

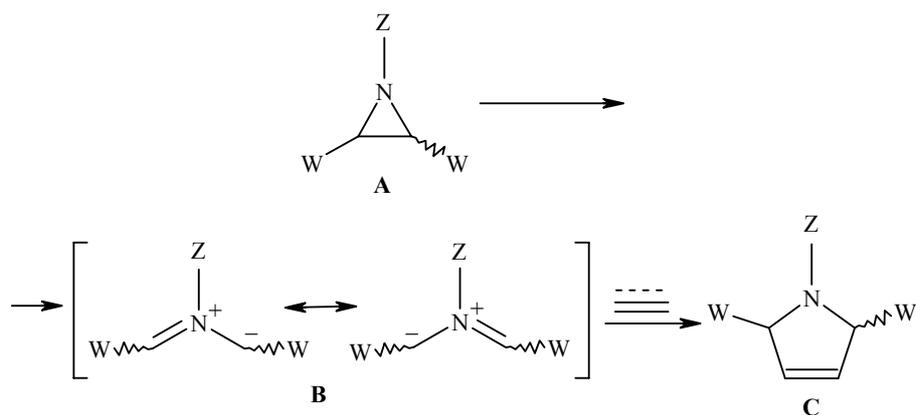
М. А. Кузнецов, А. В. Ушков, С. И. Селиванов, Л. М. Кузнецова

### СИНТЕЗ И ФОТОЛИЗ N-ФТАЛИМИДОАЗИРИДИНОВ С ЭЛЕКТРОНАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Окислительным присоединением N-аминофталимида к диметилфумарату, этилциннамату, N-фенил- и N-бензилмалимиду и *эндо*-трицикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ундека-4,9-диен-3,6-диону получены моно-, би-, тетра- и пентациклические N-фталимидоазиридины с электроноакцепторными заместителями в трехчленном цикле. Фотолиз синтезированного таким образом 3-бензил-6-фталимидо-3,6-дизабицикло[3.1.0]гексан-2,4-диона в присутствии диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) дает с низким выходом диметиловый эфир 3-бензил-2,4-диоксо-8-фталимидо-3,8-дизабицикло[3.2.1]окт-6-ен-6,7-дикарбоновой кислоты, продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения промежуточно образующегося циклического N-фталимидоазометинида. Однако фотолиз этого фталимидоазиридина в присутствии других 1,3-диполярофилов, равно как и фотолиз в присутствии ДМАД остальных фталимидоазиридинов не приводит к продуктам 1,3-диполярного циклоприсоединения.

**Ключевые слова:** азометинида, 1,3-диполи, N-фталимидоазиридины.

Еще в 60-е гг. прошлого века в классических работах Р. Хьюзена было показано, что некоторые азиридины **A** в условиях термоллиза или фотолиза могут стереоспецифично раскрываться по связи C–C, давая октетстабилизированные 1,3-диполи, азометинида **B** [1]. Эти реакционноспособные интермедиаты вступают в разнообразные последующие превращения, причем их присоединение по кратным связям 1,3-диполярофилов имеет несомненную препаративную ценность как общий метод синтеза пятичленных азотистых гетероциклов типа **C** [1–3].

