами Льюиса.<sup>5</sup> Сведений о синтетических подходах к бициклическим структурам, включающих электрофильные стадии катионных циклизаций, довольно мало,<sup>5g</sup> несмотря на то, что катионные полициклизации ди- и полиеновых субстратов представляют собой достаточно распространенный метод построения сложных циклических систем в органическом синтезе, в том числе в суперкислых средах,<sup>6</sup> и являются доминирующим направлением в биосинтезе изопреноидов и стеранов.<sup>7</sup> Кроме того, существует ряд доказанных путей синтеза природных алкалоидов, протекающих через стадию внутримолекулярных карбокатионных циклизаций.<sup>8</sup>

В своей работе мы предположили, что возможным подходом к получению азабициклических структур с предмостиковым атомом азота может быть катализируемая трифторметансульфокислотой (TfOH) внутримолекулярная циклизация 1-[2-(адамантан-1-ил)-

2-гидроксиэтил]-1,2,3,6-тетрагидропиридинов. Как известно, из 1,2,3,6-тетрагидропиридинов под действием TfOH формируется дикатионный интермедиат, вступающий в реакции электрофильного ароматического замещения в роли алкилирующего агента.<sup>9</sup> Наличие в структуре тетрагидропиридинов двух реакционных центров, способных принимать участие в электрофильных реакциях в кислых средах, а также фармакофорного адамантанового заместителя делает такие объекты исследования перспективными с точки зрения синтеза новых соединений, близких по структуре с природными алкалоидами и потенциально обладающих биологической активностью.

1-[2-(Адамантан-1-ил)-2-гидроксиэтил-1]-1,2,3,6-тетрагидропиридины **2a–h** получали по известной методике<sup>10</sup> действием NaBH<sub>4</sub> в метаноле на бромиды 1-[(адамантан-1-ил)-2-оксоэтил]пиридиния **1a–h**, которые, в свою очередь, были получены алкилированием пиридина и его гомологов 2-бром-1-(адамантан-1-ил)-этаном<sup>11</sup> (схема 1, табл. 1).

В ИК спектрах соединений **2a–h** присутствуют характеристические полосы, соответствующие валентным колебаниям связей C–H Ad-1 в области 2900 и 2840 см<sup>-1</sup>; при 3226 см<sup>-1</sup> проявляются широкая полоса поглощения группы OH. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a–h** сигналы протонов адамантанового полицикла находятся в области 1.46–1.96 м. д., 2-гидроксиэтильный фрагмент проявляется в области 2.38–2.80 м. д.; сигнал группы OH представляет собой уширенный синглет при 3.58–4.36 м. д. Сигналы протонов кратной связи находятся в области 5.29–5.78 м. д. Сигнал единственного метинового протона в диапазоне 5.38–5.50 м. д. в спектрах соединений **2f,h** и отсутствие сигналов олефиновых протонов в спектре тетрагидропиридина **2e** подтверждают образование только одного продукта с максимально замещенной кратной связью. Восстановление 2-метилпиридиниевой соли **1c** привело к образованию только 2-метилтетрагидропиридина **2c**, строение которого было доказано с помощью комплекса данных одномерной, двумерной и корреляционной спектроскопии ЯМР.

Группа 3-CH<sub>3</sub> в тетрагидропиридине **2g** занимает псевдоэкваториальное положение. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H олефина проявляется дублетный сигнал трех метильных протонов в области 0.90–0.95 м. д., характерный для 3<sub>ф.е</sub>-метилзамещенных 1,2,3,6-тетрагидропиридинов.<sup>12</sup> В случае тетрагидропиридинов **2c,d,h** α-метильная группа находится в псевдоаксиальном положении: такая ориентация заместителей энергетически более выгодна из-за меньшего отталкивания метильной группы и объемного заместителя при атоме азота.<sup>13</sup>

Далее мы исследовали реакционную способность 1-[2-(адамантан-1-ил)-2-гидроксиэтил-1]-1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–h** под действием избытка TfOH в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре. В результате из тетрагидропиридинов **2a–d** были получены пентациклические продукты внутримолекулярной циклизации – аннелированные с гомоадамантановым фрагментом 1-азабицикло[3.3.1]нон-3-ены **3a–d**, выделенные при помощи колоночной хроматографии (элюент CCl<sub>4</sub>–MeOH, 1:1) с умеренными выходами (схема 2, табл. 2).

### Схема 1

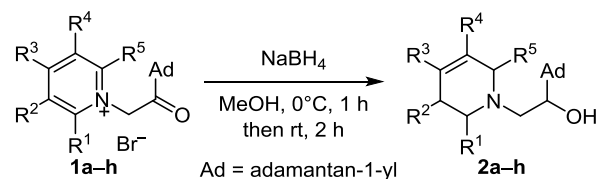


Таблица 1. Выходы 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–h**

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Выход*, %
<b>2a</b>	H	H	H	H	H	93
<b>2b</b>	H	H	Me	H	H	75
<b>2c</b>	Me	H	H	H	H	69
<b>2d</b>	Me	H	Me	H	H	85
<b>2e</b>	H	H	Me	Me	H	72
<b>2f</b>	H	H	H	Me	H	78
<b>2g</b>	H	Me	H	Me	H	78
<b>2h</b>	H	H	H	Me	Me	65

\* Приведены препаративные выходы соединений **2a–h**.

### Схема 2

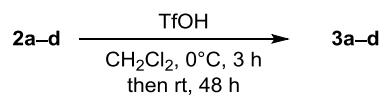
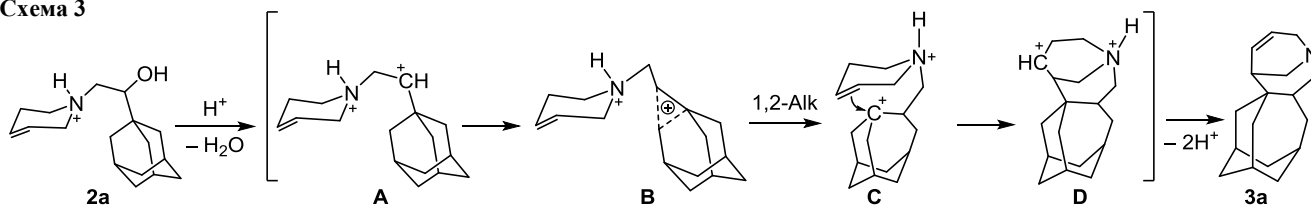


Таблица 2. Продукты внутримолекулярной циклизации 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–d**

Исходный тетрагидропиридин	Продукт	Выход*, %
		42
		65
		46
		40

\* Приведены препаративные выходы соединений **3a–d**.

Схема 3



На примере тетрагидропиридина **2a** рассмотрим предполагаемый маршрут реакции (схема 3). Первоначальное протонирование гидроксильной группы тетрагидропиридина с последующей дегидратацией приводит к формированию интермедиата **A**, аналогичного по строению адамантан-1-илкарбинильному катиону **B**. Данный карбокатион быстро претерпевает скелетную перегруппировку с формированием 3-гомоадамантильного катиона (интермедиат **C**), который атакует кратную связь тетрагидропиридинового фрагмента. Последующее депротонирование дикатиона **D** приводит к пентациклическому продукту **3a**. Альтернативное направление депротонирования, приводящее к образованию напряженного предмостикового алкена, запрещено правилом Бредта.<sup>14</sup>

Скелетная перегруппировка адамантан-1-илкарбинильного карбокатиона в 3-гомоадамантильный достаточно известна и описана для адамантилметанола и его сложных эфиров: тозилатов, ацетатов, нозилатов и пр.<sup>15</sup> Движущей силой перегруппировки в данном случае является дестабилизация катионного центра в интермедиате **A** протонированным атомом азота и  $\sigma$ -участие адамантанового остова.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H 1-азабицикло[3.3.1]нон-3-ена **3a** присутствуют два сигнала метиновых протонов (5.76 м. д. (4-CH) и 5.86–5.93 м. д. (5-CH)), подтверждающие наличие незамещенной кратной связи (рис. 1). Перегруппировка адамантанового скелета в гомоадамантовый подтверждается наличием в спектре ЯМР <sup>13</sup>C одиннадцати сигналов ядер углерода в области 27.9–46.5 м. д., соответствующих структуре 3,4-дизамещенного гомоадамантанового фрагмента. Расположение двойной связи определяли на основании данных спектра <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC: для протона при атоме С-4 наблюдаются корреляции с атомами углерода С-3 и С-6 (53.8 и 40.7 м. д. соответственно); для протона при атоме С-5 – с узловым атомом углерода С-6 (40.7 м. д.) и мостиковыми атомами углерода С-3 и С-14 (53.8 и 44.9 м. д. соответственно, рис. 1а). Для протона при узловом атоме углерода С-6 (2.16 м. д.) наблюдаются кросс-пики 6-CH/С-6а, 6-CH/С-13а, 6-CH/С-7 и 6-CH/С-14, что является аргументом в пользу протекания электро-

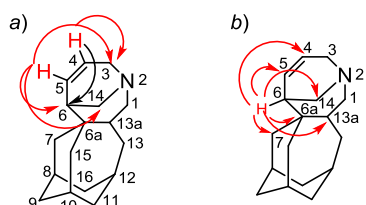


Рисунок 1. Дальние взаимодействия некоторых атомов водорода и углерода в спектре <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC соединения **3a**.

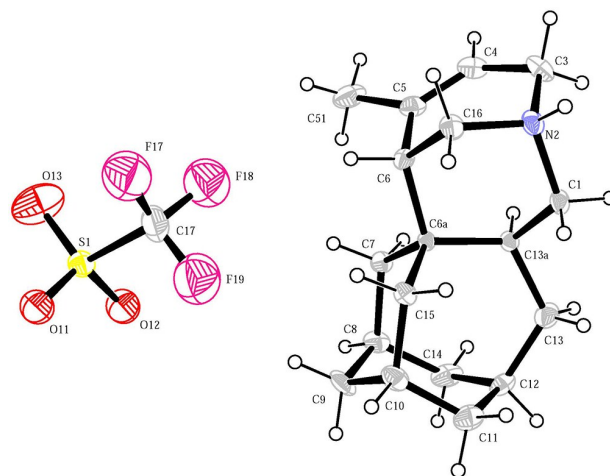


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **3b** в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

фильной атаки по атому С-5 исходного тетрагидропиридина (рис. 1b). Аналогичным образом были подтверждены структуры продуктов **3b–d**.