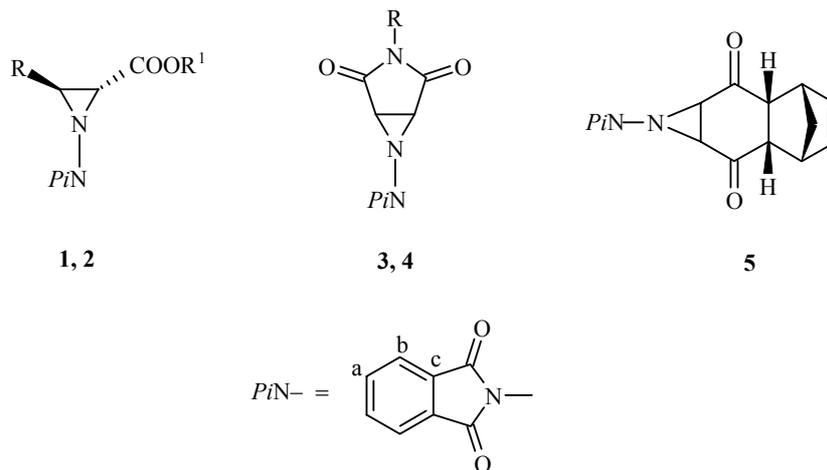


Раскрытие трехчленного цикла по связи С–С облегчается при наличии у атомов углерода заместителей W, способных к делокализации частичного отрицательного заряда в 1,3-диполях В. Например, легко доступные N-фталимидоазиридины с тремя или четырьмя электроноакцепторными группами (CN, COR, Ph) уже при небольшом нагревании (и даже при комнатной температуре!) в присутствии 1,3-диполярофилов с хорошими выходами дают продукты, образование которых трактуется как результат внутри- (оксазолины, оксазолы) и/или межмолекулярных (пирролины, азетидины) превращений соответствующих N-фталимидоазометинилидов [4–6]. Отмечено, что способность заместителей W к активации этих процессов падает в ряду CN >> COR > COOR [4].

Поскольку взаимодействие N-фталимидоазометинилидов с диполярофилами позволяет в одну стадию получать труднодоступные производные различных N-аминогетероциклов, на наш взгляд, заслуживает внимания альтернативный метод генерации этих 1,3-диполей – фотолиз N-фталимидоазиридинов. Прежде всего, если раскрытие азиридинового цикла в азометинилид является согласованным процессом, то при термоллизе (конротаторно) и при фотолизе (дисротаторно) одни и те же исходные азиридины должны давать стереоизомерные 1,3-диполи, а затем – диастереомерные продукты циклоприсоединения. Далее, для бициклических азиридинов разрешенное термически конротаторное раскрытие в циклические азометинилиды исключено из-за стерических ограничений, но разрешенный при фотолизе дисротаторный процесс – возможен. Наконец, можно надеяться, что фотолитическое раскрытие азиридинов в азометинилиды удастся осуществить при меньшем числе (и силе) активирующих заместителей в трехчленном цикле.

Однако до сих пор фотолитические превращения 1-(N-гетероарил)-азиридинов почти не исследованы. Сообщалось лишь, что при фотолизе N-фталимидо- и N-(4-оксохиназолин-3-ил)азиридинов, содержащих при атомах углерода по меньшей мере один заместитель, способный к сопряжению (Ar, винил, COR), трехчленный цикл распадается с разрывом обеих связей С–N [7]. При этом образуются сопряженное непредельное соединение и соответствующий N-гетероарилнитрен, который удастся перехватить большим избытком добавленного в реакционную смесь циклогексена или иного ненасыщенного субстрата.

Целью настоящей работы стало выяснение возможности фотолитического раскрытия N-фталимидоазиридинов в соответствующие N-фталимидоазометинилиды. Объектами исследования стали моно-, би- и тетрациклические азиридины **1–5**. При их выборе мы исходили из того, что при обоих атомах углерода трехчленного цикла должны быть заместители, способные стабилизировать соответствующий 1,3-диполь. Кроме того, мы хотели изучить влияние на течение реакции включения азиридинового цикла в бициклическую систему (соединения **3–5**), а также возможность внутримолекулярного присоединения азометинилида по пространственно близкой двойной связи в соединении **5**.



**1** R = COOMe, R<sup>1</sup> = Me; **2** R = Ph, R<sup>1</sup> = Et; **3** R = Ph; **4** R = CH<sub>2</sub>Ph

Все эти соединения мы рассчитывали получить окислительным присоединением N-аминофталимида ( $PiN-NH_2$ ) к соответствующим непредельным субстратам: диметилфумарату, этилциннамату, N-фенил- и N-бензилмалимидам и к моноаддукту хинона и циклопентадиена – *эндо*-трицикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ундека-4,9-диен-3,6-диону (**6**) [8, 9]. Несмотря на огромное число синтезированных таким путем N-гетероарилазиридинов [10–13], оказалось, что из этого набора к настоящему времени описаны только азиридин **1** и метиловый аналог соединения **2** [13, 14].

Вследствие невысокой стабильности напряженного трехчленного цикла окислительное присоединение N-аминофталимида к ненасыщенным соединениям обычно ведут при пониженной температуре. Но при температуре от  $-15$  до  $-18$  °C реакция с диметилфумаратом и N-бензилмалимидом приводит к азиридинам **1**, **4** с выходами всего 13–20%. Вместе с тем, при комнатной температуре выход азиридина **1** возрастает до 85%. Также при комнатной температуре мы синтезировали аддукты **3** (37%) и **4** (56%). Азиридин **2** (51%) получили при 0 °C, а реакцию с трициклическим субстратом **6** проводили при  $-10$  °C.

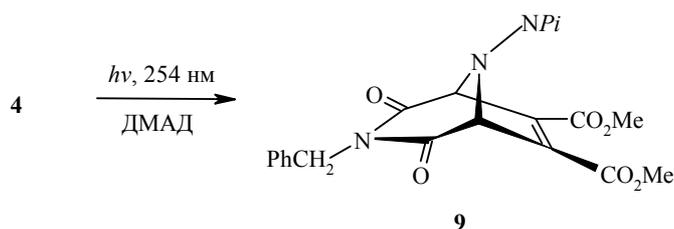
Окислительное присоединение N-аминофталимида и родственных N-аминогетероциклов к сопряженным кратным связям, как правило, идет гораздо легче, чем к несопряженным [10–13]. Однако в диендионе **6** активность связи C<sub>(9)</sub>–C<sub>(10)</sub> повышена вследствие ее включения в напряженную структуру норборненового типа. Поэтому неудивительно, что из реакционной смеси кроме основного продукта реакции, целевого фталимидазиридина **5**, выделены изомерный ему аддукт **7** по связи C<sub>(9)</sub>–C<sub>(10)</sub> и, несмотря на заметный избыток непредельного субстрата **6**, даже бисаддукт **8**.



лического диендиона **6** хорошо согласуется с литературными данными по аналогичной реакции с норборнадиеном (соотношение экзо- и эндо-аддуктов ~10:1) [15].

Известной особенностью производных N-аминоазиридина является медленная в шкале времени ЯМР инверсия азиридинового атома азота [16]. Поэтому в единственном (вследствие вырожденной инверсии) инвертомере соединения **1** метоксикарбонильные группы в спектрах ЯМР неэквивалентны, а два протона трехчленного цикла дают в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  типичные дублеты системы AX [13]. В азиридине **2** инверсия уже не является вырожденным процессом, и в его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдаются сигналы двух форм в соотношении ~15:1, причем основным, скорее всего, является инвертомер с *анти*-расположением фенильной и фталимидной групп. В би- и полициклических соединениях **3**, **5**, **7**, **8**, содержащих только *цис*-2,3-дизамещенные азиридиновые фрагменты, конформационные равновесия сдвинуты сторону заметно более устойчивых инвертомеров с *цис*-ориентацией фталимидной группы и кольцевых протонов, а в их спектрах ЯМР наблюдается только один комплект сигналов. Исключение составляет бензильное производное **4**: в его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  дополнительно видны два небольших сильнополюсных синглета, которые, возможно, следует трактовать как сигналы второго инвертомера.

Первые опыты по фотолитической генерации N-фталимидоазометинилидов мы проводили в кварцевом реакторе, облучая светом ртутной лампы высокого давления ( $\lambda$  254 нм) раствор азиридина **4** в безводном дихлорметане в присутствии ДМАД. Ход превращения контролировали методом ТСХ, наблюдая медленное ослабление пятна исходного азиридина и появление единственного нового пятна продукта реакции. Реакция проходила без какого-либо заметного окрашивания, на протяжении всего эксперимента раствор оставался прозрачным. Однако по окончании фотолиза выделить из реакционной смеси бициклический продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения, соединение **9**, удалось с выходом всего 4%. Замена дихлорметана на безводный 1,4-диоксан (ср. [2]) позволила повысить выход аддукта **9** до 13%, но большего нам добиться так и не удалось.