Для однозначного подтверждения предложенного маршрута циклизации и установления структуры пентациклических продуктов нами были выращены монокристаллы трифлата **3b** из смеси CHCl<sub>3</sub>–*i*-PrOH, 1:1 и проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 2).

Для продукта внутримолекулярной циклизации **3c** (табл. 2) нами дополнительно установлена ориентация группы 3-CH<sub>3</sub> на основании данных спектра NOESY. Протоны группы 3-CH<sub>3</sub> (1.53 м. д.) взаимодействуют через пространство с протонами группы 14-CH<sub>2</sub> (2 кросс-пика), в то время как метиновый протон 3-CH оказывается сближен с группами 4-CH и 1-CH<sub>2</sub> (3 кросс-пика). Такое расположение свидетельствует об *экзо*-ориентации группы 3-CH<sub>3</sub> (рис. 3).

В соединении **3d** (табл. 2) группа 3-CH<sub>3</sub> также находится в *экзо*-конфигурации, что было установлено на основании совокупности спектральных данных.

При действии избытка TfOH на 5-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридины **2e–h** во всех случаях мы наблюда-

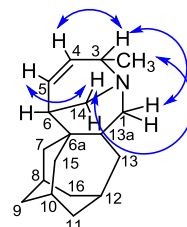
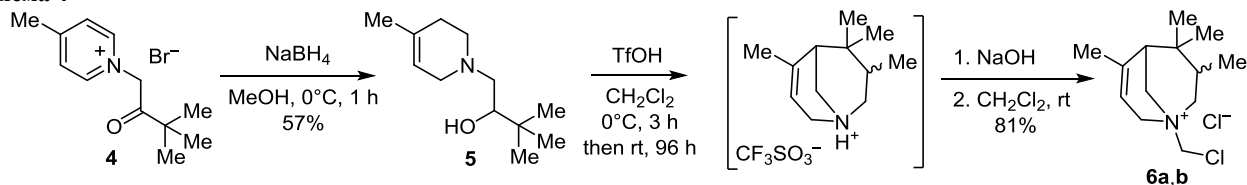


Рисунок 3. Пространственные взаимодействия некоторых атомов водорода в спектре NOESY соединения **3c**.

Схема 4



дали образование трудноразделимой многокомпонентной смеси, содержащей лишь следовые количества ожидаемых пентациклических продуктов. По всей видимости, низкая селективность реакции обусловлена стерическими факторами и протеканием конкурентных катионных превращений, например аза-семипинакольной перегруппировки, приводящей к нестабильным продуктам енаминовой природы.<sup>16</sup>

Далее мы оценили возможность введения во внутримолекулярную циклизацию субстрата, содержащего в своей структуре 2-гидрокси-3,3-диметилбутильный фрагмент, из которого в кислой среде может генерироваться карбокатион неопентильного типа. Для этого нами осуществлен синтез 1-(2-гидрокси-3,3-диметилбутил)-4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (**5**) восстановлением бромида 1-(3,3-диметил-2-оксобутил)пиридиния (**4**) под действием  $\text{NaBH}_4$  в метаноле (схема 4). Строение соединения **5** подтверждено на основе совокупности данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и DEPT.

В результате взаимодействия тетрагидропиридина **5** с избытком TfOH была получена смесь изомеров 4,6,6,7-тетраметил-1-азабicyclo[3.3.1]нон-3-ена **6a,b** в соотношении 3:2 по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ГХ-МС (схема 4). Соединения **6a,b** были выделены в форме *N*-(хлорметил)хлоридов вследствие реакции хлорметилирования, произошедшей после подщелачивания реакционной смеси свободным основанием 1-азабicyclo[3.3.1]нон-3-еном и хлористым метиленом, присутствующим в реакционной среде и использовавшимся в качестве экстрагента.<sup>17</sup> Получить каждый изомер в индивидуальном виде не удалось.

Соотношение изомеров в растворе  $\text{CDCl}_3$  определяли по интенсивности сигналов протонов при кратной связи при 5.58 м. д. (изомер **6a**) и 5.47 м. д. (изомер **6b**). Образование азабicyclo[3.3.1]нон-3-еновой структуры в данном случае обусловлено природой промежуточно формирующегося карбокатиона неопентильного типа, способного претерпевать 1,2-алкильный сдвиг с образованием более устойчивого третичного карбокатиона,<sup>18</sup> подтверждением чего является наличие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  каждого изомера трех изолированных синглетных сигналов протонов метильных групп в области 0.87–1.16 м. д. вместо одного сигнала при 0.89 м. д. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержит двойной набор из 13 сигналов, два из которых принадлежат четвертичным атомам углерода (34.7 и 136.3 м. д. для соединения **6a**; 33.6 и 138.7 м. д. для соединения **6b**). Сигналы вторичных атомов углерода смещены в слабое поле (53.7–63.4 м. д.) вследствие электроакцепторного влияния четвертичного атома азота. Отнесение сигналов протонов и атомов углерода для каждого изомера проводили на основе данных спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR. В спектре  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC присутствуют кросс-пики, отвечающие

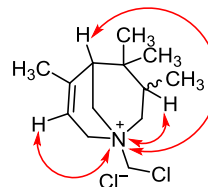


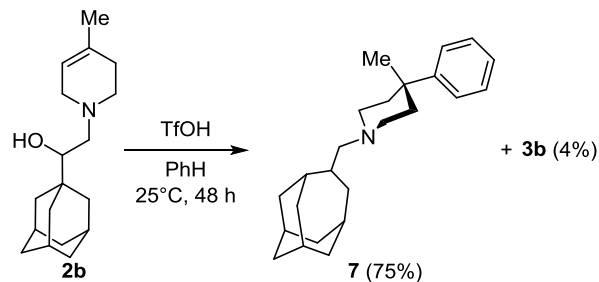
Рисунок 4. Дальние взаимодействия атомов водорода и азота в спектре  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC изомеров **6a,b**.

взаимодействию атома азота (56.5 м. д.) с тремя метиновыми протонами (2.00–2.10 и 5.58 м. д. для соединения **6a**; 2.11–2.20 и 5.47 м. д. для соединения **6b**), что также подтверждает протекание скелетной перегруппировки и внутримолекулярной циклизации (рис. 4).

Интересно, что внутримолекулярная циклизация тетрагидропиридина **5** протекает медленнее по сравнению с адамантилсодержащими тетрагидропиридинами **2a–d**. Это может быть обусловлено сравнительной легкостью электрофильной активации субстратов **2a–d** за счет лучшей стабилизации образующегося адамантилкарбинильного катиона,<sup>19</sup> по сравнению с третичным карбокатионом, генерируемым в ходе превращения соединения **5** в циклические продукты **6a,b**.

В продолжение исследований катионных превращений в ряду 1-[(адамантан-1-ил)-2-гидроксиэтил]тетрагидропиридинов нами осуществлено взаимодействие тетрагидропиридина **2b** с бензолом в среде TfOH. В результате реакции, по данным ГХ-МС, получили 1-[(гомоадамантан-4-ил)метил]-4(акс.)-метил-4(экв.)-фенилпиперидин (**7**) в смеси со следовыми количествами пентациклического продукта **3b** (схема 5).

Схема 5



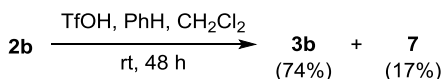
Образование 4-фенилпиперидина **7** обусловлено формированием интермедиата с двумя катионными центрами – катиона при атоме С-4 пиперидинового цикла и адамантан-1-илкарбинильного карбокатиона, претерпевающего скелетную перегруппировку в гомоадамантановую структуру. Электрофильная атака катионного центра при атоме С-4 пиперидина на

молекулу бензола приводит к формированию 4-фенилпиперидинового фрагмента, что согласуется с известными реакциями 1,2,3,6-тетрагидропиперидинов с бензолом в присутствии TfOH.<sup>9a</sup>

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **7** сигналы диастереотопных протонов при атомах С-2 и С-6 проявляются в виде двух мультиплетов в области 2.38–2.50 м. д. (2,6-CH<sub>2</sub> акс.) и 2.52–2.66 м. д. (2,6-CH<sub>2</sub> экв.); сигналы фенильного фрагмента находятся в области 7.15–7.36 м. д. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C найдено двенадцать сигналов, принадлежащих (гомоадамantan-4-ил)метильному фрагменту. Однозначное заключение об экваториальном расположении фенильного заместителя было сделано на основании результатов эксперимента NOESY (рис. 5). В спектре присутствуют кросс-пики, отвечающие пространственному взаимодействию *орто*-протонов бензольного цикла (7.30–7.36 м. д.) только с протонами метильной группы (1.22 м. д.) и с диастереотопными протонами при атомах углерода С-3 и С-5 (1.78–1.97 м. д.).

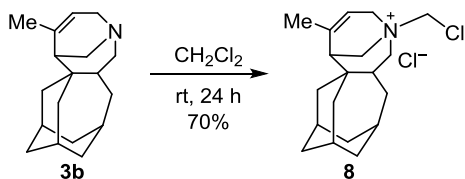
При проведении реакции тетрагидропиперидина **2b** с бензолом в смеси TfOH–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> соотношение образующихся продуктов изменяется (схема 6). Присутствие хлористого метилена в реакционной смеси способствует преимущественному образованию 5-метилдекагидротриметаноциклонона[с]азоцина **3b** (74% соединения **3b** и 17% пиперидина **7**, по данным ГХ-МС). Из данной смеси в конечном итоге был выделен только продукт **8** с выходом 45%.

Схема 6



На основании данных РСА установлено (рис. 6), что соединение **8** является результатом *N*-алкилирования свободного амина **3b** хлористым метиленом, присутствовавшим в реакционной среде и использовавшимся в качестве экстрагента, что было подтверждено нами непосредственным взаимодействием свободного основания **3b** с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре (схема 7).

Схема 7



Таким образом, установлено, что 1-[2-(адамantan-1-ил)-2-гидроксиэтил]-1,2,3,6-тетрагидропиперидины в среде TfOH претерпевают внутримолекулярную циклизацию, сопровождающуюся перегруппировкой Вагнера–Меервейна, с образованием аннелированных с гомоадамantanовым фрагментом 1-азабицикло[3.3.1]нон-3-енов. 5-Метил-1,2,3,6-тетрагидропиперидины в данных условиях взаимодействуют неселективно с образованием многокомпонентных трудноразделимых смесей. Показано, что 1-(2-гидрокси-3,3-диметилбутил)-4-

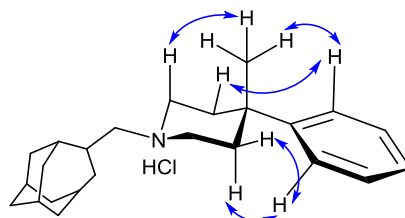


Рисунок 5. Пространственное взаимодействие некоторых атомов водорода в фенилпиперидине **7**, по данным эксперимента NOESY.

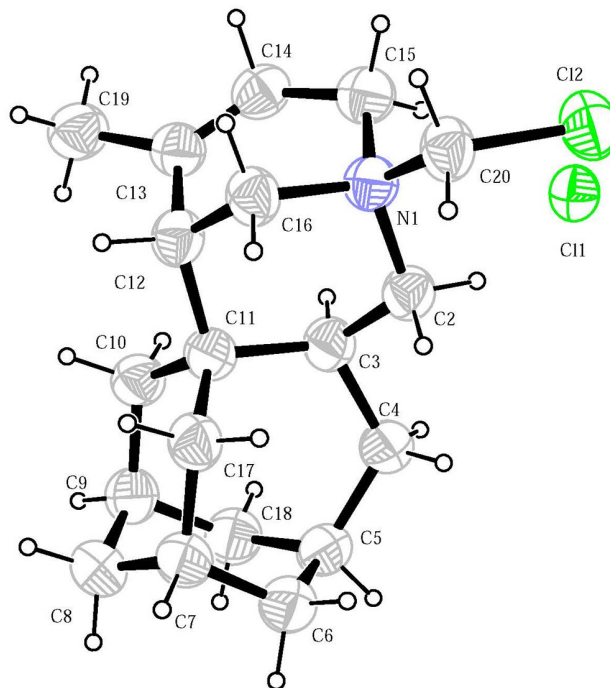


Рисунок 6. Молекулярная структура соединения **8** в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.

метил-1,2,3,6-тетрагидропиперидин претерпевает внутримолекулярную циклизацию, сопровождаемую 1,2-диалкильным сдвигом, с образованием 1-(хлорметил)-4,6,6,7-тетраметил-1-азабицикло[3.3.1]нон-3-енов. Реакция 1-[2-(адамantan-1-ил)-2-гидроксиэтил]-4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиперидина с бензолом в TfOH приводит к смеси, состоящей из 1-азабицикло[3.3.1]нон-3-ена, фенилпиперидина, на соотношение которых влияют условия реакции.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1 10800-B на приставке Specac Diamond ATR GS (соединения **1d**, **2d**, **3c,d**) и в таблетках KBr (остальные соединения). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C (400 и 100 МГц соответственно), а также корреляционные спектры DEPT и двумерные эксперименты <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBSC, <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N HMBSC, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HETCOR и NOESY зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ESCX400 в ДМСО-*d*<sub>6</sub> (соединения **1a–h**, **3a**, **5**) и CDCl<sub>3</sub> (остальные соединения), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре Thermo Finnigan Trace DSQ с капиллярной колонкой

ВРХ-5 30 м × 0.32 мм, ионизация ЭУ (70 эВ). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены на приборе SRS OptiMelt MPA100 капиллярным методом. Тонкослойная хроматография проведена на алюминиевых пластинах, покрытых силикагелем (Macherey-Nagel XtraSilGel UV-254), проявление в УФ свете и парах иода.

**Синтез бромидов 1-[(адамантан-1-ил)-2-оксоэтил]-пиридиния 1a–h** (общая методика). К раствору 9.80 г (38.8 ммоль) 2-бром-1-(адамантан-1-ил)этанона в 50 мл MeCN добавляют 41 ммоль соответствующего пиридина. Полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из MeCN.

**Бромид 1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)-этил]пиридиния (1a)**. Выход 12.50 г (96%), бесцветные кристаллы, т. пл. 226–228 °С (т. пл. 226–227 °С<sup>11</sup>).

**Бромид 4-метил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1b)**. Выход 12.60 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 274–276 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3421, 2997, 2904, 2850, 1701, 1647, 1523, 1454, 1342, 1195, 1168, 1014, 837, 663, 497. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.60–1.75 (6H, м, CH<sub>2</sub> Ad); 1.88 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.01 (3H, с, CH Ad); 2.60 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.98 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 8.00 (2H, д, *J* = 6.4, H-3,5 Py); 8.72 (2H, д, *J* = 6.4, H-2,6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 22.0 (CH<sub>3</sub>); 27.6 (CH Ad); 36.3 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.5 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.4 (C Ad); 64.6 (CH<sub>2</sub>); 128.4 (CH-3,5 Py); 145.4 (CH-2,6 Py); 159.9 (C-4 Py); 206.6 (C=O). Найдено, %: C 61.68; H 6.80; N 4.10. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>BrNO. Вычислено, %: C 61.72; H 6.91; N 4.00.

**Бромид 2-метил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1c)**. Выход 12.90 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 240–242 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3475, 3417, 3035, 2908, 2850, 1708, 1631, 1469, 1334, 1195, 1165, 1011, 765. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.68 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 1.92 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.01 (3H, с, CH Ad); 2.57 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.10 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 8.01 (1H, д, *J* = 8.0, *J* = 5.2, H-5 Py); 8.09 (1H, д, *J* = 8.0, H-3 Py); 8.56 (1H, т, *J* = 8.0, H-4 Py); 8.92 (1H, д, *J* = 5.2, H-6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 19.9 (CH<sub>3</sub>); 27.6 (CH Ad); 36.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.8 (C Ad); 63.4 (CH<sub>2</sub>); 125.9 (CH-3 Py); 130.1 (CH-5 Py); 146.5 (CH-4 Py); 147.1 (CH-6 Py); 156.0 (C-2 Py); 206.5 (C=O). Найдено, %: C 61.79; H 6.85; N 4.03. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>BrNO. Вычислено, %: C 61.72; H 6.91; N 4.00.

**Бромид 2,4-диметил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1d)**. Выход 12.30 г (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 250–251 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3413, 2900, 2843, 1703, 1634, 1465, 1163, 769. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.68 (6H, уш. с, CH<sub>2</sub> Ad); 1.89 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.01 (3H, уш. с, CH Ad); 2.47 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.54 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.90 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.82 (1H, д, *J* = 6.4, H-5 Py); 7.90 (1H, с, H-3 Py); 8.61 (1H, *J* = 6.4, H-6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 19.6 (4-CH<sub>3</sub>); 21.8 (2-CH<sub>3</sub>); 27.4 (CH Ad); 36.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.3 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.8 (C Ad); 62.4 (CH<sub>2</sub>); 126.5 (CH-5 Py); 130.3 (CH-3 Py); 146.1 (CH-6 Py); 154.7 (C-4 Py); 159.9 (C-2 Py); 206.7 (C=O). Найдено, %: C 62.58; H 7.24; N 3.88. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrNO. Вычислено, %: C 62.64; H 7.19; N 3.84.

**Бромид 3,4-диметил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1e)**. Выход 13.00 г (92%), бесцветные кристаллы, т. пл. 248–250 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3431, 3007, 2906, 2850, 1710, 1631, 1452, 1165, 1011, 688. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.64–1.72 (6H, м, CH<sub>2</sub> Ad); 1.88 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.01 (3H, с, CH Ad); 2.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.52 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 5.92 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.97 (1H, д, *J* = 6.2, H-3 Py); 8.61 (1H, д, *J* = 6.2, H-6 Py); 8.69 (1H, с, H-2 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 16.7 (3-CH<sub>3</sub>); 20.2 (4-CH<sub>3</sub>); 27.6 (CH Ad); 36.3 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.5 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.4 (C Ad); 64.4 (CH<sub>2</sub>); 128.0 (CH-5 Py); 137.6 (C-3 Py); 143.3 (CH-2 Py); 144.3 (CH-6 Py); 158.8 (C-4 Py); 206.5 (C=O). Найдено, %: C 62.68; H 7.21; N 3.75. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrNO. Вычислено, %: C 62.64; H 7.19; N 3.84.

**Бромид 3-метил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1f)**. Выход 12.90 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3404, 3014, 2908, 2848, 1712, 1639, 1504, 1448, 1311, 1161, 1165, 1018, 781, 680. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.60–1.72 (6H, м, CH<sub>2</sub> Ad); 1.88 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.01 (3H, с, CH Ad); 2.46 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.01 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 8.10 (1H, д, *J* = 8.0, *J* = 7.8, H-5 Py); 8.50 (1H, д, *J* = 8.0, H-4 Py); 8.75 (1H, д, *J* = 5.9, H-6 Py); 8.84 (1H, с, H-2 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 18.2 (CH<sub>3</sub>); 27.6 (CH Ad); 36.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.5 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.5 (C Ad); 65.2 (CH<sub>2</sub>); 127.5 (CH-5 Py); 138.7 (C-3 Py); 143.8 (CH-4 Py); 145.7 (CH-6 Py); 146.8 (CH-2 Py); 206.3 (C=O). Найдено, %: C 61.77; H 6.93; N 4.07. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>BrNO. Вычислено, %: C 61.72; H 6.91; N 4.00.