Низкий выход соединения **9**, возможно, связан с тем, что это соединение чувствительно к жесткому ультрафиолету – в конце фотолиза его пятно на ТСХ обычно начинало ослабевать. Поэтому мы попытались провести реакцию в более мягких условиях, надеясь использовать для возбуждения молекулы фталимидазиридина **4** длинноволновый склон ее последней полосы поглощения. Однако облучение той же пары реагентов через пирексовый фильтр, т. е. светом с длиной волны >300 нм, не привело к успеху. По данным ТСХ, в течение многих часов в реакционной смеси не происходило вообще никаких изменений, а по окончании фотолиза из нее был выделен исходный азиридин **4**.

Фотолиз азиридина **4** в кварцевом реакторе в присутствии других 1,3-диполярфилов (фенилмалимид, диметилфумарат, диметилмалеат и этилвиниловый эфир) тоже не дал положительного результата. В ходе этих опытов мы наблюдали только медленное расхождение ("сгорание") соединения **4**, не сопровождавшееся появлением на ТСХ новых пятен. Все попытки выделить из маслянистых остатков после упаривания реакционных смесей какие-либо индивидуальные вещества оказались безуспешными.

В завершение мы провели фотолиз в кварцевом реакторе в присутствии ДМАД фталимидазиридинов **1–3**, **5**. Азиридин **3** оказался стабильным даже в этих условиях, и был выделен из реакционной смеси неизменным после многочасового облучения. В остальных случаях с помощью ТСХ мы наблюдали только медленное разложение исходных азиридинов без появления на пластинках новых пятен каких-либо индивидуальных продуктов фотолиза.

В итоге можно констатировать, что, несмотря на показанную нами принципиальную возможность фотохимической генерации N-фталимидазозетинилидов из N-фталимидазиридинов, синтетическая приложимость этого метода представляется весьма ограниченной.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker DPX-300 (300 и 75 МГц, соответственно), для растворов в  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMCO-d}_6$ , внутренний стандарт – сигналы остаточных протонов (7.26 или 2.50 м. д.) и атомов углерода (77.16 или 39.5 м. д.) растворителя. Масс-спектры ЭУ получены на масс-спектрометре MX-1303. Масс-спектры с ионизацией в режиме электроспрея (ЭСИ) регистрировали на тройном квадрупольном спектрометре Finnigan TSQ-700. УФ спектр азиридина **4** зарегистрирован на приборе Spereord M-40. Элементные анализы выполнены на автоматическом C,H,N-анализаторе HP-185B фирмы Hewlett-Packard. Состав реакционных смесей и полученных при их разделении фракций, а также чистоту выделенных препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Polygram sil G/UV<sub>254</sub> и Alugram sil G/UV<sub>254</sub> фирмы Macherey-Nagel. N-Бензилмалимид [17] и моноаддукт циклопентадиена с бензохиноном **6** [8, 9] получены по известным методикам.

**Диметилловый эфир (E)-1-фталимидазиридин-2,3-дикарбоновой кислоты (1).** К взвеси 1.3 г (9.4 ммоль) безводного поташа в растворе 432 мг (3 ммоль) диметилфумарата в 40 мл хлористого метилена при 18–23 °С в течение 40 мин порциями по 10–15 мг поочередно добавляют 486 мг (3 ммоль) N-аминофталимида и 1.33 г (3 ммоль) тетраацетата свинца. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч, фильтруют через тонкий слой

силикагеля и упаривают растворитель в вакууме. Получают 775 мг (85%) азиридина **1**, аналитические характеристики которого полностью совпадают с литературными данными [13]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.60 (1H, д,  $J = 4.8$ , CH), 3.74 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.86 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.96 (1H, д,  $J = 4.8$ , CH); 7.65–7.79 (4H, м,  $Pi$ ).