**Бромид 3,5-диметил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1g)**. Выход 12.70 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 215–218 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3406, 3016, 2904, 2850, 1708, 1450, 1342, 1165, 1010, 709, 671. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.60–1.75 (6H, м, CH<sub>2</sub> Ad); 1.88 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.00 (3H, с, CH Ad); 2.42 (6H, с, CH<sub>3</sub>); 5.96 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 8.36 (1H, с, H-4 Py); 8.69 (2H, с, H-2,6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 18.1 (CH<sub>3</sub>); 27.6 (CH Ad); 36.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.5 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.5 (C Ad); 65.0 (CH<sub>2</sub>); 137.9 (C-3,5 Py); 143.2 (CH-4 Py); 147.2 (CH-2,6 Py); 206.2 (C=O). Найдено, %: C 62.58; H 7.24; N 3.88. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrNO. Вычислено, %: C 62.64; H 7.19; N 3.84.

**Бромид 2,3-диметил-1-[2-оксо-2-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этил]пиридиния (1h)**. Выход 12.70 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 280–282 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3394, 2989, 2908, 2850, 1705, 1620, 1504, 1450, 1346, 1165, 1014, 817. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.69 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 1.91 (6H, с, CH<sub>2</sub> Ad); 2.03 (3H, с, CH Ad); 2.44 (3H, с, 3-CH<sub>3</sub>); 2.48 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 6.09 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.91 (1H, т, *J* = 7.8, H-5 Py); 8.42 (1H, д, *J* = 7.8, H-4 Py); 8.72 (1H, д, *J* = 7.8, H-6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 16.9 (3-CH<sub>3</sub>); 19.7 (2-CH<sub>3</sub>); 27.6 (CH Ad); 36.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 37.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 45.8 (C Ad); 64.1 (CH<sub>2</sub>); 125.0 (CH-5 Py); 138.7 (C-3 Py); 144.8 (CH-4 Py); 146.7 (CH-6 Py); 155.2 (CH-2 Py); 206.5 (C=O). Найдено, %: C 62.72; H 7.09; N 3.92. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrNO. Вычислено, %: C 62.64; H 7.19; N 3.84.

**Синтез 2-(3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-дец-2-ил)этанолов 2a–h** (общая методика). К охлажденному до 0 °С раствору 15 ммоль соли 1a–h в 60 мл MeOH порциями при перемешивании

добавляют 1.1 г (30 ммоль)  $\text{NaBH}_4$  в течение 1 ч. Затем убирают охлаждение и перемешивают реакционную смесь еще 2 ч. Реакционную смесь разбавляют 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и экстрагируют продукт  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 25 мл). Объединенные органические вытяжки промывают  $\text{H}_2\text{O}$  и сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают перекристаллизацией из  $\text{EtOH}$ .

**2-(3,6-Дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2a).** Выход 3.64 г (93%), белый порошок, т. пл. 105–108 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3236, 2904, 2846, 1450, 1307, 1080, 667. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.47–1.74 (12H, м,  $\text{CH}_2$  Ad); 1.96 (3H, с, CH Ad); 2.10–2.18 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 2.34 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 6.4$ , 2- $\text{CH}_2$  акс.); 2.38–2.45 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 2.73–2.80 (1H, м,  $\text{CHON}$ ); 2.87 (1H, д, т,  $J = 16.4$ ,  $J = 3.3$ , 6- $\text{CH}_2$  акс.); 3.12 (1H, д, т,  $J = 16.4$ ,  $J = 3.3$ , 6- $\text{CH}_2$  экв.); 3.20 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 6.4$ , 2- $\text{CH}_2$  экв.); 3.63 (1H, уш. с, OH); 5.58–5.78 (2H, м, 4,5-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 26.2 ( $\text{CH}_2$ ); 28.4 (CH Ad); 35.2 (C Ad); 37.4 ( $\text{CH}_2$  Ad); 38.2 ( $\text{CH}_2$  Ad); 49.9 ( $\text{CHCH}_2\text{N}$ ); 52.8 ( $\text{CH}_2$ ); 57.9 ( $\text{CH}_2$ ); 73.4 (CHON); 125.2 (3-CH); 125.3 (4-CH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 261 [ $\text{M}]^+$  (14), 135 (8), 96 (100). Найдено, %: C 78.18; H 10.36; N 5.43.  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.11; H 10.41; N 5.36.

**2-(4-Метил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2b).** Выход 3.10 г (75%), белый порошок, т. пл. 114–116 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3321, 3255, 2908, 2846, 2785, 1450, 1307, 1080, 667. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.52–1.67 (15H, м, 6 $\text{CH}_2$  Ad, 4- $\text{CH}_3$ ); 1.95 (3H, с, CH Ad); 2.02 (2H, уш. с, 3- $\text{CH}_2$ ); 2.31 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 3.2$ , 2- $\text{CH}_2$  акс.); 2.37–2.44 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 2.73–2.83 (2H, м, 6- $\text{CH}_2$  акс.,  $\text{CHON}$ ); 3.07 (1H, д, т,  $J = 15.8$ ,  $J = 2.5$ , 6- $\text{CH}_2$  экв.); 3.18 (1H, д, д,  $J = 8.6$ ,  $J = 3.2$ , 2- $\text{CH}_2$  экв.); 3.58 (1H, уш. с, OH); 5.29–5.32 (1H, м, 5-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.9 (4- $\text{CH}_3$ ); 28.4 (CH Ad); 30.8 ( $\text{CH}_2$ ); 35.2 (C Ad); 37.2 ( $\text{CH}_2$  Ad); 38.1 ( $\text{CH}_2$  Ad); 50.2 ( $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 52.9 ( $\text{CH}_2$ ); 57.7 ( $\text{CH}_2$ ); 73.5 (CHON); 119.1 (3-CH); 132.8 (C-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 275 [ $\text{M}]^+$  (10), 135 (8), 110 (100). Найдено, %: C 78.58; H 10.56; N 5.00.  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.49; H 10.61; N 5.09.

**2-(2-Метил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2c).** Выход 2.80 г (69%), светло-желтый порошок, т. пл. 50–52 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3341, 2904, 2846, 1635, 1450, 1141, 1076, 655. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.03–1.10 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.50–1.75 (12H, м,  $\text{CH}_2$  Ad); 1.82–1.90 (1H, м, 3- $\text{CH}_2$  акс.); 1.95 (3H, с, CH Ad); 2.28–2.56 (3H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ , 3- $\text{CH}_2$  экв.); 2.93–3.08 (2H, м, 6- $\text{CH}_2$  акс., 2-CH); 3.14–3.25 (1H, м,  $\text{CHON}$ ); 3.26–3.36 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$  экв.); 4.19 (1H, уш. с, OH); 5.55–5.75 (2H, м, 4,5-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.2 (2- $\text{CH}_3$ ); 28.4 (CH Ad); 31.5 ( $\text{CH}_2$ ); 35.5 (C Ad); 37.4 ( $\text{CH}_2$  Ad); 38.2 ( $\text{CH}_2$  Ad); 48.8 ( $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 52.7 ( $\text{CH}_2$ ); 53.4 (2-CH); 73.3 (CHON); 124.2 (5-CH); 124.3 (4-CH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 275 [ $\text{M}]^+$  (22), 260 (12), 140 (8), 135 (10), 110 (100), 79 (14). Найдено, %: C 78.59; H 10.52; N 5.01.  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.49; H 10.61; N 5.09.

**2-(2,4-Диметил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2d).** Выход 3.70 г

(85%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3278, 3024, 2900, 2847, 1633, 1445, 1070, 860. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.16 (3H, т,  $J = 7.8$ , 2- $\text{CH}_3$ ); 1.52–1.68 (15H, м, 6 $\text{CH}_2$  Ad, 4- $\text{CH}_3$ ); 1.93 (3H, с, CH Ad); 2.27–2.32 (1H, м, 3- $\text{CH}_2$  акс.); 2.60–2.61 (1H, м, 3- $\text{CH}_2$  экв.); 2.61–2.64 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 3.15–3.18 (1H, м,  $\text{CHON}$ ); 3.29–3.30 (1H, м, 2-CH); 3.33–3.34 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$  акс.); 3.36–3.41 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$  экв.); 3.80 (1H, уш. с, OH); 5.28 (1H, уш. с, 5-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.1 (2- $\text{CH}_3$ ); 23.1 (4- $\text{CH}_3$ ); 28.3 (CH Ad); 35.7 (C Ad); 37.2 ( $\text{CH}_2$  Ad); 38.1 ( $\text{CH}_2$  Ad); 48.2 ( $\text{CH}_2$ ); 53.0 ( $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 52.0 ( $\text{CH}_2$ ); 54.0 (CH); 73.4 (CHON); 115.5 (5-CH); 132.1 (C-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 289 [ $\text{M}]^+$  (40), 206 (42), 154 (60), 135 (50), 110 (100). Найдено, %: C 78.78; H 10.85; N 4.85.  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.84; H 10.79; N 4.84.

**2-(4,5-Диметил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2e).** Выход 3.10 г (72%), белый порошок, т. пл. 114–115 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3232, 2904, 2846, 1651, 1450, 1303, 1226, 1068, 929. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.50–1.74 (18H, м, 6 $\text{CH}_2$  Ad, 4,5- $\text{CH}_3$ ); 1.97 (3H, с, CH Ad); 2.17 (2H, уш. с, 3- $\text{CH}_2$ ); 2.50–2.58 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 2.69 (1H, т,  $J = 11.4$ , 6- $\text{CH}_2$  акс.); 2.86–3.20 (2H, м, 2- $\text{CH}_2$ ); 3.16–3.24 (1H, м,  $\text{CHON}$ ); 3.35 (1H, д, д,  $J = 10.7$ ,  $J = 2.5$ , 6- $\text{CH}_2$  экв.); 4.36 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 16.4 (5- $\text{CH}_3$ ); 18.3 (4- $\text{CH}_3$ ); 28.3 (CH Ad); 30.5 ( $\text{CH}_2$ ); 35.6 (C Ad); 37.3 ( $\text{CH}_2$ ); 38.1 ( $\text{CH}_2$  Ad); 50.4 ( $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 57.0 ( $\text{CH}_2$ ); 57.9 ( $\text{CH}_2$ ); 73.3 (CHON); 122.0 (C-5); 124.9 (C-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 289 [ $\text{M}]^+$  (18), 154 (8), 124 (100), 79 (6). Найдено, %: C 78.79; H 10.83; N 4.90.  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.84; H 10.79; N 4.84.

**2-(5-Метил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2f).** Выход 3.20 г (78%), желтый порошок, т. пл. 31–33 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3414, 3271, 2900, 2846, 1635, 1450, 1076, 941, 867, 813, 682. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.50–1.73 (15H, м, 6 $\text{CH}_2$  Ad, 5- $\text{CH}_3$ ); 1.95 (3H, уш. с, CH Ad); 2.13 (2H, уш. с, 3- $\text{CH}_2$ ); 2.42–2.55 (3H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ , 2- $\text{CH}_2$  акс.); 2.74–2.85 (2H, м, 2- $\text{CH}_2$  экв., 6- $\text{CH}_2$  акс.); 3.03–3.12 (1H, м,  $\text{CHON}$ ); 3.26 (1H, д, д,  $J = 11.0$ ,  $J = 3.2$ , 6- $\text{CH}_2$  экв.); 4.19 (1H, уш. с, OH); 5.40–5.50 (1H, м, 4-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); 25.4 ( $\text{CH}_2$ ); 28.4 (CH Ad); 35.4 (C Ad); 37.4 ( $\text{CH}_2$  Ad); 38.1 ( $\text{CH}_2$  Ad); 49.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 56.6 ( $\text{CH}_2$ ); 57.8 ( $\text{CH}_2$ ); 73.4 (CHON); 119.5 (4-CH); 131.4 (C-5). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 275 [ $\text{M}]^+$  (10), 140 (20), 135 (30), 110 (100). Найдено, %: C 78.41; H 10.63; N 5.14.  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 78.49; H 10.61; N 5.09.

**2-(3,5-Диметил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2g).** Выход 3.40 г (78%), светло-желтый порошок, т. пл. 50–51 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3412, 3275, 2900, 2846, 1635, 1450, 1071, 947, 867, 817, 678. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90–0.95 (3H, м, 3- $\text{CH}_3$ ); 1.50–1.72 (15H, м, 6 $\text{CH}_2$  Ad, 5- $\text{CH}_3$ ); 1.94 (3H, с, CH Ad); 2.21–2.30 (1H, м, 3-CH); 2.31–2.49 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CHON}$ ); 2.51–2.62 (1H, м, 2- $\text{CH}_2$  акс.); 2.65–2.76 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$  акс.); 2.84–2.96 (1H, м, 2- $\text{CH}_2$  экв.); 3.09–3.29 (2H, м,  $\text{CHON}$ , 6- $\text{CH}_2$  экв.); 4.17 (1H, уш. с, OH); 5.28 (1H, с, 4-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.1 (3- $\text{CH}_3$ ); 20.7 (5- $\text{CH}_3$ ); 28.3 (CH Ad); 30.1 (CH-3); 35.4 (C Ad); 37.3 ( $\text{CH}_2$  Ad); 38.1 ( $\text{CH}_2$  Ad); 50.4

(CH<sub>2</sub>CHOH); 56.1 (CH<sub>2</sub>); 56.7 (CH<sub>2</sub>); 57.9 (CH<sub>2</sub>); 73.3 (CHOH); 126.1 (4-CH); 130.3 (C-5). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 289 [M]<sup>+</sup> (40), 206 (42), 154 (60), 135 (750), 110 (100). Найдено, %: С 78.68; Н 10.72; N 4.87. С<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO. Вычислено, %: С 78.84; Н 10.79; N 4.84.

**2-(5,6-Диметил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанол (2h).** Выход 2.80 г (65%), светло-желтый порошок, т. пл. 44–46 °С. ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3344, 2900, 2846, 1635, 1450, 1141, 1077, 665. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.03–1.11 (3H, м, 6-CH<sub>3</sub>); 1.47–1.72 (15H, м, 6CH<sub>2</sub> Ad, 5-CH<sub>3</sub>); 1.93 (3H, с, CH Ad); 2.02 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 2.29 (1H, д. д, *J* = 8.7, *J* = 3.2, 2-CH<sub>2</sub> акс.); 2.37–2.44 (2H, м, CH<sub>2</sub>CHOH); 2.93–3.08 (1H, м, 6-CH<sub>2</sub> экв.); 3.14–3.25 (1H, м, CHOH); 3.26–3.36 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub> экв.); 4.19 (1H, уш. с, OH); 5.38 (1H, уш. с, 4-CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 16.9 (6-CH<sub>3</sub>); 21.2 (5-CH<sub>3</sub>); 23.8 (CH<sub>2</sub>); 28.4 (CH Ad); 35.3 (C Ad); 37.4 (CH<sub>2</sub> Ad); 38.2 (CH<sub>2</sub> Ad); 44.2 (CH<sub>2</sub>); 53.6 (CH<sub>2</sub>); 58.8 (6-CH); 73.2 (CHOH); 119.9 (4-CH); 136.6 (C-5). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 289 [M]<sup>+</sup> (40), 206 (42), 154 (60), 135 (750), 110 (100). Найдено, %: С 78.95; Н 10.68; N 4.75. С<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO. Вычислено, %: С 78.84; Н 10.79; N 4.84.

**Взаимодействие 2-(3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанолов 2a–h с TfOH** (общая методика). К охлажденному до 0 °С раствору 1.8 ммоль тетрагидропиридина 2a–h в 3 мл безводного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> порциями добавляют 3.34 мл (37.9 ммоль) TfOH в течение 3 ч. Затем охлаждение убирают и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем реакционную смесь выливают на лед, подщелачивают 20% раствором NaOH до pH 10–11 и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 мл). Объединенные органические вытяжки сушат безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают при пониженном давлении, остаток разделяют колоночной хроматографией (элюент СС<sub>4</sub>–MeOH). Из тетрагидропиридинов 2a–d выделяют циклические продукты 3a–d, в случае тетрагидропиридинов 2e–h попытки разделить многокомпонентные смеси не увенчались успехом.

**(6R,8R,10S,12R,13aR)-3,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-Декагидро-1H-2,6:6a,10:8,12-триметаноциклонона[c]азоцин (3a).** Выход 0.18 г (42%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–172 °С. ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3197, 3055, 2904, 2858, 1458, 1354, 1280, 1265, 1157, 1033, 763, 636. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.74–0.82 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.19–1.26 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.30 (1H, д, *J* = 12.4, Н гомоадамтан); 1.38–1.54 (6H, м, Н гомоадамтан); 1.72–2.05 (8H, м, Н гомоадамтан); 2.54–2.72 (3H, м, Н азабициклононан); 2.96 (1H, д. т, *J* = 18.8, *J* = 2.2, Н азабициклононан); 3.04 (1H, д, *J* = 12.8, Н азабициклононан); 3.55–3.63 (1H, м, Н азабициклононан); 5.76 (1H, д. т, *J* = 10.0, *J* = 2.5, 4-CH); 5.86–5.93 (1H, м, 5-CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 27.5 (CH); 27.9 (CH); 31.2 (CH); 35.6 (CH<sub>2</sub>); 36.1 (CH<sub>2</sub>); 36.6 (CH); 36.7 (CH<sub>2</sub>); 37.8 (C); 39.6 (CH<sub>2</sub>); 41.0 (CH<sub>2</sub>); 43.3 (CH); 46.5 (CH<sub>2</sub>); 48.4 (CH<sub>2</sub>); 53.3 (CH<sub>2</sub>); 59.9 (CH<sub>2</sub>); 129.2 (CH); 129.7 (CH). Масс-спектр (свободное основание), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 243 [M]<sup>+</sup> (56), 242 (100), 105 (14), 95 (34), 94 (68), 91 (42), 79 (34), 67 (24), 55 (11). Найдено, %: С 83.87; Н 10.30; N 5.79. С<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N. Вычислено, %: С 83.90; Н 10.35; N 5.75

**(6R,8R,10S,12R,13aR)-5-Метил-3,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-декагидро-1H-2,6:6a,10:8,12-триметаноциклонона[c]азоцин (3b).** Выход 0.30 г (65%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 175–177 °С. ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3394, 3059, 2904, 2870, 2846, 1446, 1377, 1342, 1280, 1161, 1095, 1033, 790, 578. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.72–0.80 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.16–1.47 (7H, м, Н гомоадамтан); 1.57–1.64 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.70–1.94 (10H, м, 5-CH<sub>3</sub>, Н гомоадамтан); 2.02 (1H, д, *J* = 14.0, Н азабициклононан); 2.43 (1H, д. т, *J* = 12.6, *J* = 2.0, Н азабициклононан); 2.52 (1H, д. д. д, *J* = 14.0, *J* = 4.5, *J* = 1.1, Н азабициклононан); 2.68 (1H, д. д, *J* = 13.5, *J* = 11.9, Н азабициклононан); 2.96 (1H, д. т, *J* = 11.6, *J* = 2.0, Н азабициклононан); 3.08 (1H, д. д, *J* = 12.6, *J* = 1.3, Н азабициклононан); 3.52 (1H, д, *J* = 18.5, Н азабициклононан); 5.41 (1H, д, *J* = 1.1, 4-CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 26.7 (CH<sub>3</sub>); 27.5 (CH); 27.8 (CH); 31.2 (CH); 35.9 (CH<sub>2</sub>); 36.0 (CH); 36.1 (CH<sub>2</sub>); 37.3 (CH<sub>2</sub>); 38.4 (C); 39.6 (CH<sub>2</sub>); 40.4 (CH<sub>2</sub>); 47.1 (CH<sub>2</sub>); 48.9 (CH); 49.1 (CH<sub>2</sub>); 53.0 (CH<sub>2</sub>); 59.6 (CH<sub>2</sub>); 123.3 (CH); 137.1 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 257 [M]<sup>+</sup> (4), 109 (39), 91 (22), 81 (33), 79 (60), 67 (31), 55 (40), 42 (79), 41 (100). Найдено, %: С 84.02; Н 10.54; N 5.50. С<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N. Вычислено, %: С 83.99; Н 10.57; N 5.44.