**Этиловый эфир (E)-3-фенил-1-фталимидоазиридин-2-карбоновой кислоты (2)**. К охлажденной до 0 °С взвеси 1.3 г (9.4 ммоль) безводного поташа в 40 мл смеси 792 мг (4.5 ммоль) этилового эфира коричной кислоты и 40 мл хлористого метилена в течение 40 мин порциями по 10–15 мг поочередно добавляют 486 мг (3 ммоль) N-аминофталимида и 1.33 г (3 ммоль) тетраацетата свинца. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч, фильтруют через тонкий слой силикагеля и упаривают растворитель в вакууме. Маслянистый остаток растворяют в 5 мл эфира и помещают в холодильник. Выпавший на следующий день осадок перекристаллизуют из этанола. Получают 514 мг (51%) желтых кристаллов с т. пл. 93 °С. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  видны сигналы двух инвертомеров в соотношении ~15:1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.28 (т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3$  основного инвертомера) и 1.38 (т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3$  минорного инвертомера), всего 3H; 3.51 (д,  $J = 5.0$ , H-2 осн.) и 4.06 (д,  $J = 5.5$ , H-3 мин), всего 1H; 4.18 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.39 (д,  $J = 5.0$ , H-3 осн.) и 4.59 (д,  $J = 5.5$ , H-2 мин) всего 1H; 7.30–7.45 (3H, м, H-*m,p*), 7.45–7.50 (2H, м, H-*o*), 7.60–7.85 (4H, м,  $Pi$ ). Отнесение сигналов азиридиновых протонов сделано на основании того, что дублеты протона H-3 несколько шире (и ниже), чем соответствующие сигналы протона H-2 вследствие дополнительного ССВ с H-*o* соседнего фенильного заместителя. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 14.07( $\text{CH}_3$ ); 46.44 и 49.64 ( $\text{C}_{(2,3)}$ ); 62.20 ( $\text{CH}_2$ ); 123.23 ( $\text{C}_{(b)}$ ); 127.37 и 128.77 ( $\text{C}_{(o,m,p)}$ ); 130.43 ( $\text{C}_{(a)}$ ); 134.14 ( $\text{C}_{(c)}$ ); 134.71 ( $\text{C}_{(i)}$ ); 164.76 (CO,  $Pi$ ); 166.33 (CO). Масс-спектр (ЭСИ),  $m/z$  ( $I$ , %): 391 [ $\text{M}^+ + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ ] (44), 359 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] (100). Найдено, %: С 67.82; Н 4.86; N 8.27.  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 67.85; Н 4.79; N 8.23.

**3-Фенил-6-фталимидо-3,6-дизабицикло[3.1.0]гексан-2,4-дион (3)**. К взвеси 1.3 г (9.4 ммоль) безводного поташа в растворе 519 мг (3 ммоль) N-фенилмалимида в 40 мл хлористого метилена при комнатной температуре в течение 40 мин поочередно порциями по 10–15 мг добавляют 486 мг (3 ммоль) N-аминофталимида и 1.33 г (3 ммоль) тетраацетата свинца, перемешивают еще 1 ч, разбавляют 50 мл диоксана, нагревают до кипения и фильтруют через тонкий слой силикагеля. Растворитель упаривают в вакууме, остаток растирают с 5 мл хлороформа и отфильтровывают. После перекристаллизации из диоксана получают 370 мг (37%) белых кристаллов с т. пл. >235 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 4.52 (2H, с, NCH); 7.15–7.30 (2H, м, H-*o*); 7.35–7.55 (3H, м, H-*m,p*); 7.75–7.95 (4H, м,  $Pi$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 43.95 (NCH); 123.03 ( $\text{C}_{(b)}$ ); 126.99 ( $\text{C}_{(o)}$ ); 128.92 ( $\text{C}_{(p)}$ ); 129.30 ( $\text{C}_{(m)}$ ); 129.78 ( $\text{C}_{(a)}$ ); 131.12 ( $\text{C}_{(i)}$ ); 134.85 ( $\text{C}_{(c)}$ ); 163.92 (CO,  $Pi$ ); 169.07 (CO). Масс-спектр (ЭСИ),  $m/z$  ( $I$ , %): 388 [ $\text{M}^+ + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ ] (35), 420 [ $\text{M}^+ + \text{Na} + 2\text{CH}_3\text{OH}$ ] (100). Найдено, %: С 64.55; Н 3.45; N 12.59.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 64.87; Н 3.33; N 12.61.