**Трифлат (6R,8R,10S,12R,13aR)-5-метил-3,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-декагидро-1H-2,6:6a,10:8,12-триметаноциклонона[c]азоцина (трифлат 3b).** К раствору 0.27 г (1 ммоль) азоцина 3b в 15 мл Et<sub>2</sub>O при перемешивании и охлаждении добавляют раствор 0.1 мл TfOH в 5 мл Et<sub>2</sub>O. Полученную смесь перемешивают при нагревании в течение 1 ч, затем фильтруют выпавший осадок. Выход 0.4 г (98%), бесцветные кристаллы, т. пл. 159–161 °С. ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3128, 2912, 2854, 1446, 1338, 1288, 1253, 1222, 1157, 1033, 636, 574, 520. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.92–1.01 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.34–1.56 (6H, м, Н гомоадамтан); 1.78–1.95 (8H, м, 5-CH<sub>3</sub>, Н гомоадамтан); 1.96–2.23 (6H, м, Н гомоадамтан, Н азабициклононан); 2.95–3.06 (2H, м, Н азабициклононан); 3.22 (1H, т, *J* = 13.0, Н азабициклононан); 3.41–3.50 (1H, м, Н азабициклононан); 3.54 (1H, д. д, *J* = 12.1, *J* = 2.0, Н азабициклононан); 5.56–5.59 (1H, м, 4-CH); 9.52 (1H, уш. с, N<sup>+</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 26.3 (CH<sub>3</sub>); 26.9 (CH); 27.3 (CH); 30.8 (CH); 34.3 (CH<sub>2</sub>); 35.4 (CH<sub>2</sub>); 35.6 (CH<sub>2</sub>); 37.4 (CH<sub>2</sub>); 37.8 (C); 38.5 (CH<sub>2</sub>); 49.6 (CH<sub>2</sub>); 46.3 (CH<sub>2</sub>); 47.5 (CH); 51.6 (CH<sub>2</sub>); 56.3 (CH<sub>2</sub>); 118.1 (CH); 137.7 (C). Найдено, %: С 56.15; Н 6.87; N 3.52; S 7.93. С<sub>19</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 56.00; Н 6.93; N 3.44; S 7.87.

**(3R,6R,8R,10S,12R,13aR)-3-Метил-3,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-додекагидро-1H-2,6:6a,10:8,12-триметаноциклонона[c]азоцин (3c).** Выход 0.21 г (46%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 110–113 °С. ИК спектр, *v*, см<sup>-1</sup>: 3394, 3059, 2904, 2846, 1280, 1161, 1033, 790. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.94–0.96 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.30–1.38 (2H, м, Н гомоадамтан); 1.40–1.50 (3H, м, 3-CH<sub>3</sub>); 1.53 (3H, д, *J* = 6.9, Н гомоадамтан); 1.61–1.68 (2H, м, Н гомоадамтан); 1.78–1.88 (2H, м, Н гомоадамтан); 1.90–1.96 (3H, м, Н гомоадамтан); 2.00–2.09 (4H, м, Н гомоадамтан, Н азабициклононан); 2.84–2.95 (2H, м, Н азабициклононан); 3.14 (1H, т, *J* = 13.0, Н азабициклононан); 3.27 (1H, д, *J* = 12.8, Н азабициклононан);



3.57 (1H, д, д,  $J = 13.7, J = 6.9$ , Н азабициклононан); 5.75 (1H, д, к,  $J = 6.9, J = 2.7$ , 4-CH); 6.00 (1H, д, д,  $J = 13.7, J = 6.9$ , 5-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.9 (CH<sub>3</sub>); 27.0 (CH); 27.4 (CH); 30.8 (CH); 34.9 (CH); 35.2 (CH<sub>2</sub>); 35.4 (CH<sub>2</sub>); 36.6 (CH<sub>2</sub>); 36.7 (C); 38.6 (CH<sub>2</sub>); 40.4 (CH<sub>2</sub>); 41.0 (CH<sub>2</sub>); 42.7 (CH); 56.7 (CH<sub>2</sub>); 58.1 (CH<sub>2</sub>); 58.1 (CH); 128.3 (CH); 129.4 (CH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 257 [M]<sup>+</sup> (50), 242 (100), 240 (15), 108 (20), 80 (13). Найдено, %: С 84.03; Н 10.60; N 5.39. C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N. Вычислено, %: С 83.99; Н 10.57; N 5.44.

**(6R,8R,10S,12R,13aR)-3,5-Диметил-3,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-додекагидро-1H-2,6:6a,10:8,12-триметаноциклонона[s]азоцин (3d)**. Выход 0.19 г (40%), бесцветное масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3390, 2900, 2840, 1160, 1030, 787, 570. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.87–0.89 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.23 (3H, д,  $J = 6.9$ , 3-CH<sub>3</sub>); 1.29–1.36 (3H, м, Н гомоадамтан); 1.39–1.49 (3H, м, Н гомоадамтан); 1.52 (1H, уш. с, Н гомоадамтан); 1.67–1.73 (1H, м, Н гомоадамтан); 1.78–1.88 (5H, м, Н азабициклононан, 5-CH<sub>3</sub>); 1.90–1.95 (3H, м, Н гомоадамтан); 1.96–2.03 (2H, м, Н гомоадамтан); 2.06–2.12 (1H, м, Н азабициклононан); 2.62 (1H, д, д,  $J = 10.7, J = 2.0$ , Н азабициклононан); 2.71 (1H, д, т,  $J = 14.2, J = 2.0$ , Н азабициклононан); 2.93 (1H, т,  $J = 11.9$ , Н азабициклононан); 3.14 (1H, д,  $J = 12.8$ , Н азабициклононан); 3.25 (1H, кв,  $J = 6.9$ , Н азабициклононан); 5.45 (1H, д,  $J = 6.6$ , 4-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.5 (3-CH<sub>3</sub>); 26.6 (5-CH<sub>3</sub>); 27.4 (CH); 27.7 (CH); 31.2 (CH); 35.5 (CH); 35.8 (CH<sub>2</sub>); 35.9 (CH<sub>2</sub>); 37.4 (CH<sub>2</sub>); 37.9 (C); 39.3 (CH<sub>2</sub>); 40.2 (CH<sub>2</sub>); 42.9 (CH<sub>2</sub>); 48.4 (CH); 48.8 (CH<sub>2</sub>); 57.2 (CH); 58.6 (CH<sub>2</sub>); 127.8 (4-CH); 136.9 (5-CH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271 [M]<sup>+</sup> (40), 257 (90), 256 (55), 123 (30), 122 (90), 94 (100), 91 (45). Найдено, %: С 84.15; Н 10.68; N 5.10. C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N. Вычислено, %: С 84.07; Н 10.77; N 5.16.

**Бромид 1-(3,3-диметил-2-оксобутил)-4-метилпиридиния (4)**. К раствору 5.20 г (52 ммоль) пинаколина в 10 мл Et<sub>2</sub>O при охлаждении на ледяной бане прикапывают 8.31 г (52 ммоль) Br<sub>2</sub>, следя, чтобы температура не поднималась выше 10 °С. После окончания прибавления реакцию смесь перемешивают в течение 30 мин, затем добавляют 15 мл H<sub>2</sub>O и нейтрализуют NaHCO<sub>3</sub>. Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют Et<sub>2</sub>O (2 × 10 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором NaCl, сушат безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. К полученному раствору добавляют 25 мл MeCN и медленно прикапывают 4.66 г (50 ммоль) 4-метилпиридина. Полученную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре без перемешивания. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным MeCN. Выход 9.76 г (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 247–249 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3433, 3016, 2954, 1712, 1643, 1620, 1481, 1072, 802. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.19 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.60 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 6.06 (2H, с, CH<sub>2</sub>CO); 8.02 (2H, д,  $J = 6.1$ , Н-3,5 Py); 8.77 (2H, д,  $J = 6.1$ , Н-2,6 Py). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 22.0 (CH<sub>3</sub>); 26.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 43.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 64.6 (CH<sub>2</sub>); 128.4 (CH-3,5 Py); 145.3 (CH-2,6 Py); 159.9 (C-4 Py); 207.4 (C=O). Найдено, %: С 52.90; Н 6.72; N 5.19. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>BrNO. Вычислено, %: С 52.95; Н 6.67; N 5.15.

**3,3-Диметил-1-(4-метил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)бутан-2-ол (5)**. К охлажденному до 0 °С раствору 4.00 г (14.7 ммоль) бромида **4** в 20 мл MeOH порциями добавляют 0.93 г (25 ммоль) NaBH<sub>4</sub>. Затем убирают охлаждение и перемешивают полученную реакцию смесь в течение 1 ч. Затем смесь упаривают при пониженном давлении, остаток разбавляют 60 мл H<sub>2</sub>O и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 мл). Объединенные органические вытяжки промывают насыщенным раствором NaCl, сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают растворитель при пониженном давлении. Полученный в остатке продукт очищают перекристаллизацией из EtOH. Выход 1.66 г (57%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 54–55 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3244, 2943, 2900, 2870, 2800, 1253, 1176, 1091, 1037, 964, 651, 574, 520. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.89 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.66 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 2.08 (2H, уш. с, 3-CH<sub>2</sub>); 2.33–2.35 (2H, м, CH<sub>2</sub>CHOH); 2.38–2.46 (1H, м, 2-CH<sub>2</sub> акс.); 2.74–2.88 (2H, м, 2-CH<sub>2</sub> экв., 6-CH<sub>2</sub> акс.); 3.08 (1H, д,  $J = 15.6$ , CHOH); 3.31–3.39 (1H, м, 6-CH<sub>2</sub> экв.); 3.67 (1H, уш. с, OH); 5.29–5.34 (1H, м, 5-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.0 (CH<sub>3</sub>); 25.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30.9 (CH<sub>2</sub>); 33.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 50.2 (CH<sub>2</sub>); 53.0 (CH<sub>2</sub>); 69.0 (CH<sub>2</sub>); 73.3 (CHOH); 119.1 (CH-5); 132.8 (C-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 197 [M]<sup>+</sup> (4), 140 (10), 110 (100), 72 (26), 57 (28), 42 (30). Найдено, %: С 73.00; Н 11.85; N 7.17. C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO. Вычислено, %: С 73.04; Н 11.75; N 7.10.

**Хлорид 1-(хлорметил)-4,6,6,7-тетраметил-1-азабицикло[3.3.1]нон-3-ения (6a,b)**. К охлажденному до 0 °С раствору 0.80 г (4 ммоль) тетрагидропиридина **5** в 0.5 мл безводного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> порциями добавляют 9.6 г (64.0 ммоль) TfOH в течение 3 ч. Затем охлаждение убирают и перемешивают реакцию смесь при комнатной температуре в течение 96 ч. Затем реакцию смесь выливают на лед, подщелачивают 20% раствором NaOH до pH 10–11 и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 мл). Объединенные органические вытяжки сушат безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают при пониженном давлении. В результате получают 0.96 г (90%) продукта в виде двух изомеров **6a** и **6b**. Белый порошок, т. пл. 220 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3414, 2987, 2949, 2904, 1494, 1454, 1371, 1292, 1089, 1022, 854, 802, 779, 638. Найдено, %: С 59.25; Н 8.85; N 5.15. C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N. Вычислено, %: С 59.09; Н 8.77; N 5.30.

**Изомер 6a**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.87 (3H, д,  $J = 6.8$ , 7-CH<sub>3</sub>); 1.00 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 1.16 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 1.88 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 2.00–2.10 (2H, м, 7-CH); 3.54 (1H, д,  $J = 11.4$ , 8-CH<sub>2</sub> эндо); 3.72–3.76 (2H, м, 9-CH<sub>2</sub>); 4.09–4.20 (2H, м, 8-CH<sub>2</sub> экзо, 2-CH<sub>2</sub> эндо); 4.38 (1H, д,  $J = 17.4$ , 8-CH<sub>2</sub> экзо); 5.58 (1H, с, 3-CH); 6.22 (2H, с, CH<sub>2</sub>Cl). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 11.9 (7-CH<sub>3</sub>); 20.9 (6-CH<sub>3</sub>); 25.0 (4-CH<sub>3</sub>); 27.2 (6-CH<sub>3</sub>); 32.1 (7-CH); 34.7 (C); 45.9 (5-CH); 54.5 (8-CH<sub>2</sub>); 58.6 (2-CH<sub>2</sub>); 63.4 (9-CH<sub>2</sub>); 71.6 (CH<sub>2</sub>Cl); 118.1 (3-CH); 136.3 (4-C). Масс-спектр (свободное основание),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 179 [M]<sup>+</sup> (28), 164 (11), 109 (100), 108 (56), 94 (28), 82 (37), 81 (56), 67 (39), 55 (48), 41 (65).

**Изомер 6b**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90 (3H, д,  $J = 7.1$ , 7-CH<sub>3</sub>); 0.92 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 1.14 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 1.90 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 2.11–2.20 (2H, м, 7-CH); 3.14 (1H, т,  $J = 12.6$ , 9-CH<sub>2</sub> эндо); 3.63–3.71 (1H, м,

8-CH<sub>2</sub> эндо); 3.77–3.83 (2H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 4.04 (1H, д,  $J = 11.9$ , 8-CH<sub>2</sub> экзо); 4.59 (1H, д,  $J = 17.0$ , 9-CH<sub>2</sub> экзо); 5.47 (1H, с, 3-CH); 6.11 (2H, уш. с, CH<sub>2</sub>Cl). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 12.8 (7-CH<sub>3</sub>); 20.2 (6-CH<sub>3</sub>); 25.7 (4-CH<sub>3</sub>); 29.8 (6-CH<sub>3</sub>); 33.6 (C); 33.9 (7-CH); 45.0 (5-CH); 53.7 (8-CH<sub>2</sub>); 60.7 (2-CH<sub>2</sub>); 60.8 (9-CH<sub>2</sub>); 70.3 (CH<sub>2</sub>Cl); 116.3 (3-CH); 138.7 (4-C). Масс-спектр (свободное основание),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 179 [M]<sup>+</sup> (36), 164 (11), 109 (100), 108 (52), 94 (28), 82 (37), 81 (52), 67 (39), 55 (60), 41 (71).

**Взаимодействие 2-(4-метил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанола (2b) с бензолом в среде TfOH.** Метод I. К охлажденному до 0 °C раствору 0.5 г (1.8 ммоль) тетрагидропиридина **2b** в 2.5 мл сухого PhH порциями добавляют 8.35 мл (94.8 ммоль) TfOH в течение 3 ч. Затем охлаждение убирают и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем реакционную смесь выливают на лед, подщелачивают 20% раствором NaOH до pH 10–11 и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 мл). Объединенные органические вытяжки сушат безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают при пониженном давлении. В остатке получают 0.75 г смеси продуктов, содержащей, по данным ГХ-МС, пиперидин **7** (75%) и азоцин **3b** (4%). Данную смесь растворяют в Me<sub>2</sub>CO и насыщают газообразным HCl. Затем растворитель упаривают, остаток очищают перекристаллизацией из MeCN. В индивидуальном виде был выделен только гидрохлорид фенилпиперидина **7**.

**Гидрохлорид 1-[(трицикло[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]ундец-4-ил)-метил-4-метил-4-фенилпиперидина (7).** Выход 0.18 г (31%), белый порошок, т. пл. 231–233 °C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3390, 2900, 2846, 2552, 2360, 1600, 1446, 948, 759, 702, 636. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.90–1.14 (1H, м, H гомоадамтан); 1.22 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 1.24–1.27 (1H, м, H гомоадамтан); 1.37 (2H, т,  $J = 13.5$ , CH<sub>2</sub> гомоадамтан); 1.46–1.54 (4H, м, CH<sub>2</sub> гомоадамтан); 1.66–1.74 (2H, м, 3,5-CH<sub>2</sub> акс.); 1.78–1.97 (8H, м, H гомоадамтан); 1.98–2.11 (3H, м, 3,5-CH<sub>2</sub> экв., H гомоадамтан); 2.15–2.21 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH); 2.26–2.34 (1H, м, NCH<sub>2</sub>CH); 2.38–2.50 (2H, м, 2,6-CH<sub>2</sub> акс.); 2.52–2.66 (2H, м, 2,6-CH<sub>2</sub> экв.); 7.15–7.20 (1H, м, H Ph); 7.30–7.36 (4H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 27.2 (CH); 27.5 (CH); 29.7 (CH<sub>3</sub>); 30.4 (CH<sub>2</sub>); 30.8 (CH); 33.6 (CH); 34.5 (CH<sub>2</sub>); 36.2 (C-4); 36.4 (CH<sub>2</sub>); 37.0 (CH<sub>2</sub>); 40.1 (CH<sub>2</sub>); 40.4 (CH); 41.6 (CH<sub>2</sub>); 50.6 (CH<sub>2</sub>); 50.7 (CH<sub>2</sub>); 65.5 (CH<sub>2</sub>); 125.7 (CH Ph); 125.8 (CH Ph); 128.4 (CH Ph); 148.7 (C Ph). Масс-спектр (свободное основание),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 337 [M]<sup>+</sup> (2), 188 (100), 117 (29), 93 (32), 91 (80), 79 (73), 67 (34), 42 (82). Найдено, %: C 77.15; H 9.61; N 3.73. C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>ClN. Вычислено, %: C 77.07; H 9.70; N 3.75.

Метод II. К охлажденной до 0 °C смеси 1.00 г (3.6 ммоль) 2-(4-метил-3,6-дигидропиридин-1(2H)-ил)-1-(трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дец-2-ил)этанола (**2b**), 2 мл сухого PhH и 3 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> порциями добавляют 11.1 мл (126.4 ммоль) TfOH в течение 3 ч. Затем охлаждение убирают и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем реакционную смесь выливают на лед, подщелачивают 20% раствором NaOH до pH 10–11 и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 мл). Объединенные органические вытяжки сушат безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают при пониженном

давлении. К полученному остатку добавляют Et<sub>2</sub>O, выпавший осадок отфильтровывают. В результате получают 0.65 г (45%) соединения **8**.

**Хлорид 1-(хлорметил)-(6R,8R,10S,12R,13aR)-5-метил-3,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-декагидро-1H-2,6:6a,10:8,12-триметаноциклонона[s]азоциния (8).** Светло-желтые кристаллы, т. пл. 178–180 °C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3394, 3059, 2904, 2870, 2846, 1446, 1377, 1342, 1280, 1161, 1095, 1033, 790, 578. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.00–1.05 (1H, м, H гомоадамтан); 1.25 (2H, с, H гомоадамтан); 1.37–1.56 (7H, м, H гомоадамтан, 5-CH<sub>3</sub>); 1.80–2.17 (8H, м, H гомоадамтан); 2.20–2.34 (1H, м, H азабициклононан); 2.45 (1H, д,  $J = 16.0$ , H азабициклононан); 3.45 (1H, д,  $J = 12.0$ , H азабициклононан); 3.70–3.86 (2H, м, H азабициклононан); 4.00 (1H, д,  $J = 12.0$ , H азабициклононан); 4.11 (1H, д,  $J = 12.0$ , H азабициклононан); 4.39 (1H, д,  $J = 16.0$ , H азабициклононан); 5.58 (1H, с, 4-CH); 6.19 (2H, с, CH<sub>2</sub>Cl). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 25.9 (CH<sub>3</sub>); 26.9 (CH); 27.4 (CH); 29.7 (CH<sub>2</sub>); 30.9 (CH); 35.6 (CH<sub>2</sub>); 35.7 (CH); 37.6 (CH<sub>2</sub>); 38.3 (CH<sub>2</sub>); 38.6 (C); 39.4 (CH<sub>2</sub>); 46.9 (CH<sub>2</sub>); 49.7 (CH); 53.1 (CH<sub>2</sub>); 58.3 (CH<sub>2</sub>); 63.0 (CH<sub>2</sub>); 71.6 (CH<sub>2</sub>Cl); 118.5 (CH); 136.6 (C). Найдено, %: C 66.71; H 8.50; N 4.00. C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>N. Вычислено, %: C 66.66; H 8.54; N 4.09.