**3-Бензил-6-фталимидо-3,6-дизабицикло[3.1.0]гексан-2,4-дион (4)** синтезируют аналогично из 561 мг (3 ммоль) N-бензилмалимида. После перекристаллизации из смеси бутанол–диоксан получают 582 мг (56%) бесцветных кристаллов с т. пл. >235 °С. УФ спектр (EtOH–диоксан, 39:1),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 230 (4.22), 275 (3.93). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  видны сигналы двух инвертомеров в соотношении ~15:1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 3.58 (с, CH, мин.) и 4.36 (с, CH осн.), всего 2H; 4.16 (с,  $\text{CH}_2$ , мин.) и 4.54 (с,  $\text{CH}_2$  осн.), всего 2H; 7.20–7.35 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.83 (4H, м,  $Pi$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 41.13 ( $\text{CH}_2$ ); 43.63 (NCH); 123.27 ( $\text{C}_{(b)}$ ); 127.44 и 128.70 ( $\text{C}_{(o,m)}$ ); 127.74 ( $\text{C}_{(p)}$ ); 129.76 ( $\text{C}_{(a)}$ ); 134.82 ( $\text{C}_{(c)}$ ); 135.52 ( $\text{C}_{(i)}$ ); 163.91 (CO,  $Pi$ ); 169.71 (CO). Масс-спектр (ЭСИ),  $m/z$  ( $I$ , %): 434 [ $\text{M}^+ + \text{Na} + 2\text{CH}_3\text{OH}$ ] (100); 402 [ $\text{M}^+ + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ ] (93), 370 [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] (7), 255 (13). Найдено, %: С 65.75; Н 4.04; N 12.00.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 65.70; Н 3.77; N 12.10.

**Реакция с эндо-трицикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ундека-4,9-диен-3,6-дионом (6)**. К охлажденной до –10 °С взвеси 2.6 г (19 ммоль) безводного поташа в растворе 1.74 г (10 ммоль) диена **6** в 80 мл хлористого метилена в течение 1 ч поочередно порциями по 0.010–0.015 г добавляют 0.972 г (6 ммоль) N-аминофталимида и 2.66 г (6 ммоль) тетраацетата свинца, перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре, фильтруют через тонкий слой силикагеля и удаляют растворитель в вакууме. Маслообразный остаток смешивают с 5 мл эфира и оставляют при 0 °С. Выпавший на следующий день кристаллический осадок делают

на колонке с 30 г силикагеля (градиентное элюирование смесью гексан–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, в соотношении от 1:1 до 0:1). Получают 280 мг (14%) азиридина **5** (*R<sub>f</sub>* 0.4, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 40 мг (5%) фталимида (*R<sub>f</sub>* 0.25) и 45 мг (3%) диаддукта **8** (*R<sub>f</sub>* 0.15). К оставшемуся после фильтрования маточному раствору добавляют еще 3 мл эфира и оставляют на 1 нед при 0 °С. Перекристаллизация выпавших бесцветных кристаллов из метанола дает 60 мг (3%) азиридина **7**.

**5-Фталимидо-5-азететрацикло[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]додец-10-ен-3,7-дион (5)**. Т. пл. 239–242 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>, 1:2), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.32 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 8.7, H); 1.38 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 8.7, H); 3.24 (2H, с, H-1,9); 3.51 (2H, с, H-2,8); 3.57 (2H, с, H-4,6); 5.99 (2H, с, H-10,11); 7.70–7.85 (4H, м, *Pi*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 43.45 (C<sub>(2,8)</sub>); 46.59 (CH<sub>2</sub>); 50.85 (C<sub>(1,9)</sub> и C<sub>(4,6)</sub>); 123.83 (C<sub>(b)</sub>); 129.89 (C<sub>(a)</sub>); 134.87 (C<sub>(c)</sub>); 137.14 (C<sub>(10,11)</sub>); 164.22 (CO, *Pi*); 201.80 (CO). Масс-спектр (ЭСИ), *m/z* (*I*, %): 389 [M<sup>+</sup>+Na+CH<sub>3</sub>OH] (100), 361 (25), 357 [M<sup>+</sup>+Na] (75), 323 (44), 304 (9), 291 (53). Найдено, %: C 68.16; H 4.16; N 8.26. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 68.26; H 4.22; N 8.38.