**Встречный синтез соединения 8.** Раствор 0.27 г (1 ммоль) азоциния **3b** в 10 мл безводного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем реакционную смесь упаривают при пониженном давлении, остаток обрабатывают безводным Me<sub>2</sub>CO, сформировавшийся осадок отфильтровывают. После высушивания получают 0.24 г (70%) соединения **8**.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 3b и 8.** Кристаллы трифлата **3b**, пригодные для PCA, выращены из смеси растворителей CHCl<sub>3</sub>-*i*-PrOH, 1:1 медленным испарением при комнатной температуре. Кристаллы соединения **8**, пригодные для PCA, выращены из смеси растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeCN, 1:1 медленным испарением при комнатной температуре. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединений **3b** и **8** проведено на дифрактометре Stoe STADI VARI Pilatus-100K (CuK $\alpha$ -излучение).<sup>20</sup> Структура расшифрована прямым методом и уточнена полномагнитным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELX.<sup>21</sup> Изображение молекулы получено с использованием программы ORTEP.<sup>22</sup> Структурные параметры соединений **3b** и **8** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1998843 и CCDC 2005488 соответственно).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.*

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов", а также дифрактометра Stoe STADI VARI Pilatus-100K, приобретенного по программе развития МГУ.*

## Список литературы

- (a) Marson C. M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2017**, *121*, 13. (b) Taylor, R. D.; MacCoss M.; Lawson, A. D. G. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5845. (c) Baker, D. D.; Chu, M.; Oza, U.; Rajgarhia, V. *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 1225.
- (a) Breining, S. R.; Genus, J. F.; Mitchener, J. P.; Cuthbertson, T. J.; Heemstra, R.; Melvin, M. S.; Dull, G. M.; Yohannes, D. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 413. (b) Zaveri, N.; Jiang, F.; Olsen, C.; Polgar W.; Toll, L. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 8187. (c) Cavestri, R. C.; Mokotoff, M. *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 1493. (d) Chu, W.; Xu, J.; Zhou, D.; Zhang, F.; Jones, L. A.; Wheeler, K. T.; Mach, R. H. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 1222. (e) Kim, M. G.; Bodor, E. T.; Harden, T. K.; Kohn, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2357. (f) Singh, S. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 925.
- (a) Stockdale, T. P.; Williams, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7737. (b) Joubert, J.; Geldenhuys, W. J.; Van der Schyf, C. J.; Oliver, D. W.; Kruger, H. G.; Govender, T.; Malan, S. F. *Chem. Med. Chem.* **2012**, *7*, 375. (c) Klimochkin, Yu. N.; Shiryayev, V. A.; Leonova, M. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, *64*, 1473. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2015**, 1473.] (d) Lipton, S. A. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2006**, *5*, 160. (e) Wanka, L.; Iqbal, K.; Schreiner, P. R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3516.
- (a) Bolsakova, J.; Jirgensons, A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1167. [*Химия гетероцикл. соединений* **2017**, *53*, 1167.] (b) Lapinsky, D. J.; Bergmeier, S. C. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7109. (c) Parchinsky, V.; Shumsky, A.; Krasavin, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 7157. (d) Premalatha, B.; Bhakiaraj, D.; Elavarasan, S.; Chellakili, B.; Gopalakrishnan, M. *J. Pharm. Res.* **2013**, *6*, 730. (e) Meng, J.; Wang, Yu; Qin, Y.; Liu, X.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4122. (f) Quirante, J.; Torra, M.; Diaba, F.; Escolano, C.; Bonjoch, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2399. (g) Thomas, J. B.; Zheng, X.; Mascarella, S. W.; Rothman, R. B.; Dersch, C. M.; Partilla, J. S.; Flippen-Anderson, J. L.; George, C. F.; Cantrell, B. E.; Zimmerman, D. M.; Carroll, F. I. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 4143. (h) Ung, A. T.; Williams, S. G.; Angeloski, A.; Ashmore, J.; Kuzhiumparambil, U.; Bhadbhade, M.; Bishop, R. *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 983. (i) Haufe, G.; Kleinpeter, E. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3555.
- (a) Sternbach, L. H.; Kaiser, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2215. (b) Sternbach, L. H.; Kaiser, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2219. (c) Hassan, H.; Mohammed, Sh.; Robert, F.; Landais, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4518. (d) Kim, M. G.; Bodor, E. T.; Wang, C.; Harden, T. K.; Kohn, H. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 2216. (e) Ngo, A. N.; El Kassimi, Kh.; Amara, Z.; Drège, E.; Joseph, D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3296. (f) Shea, K. J.; Lease, T. G.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8627. (g) Szostak, M.; Aubé, J. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5701.
- (a) Zerov, A. V.; Starova, G. L.; Suslonov, V. V.; Khoroshilova, O. V.; Vasilyev, A. V. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 784. (b) Golushko, A. A.; Khoroshilova, O. V.; Vasilyev, A. V. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7495. (c) Ryabukhin, D. S.; Fukin, G. K.; Vasilyev, A. V. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7865.
- (a) Yoder, R. A.; Johnston, J. N. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4730. (b) Tantillo, D. J. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 1035.
- (a) Li, L.; Chen, Z.; Zhang, X.; Jia, Y. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3752. (b) Heathcock, C. H.; Ruggeri, R. B.; McClure, K. F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2585. (c) Armaly, A. M.; DePorre, Y. C.; Groso, E. J.; Riehl, P. S.; Schindler, C. S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9232. (d) Hager, A.; Vrieland, N.; Hager, D.; Lefranc, J.; Trauner, D. *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 491.
- (a) Klumpp, D. A.; Beauchamp, P. S.; Sanchez, G. V., Jr.; Aguirre, S.; de Leon, S. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5821. (b) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2008. (c) Shadrikova, V. A.; Golovin, E. V.; Shiryayev, V. A.; Baimuratov, M. R.; Rybakov, V. B.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 891. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, *51*, 891.] (d) Shadrikova, V. A.; Golovin, E. V.; Kuznetsova, E. A.; Rostova, M. Yu.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1452. [*Журн. орган. химии* **2016**, *52*, 1461.] (e) Shadrikova, V. A.; Golovin, E. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *50*, 1586. [*Химия гетероцикл. соединений* **2014**, 1725.]
- (a) Grierson, D. S.; Harris, M.; Husson, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1064. (b) Wichitnithad, W.; O'Callaghan, J. P.; Miller, D. B.; Train, B. C.; Callery, P. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 7482. (c) Rouchaud, A.; Kem, W. R. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, *47*, 569. (d) Terentiev, P. B.; Zilberstein, T. M.; Borisenko, A. A.; Shmorgunov, V. A.; Piskunkova, N. F.; Grishina, G. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, *39*, 885. [*Химия гетероцикл. соединений* **2003**, 1027.]
- Osyenin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5505.
- (a) Ischay, M. A.; Takase, M. K.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2478. (b) Teichert, J. F.; Zhang, S.; van Zijl, A. W.; Slaa, J. W.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4658.
- Casy, A. F.; Iorio, M. A.; Podo, F. *Magn. Reson. Chem.* **1981**, *15*, 275.
- (a) Buchanan, G. L. *Chem. Soc. Rev.* **1974**, *3*, 41. (b) Mak, J. Y. W.; Pouwer, R. H.; Williams, C. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13664.
- (a) Fort, R. C. *Adamantane: The Chemistry of Diamond Molecules*; New York: Marcel Dekker, 1976, p. 193. (b) Nordlander, J. E.; Wu, F. Y.-H.; Jindal, S. P.; Hamilton, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3962. (c) McKerverey, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **1974**, *3*, 479. (d) Baimuratov, M. R.; Leonova, M. V.; Shiryayev, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 6101. (e) Baimuratov, M. R.; Leonova, M. V.; Rybakov, V. B.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 582. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, *51*, 582.] (f) Leonova, M. V.; Baimuratov, M. R.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 326. [*Журн. орган. химии* **2017**, *53*, 330.] (g) Klimochkin, Yu. N.; Zhilkina, E. O.; Abramov, O. V.; Moiseev, I. K. *Russ. J. Org. Chem.* **1993**, *29*, 1358. [*Журн. орган. химии* **1993**, *29*, 1358.] (h) Leonova, M. V.; Belaya N. V.; Baimuratov, M. R.; Rybakov, V. B.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 537. [*Химия гетероцикл. соединений* **2020**, *56*, 537.]
- Yu, Y.; Li, G.; Zu, L. *Synlett* **2016**, 1303.
- Tars, K.; Leitans, J.; Kazaks, A.; Zelencova, D.; Liepinsh, E.; Kuka, J.; Makrecka, M.; Lola, D.; Andrianovs, V.; Gustina, D.; Grinberga, S.; Liepinsh, E.; Kalvinsh, I.; Dambrova, M.; Loza, E.; Pugovics, O. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2213.
- Schultz, J. C.; Houle, F. A.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3917.
- Schleyer, P. R.; Funke, E.; Liggero, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3965.
- Stoe & Cie. *X-AREA, X-RED*; Stoe & Cie: Darmstadt, 2015.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849.