**10-Фталимидо-10-азететрацикло[6.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]додец-4-ен-3,6-дион (7)**. Т. пл. 205–208 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.01 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 11.0, H); 1.90 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 11.0, H); 2.82 (2H, с, H-2,7); 3.11 (2H, с, H-1,8); 3.51 (2H, с, H-9,11); 6.75 (2H, с, H-4,6); 7.60–7.80 (4H, м, *Pi*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 27.09 (CH<sub>2</sub>); 42.07, 42.23 и 49.46 (C<sub>(1,8)</sub>, C<sub>(2,7)</sub> и C<sub>(9,11)</sub>); 123.39 (C<sub>(b)</sub>); 130.63 (C<sub>(a)</sub>); 134.46 (C<sub>(c)</sub>); 142.48 (C<sub>(4,5)</sub>); 165.25 (CO, *Pi*); 198.63 (CO). Масс-спектр (ЭСИ), *m/z* (*I*, %): 389 [M<sup>+</sup>+Na+CH<sub>3</sub>OH] (24), 357 [M<sup>+</sup>+Na] (100), 304 (9). Найдено, %: C 68.34; H 4.20; N 8.14. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 68.26; H 4.22; N 8.38.

**5,11-Дифталимидо-5,11-дизапентацикло[7.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>10,12</sup>]тридекан-3,7-дион (8)**. Т. пл. >235 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (смесь DMCO-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>, ~1 : 2), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.88 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 10.1, H-13*o*); 1.64 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 10.1, H-13*o*); 2.82 (2H, с, H-10,12); 3.13 (2H, с, H-1,9); 3.37 (2H, с, H-2,8); 3.76 (2H, с, H-4,6); 7.72 (4H, м, *Pi*); 7.81 (4H, м, *Pi*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (смесь DMCO-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>, ~1 : 2), δ, м. д.: 24.72 (CH<sub>2</sub>); 37.49 (C<sub>(1,9)</sub>); 41.39 (C<sub>(2,8)</sub>); 49.22 (C<sub>(4,6)</sub>); 52.36 (C<sub>(10,12)</sub>); 122.28 и 122.89 (C<sub>(b,b')</sub>); 129.53 и 129.82 (C<sub>(a,a')</sub>); 133.69 и 134.16 (C<sub>(c,c')</sub>); 162.90 и 163.92 (CO, *Pi*); 200.52 (CO). Масс-спектр (ЭСИ), *m/z* (*I*, %): 549.1 [M<sup>+</sup>+Na+CH<sub>3</sub>OH] (100), 521 [M<sup>+</sup>+Na+CH<sub>3</sub>OH-CO] (59), 517.1 [M<sup>+</sup>+Na] (83), 357.1 (12), 304.2 (27).

**Фотолиз N-фталимидоазиридинов** (общая методика). Раствор 1 ммоль N-фталимидоазиридина **1–5** и 3–6 ммоль диполярофила в 30 мл безводного диоксана помещают в цилиндрический коаксиальный кварцевый реактор, снабженный внутренней водяной охлаждающей рубашкой и хлоркальциевой трубкой, и облучают 8–12 ч размещенной по оси реактора ртутной лампой высокого давления (125 Вт) при охлаждении проточной водой, периодически контролируя состав реакционной смеси методом ТСХ.

Фотолиз с использованием более длинноволнового излучения (λ >300 нм) проводят в том же реакторе, но ртутную лампу дополнительно помещают в трубку из пирексового стекла.

**Диметилловый эфир 3-бензил-2,4-диоксо-8-фталимидо-3,8-дизатрицикло[3.2.1]окт-6-ен-6,7-дикарбоновой кислоты (9)**. Раствор 347 мг (1 ммоль) азиридина **4** и 0.37 мл (426 мг, 3 ммоль) ДМАД в 30 мл безводного диоксана облучают до сильного ослабления на ТСХ пятна исходного азиридина (8.5 ч). Раствор разбавляют смесью 20 мл воды и 20 мл спирта, выпавший осадок исходного соединения **4** отфильтровывают. Фильтрат упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 3 мл спирта, добавляют 40 мл эфира. Выпавший на следующий день осадок азиридина **4** отфильтровывают и присоединяют к первой порции. Суммарный возврат исходного азиридина **4** составляет 75 мг (22%). Фильтрат снова упаривают, остаток растворяют в 3 мл эфира и помещают в холодильник. Выпавшие на следующий день белые кристаллы соединения **9** с т. пл. 167–170 °С отфильтровывают. Выход 65 мг (10%; с учетом возврата исходного азиридина – 13%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 3.89 (6H, с, CH<sub>3</sub>); 4.87 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.31 (2H, с, CH); 7.20–7.35 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.70–7.90 (4H, м, *Pi*). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 42.85 (CH<sub>2</sub>); 53.57 (CH<sub>3</sub>); 75.98 (CH); 124.41 (C<sub>(b)</sub>); 128.02 (C<sub>(p)</sub>); 128.16 и 129.01 (C<sub>(o,m)</sub>); 129.84 (C<sub>(a)</sub>); 135.39 (C<sub>(c)</sub>); 136.19 (C<sub>(i)</sub>); 141.36 (C=C); 161.81 (CO); 165.16 (CO, NCO); 165.80 (NCO). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*, %): 489 [M]<sup>+</sup> (47), 328 [M<sup>+</sup>-PiNNH] (19), 297 [M<sup>+</sup>-PiNNH-CH<sub>3</sub>O] (100), 214 (14), 147 [PiNH<sup>+</sup>] (19), 104 (39), 91 (53), 76 (39), 65 (14), 59 (19). Найдено, %: C 61.31; H 4.01; N 8.48. C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 61.35; H 3.88; N 8.59.

1. J. W. Lown, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa (Ed.), Wiley-Intersci., New York, 1984, p. 653.
2. P. Garner, W. B. Ho, S. K. Grandhee, W. S. Youngs, V. O. Kennedy, *J. Org. Chem.*, **56**, 5893 (1991).
3. L. M. Harwood, R. J. Vickers, in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry toward Heterocycles and Natural Products*, A. Padwa, W. H. Pearson (Eds.), Wiley-Intersci., New York, 2002, **59**, p. 169.
4. H. Person, K. Luanglath, M. Baudru, A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1989 (1976).
5. F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4927 (1982).
6. J. Charrier, A. Foucaud, H. Person, E. Loukakou, *J. Org. Chem.*, **48**, 481 (1983).
7. T. L. Gilchrist, C. W. Rees, E. Stanton, *J. Chem. Soc., C*, 988 (1971).
8. P. Marchand, R. W. Allen, *J. Org. Chem.*, **39**, 1596 (1974).
9. P. Yates, K. Switlak, *Can. J. Chem.*, **68**, 1894 (1990).
10. М. А. Кузнецов, Б. В. Иоффе, *Успехи химии*, **58**, 1271 (1989).
11. R. S. Atkinson, E. Barker, C. K. Meades, H. A. Albar, *Chem. Commun.*, 29 (1998).
12. R. S. Atkinson, *Tetrahedron*, **55**, 1519 (1999).
13. T. Siu, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 530 (2002).
14. В. В. Семеновский, Дис. канд. хим. наук, ЛГУ, Ленинград, 1991.
15. L. Hoesch, N. Egger, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 795 (1972).
16. R. S. Atkinson, J. R. Malpass, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2242 (1977).
17. Y. Tamuru, H. Harayama, H. Sakata, H. Konishi, K. Fugami, M. Kimura, S. Tanaka, T. Okajima, Y. Fakudzava, *Liebigs Ann. Recl.*, 907 (1997).

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург 198504, Россия  
e-mail: mak@mail.wplus.net

Поступило 15.02.2006