

С. М. Бучака, М. А. Кузнецов, Й. Г. Шантль^а**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ N-АМИНОФТАЛИМИДА
И 3-АМИНО-2-МЕТИЛХИНАЗОЛИН-4(3Н)-ОНА К СОПРЯЖЕННЫМ
АЗОЦИКЛОПЕНТЕНАМ И АЗОЦИКЛОГЕКСЕНАМ**

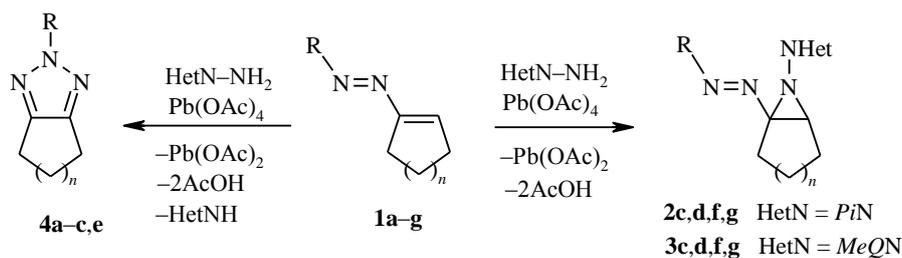
Окисление N-аминофталимида и 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она в присутствии сопряженных азоциклопентенов, азоциклогексенов и 3-арилазоциклогексен-2-онов приводит к аддуктам по двойной углерод-углеродной связи, соответствующим C-азоазиридинам, и/или бициклическим 2H-1,2,3-триазолам.

Ключевые слова: C-азоазиридины, 1-азоциклоалкены, 3-азоциклоалкен-2-оны, 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-он, N-аминофталимид, 2H-1,2,3-триазолы, окислительное аминоазиридинирование.

Окисление ряда N-аминогетероциклов типа N-аминофталимида тетраацетатом свинца в присутствии соединений с двойной углерод-углеродной связью приводит к производным N-аминоазиридина, а с азосоединениями дает валентные изомеры триазиридинов – аминоазимины [1, 2]. Несопряженные γ,δ -непредельные алкилазоалкены реагируют с системой N-аминофталимид – $Pb(OAc)_4$ только по азогруппе [3], но с сопряженными фенилазоалкенами и 1-изопропилазоциклоалкенами получают аддукты по связи $C=C$ – соответствующие C-азоазиридины, а также, совершенно неожиданно, 2H-1,2,3-триазолы и дигидразоны 1,2-дикарбонильных соединений [3–5]. Образование двух последних типов соединений ни в реакциях с олефинами, ни в реакциях с азосоединениями ранее не наблюдалось и явно обусловлено спецификой сопряженной азоалкеновой системы.

При этом состав продуктов окислительного присоединения N-аминофталимида к сопряженным азоциклоалкенам сильно зависит от, на первый взгляд, незначительных изменений структуры субстрата. В то время как при взаимодействии системы N-аминофталимид – $Pb(OAc)_4$ с 1-изопропилазоциклопентеном, 1-изопропилазоциклогексеном и 1-фенилазоциклогексеном нами выделены только бициклические C-азоазиридины, единственным продуктом реакции с 1-фенилазоциклопентеном оказался 2-фенил-2,4,5,6-тетрагидроциклопента[*d*][1,2,3]триазол (выход 70%) [3–5].

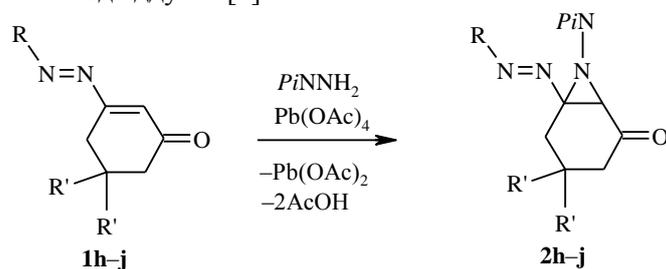
Для выяснения факторов, определяющих направление окислительного присоединения N-аминогетероциклов к сопряженным азоциклоалкенам, мы провели окисление N-аминофталимида ($PiNNH_2$) и родственного ему 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она ($MeQNNH_2$) тетраацетатом свинца в присутствии ряда сопряженных азоциклопентенов **1a,b** и азоциклогексенов **1c–j**, в которых мы варьировали природу заместителей у азогруппы и у связи $C=C$.



1-4 a, b $n = 1$; **c-g** $n = 2$; **a, c** $R = \text{Ph}$, **b, d** $R = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; **e** $R = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$;

f $R = i\text{-Pr}$, **g** $R =$

В дополнение к уже вводимым в реакцию с N-аминофталимидом соединениям **1a,c,f**, мы взяли арилазоциклоалкены с акцепторным **1b,d** и донорным **1e** заместителями в ароматическом ядре. Ацетат 1-циклогексеназоциклогексанола **1g** выбрали в качестве стерически загруженного азоалкена. Кроме того, мы сочли целесообразным ввести акцепторный заместитель к связи C=C (субстраты **1h-j**), поскольку при окислительном аминоазиридинировании олефинов такая модификация структуры обычно увеличивает выход аддукта [1].



1, 2 h $R = \text{Ph}$, $R' = \text{H}$; **i** $R = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{H}$; **j** $R = \text{Ph}$, $R' = \text{Me}$

Реакцию проводили при эквимольном соотношении реагентов, добавляя попеременно небольшими порциями соответствующий N-аминогетероцикл и Pb(OAc)_4 к охлажденному до $(-20) - (-30)^\circ\text{C}$ раствору азоциклоалкена **1** в хлористом метиле в присутствии избытка поташа. Разделение реакционных смесей проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле. В результате для обоих N-аминогетероциклов с большинством 1-азоциклогексенов **1c,d,f,g** и всеми 3-азоциклогексен-2-онами **1h-j** с выходом от 10 до 57% получены аддукты по двойной углерод-углеродной связи – бициклические азоазиридины **2** или **3**. При разделении смесей продуктов реакций с азоциклопентенами **1a,b** и 4-(циклогексен-1-илазо)анизолом (**1e**) выделены бициклические 1,2,3-триазолы **4a,b,e**. Ни в одном из проведенных превращений не зафиксировано ни аддуктов по азогруппе, ни дигидразонов 1,2-дикарбонильных соединений.

Помимо азоазиридинов **2**, **3** или триазолов **4**, в реакционных смесях всегда присутствуют фталимид или 2-метилхиназолин-4(3H)-он – продукты дезаминирования исходных N-аминогетероциклов. Их образование типично для реакций окисления N-аминофталимида и родственных ему соединений [6, 7] и всегда конкурирует с окислительным присоединением по кратным связям или неподеленным парам электронов. Поэтому выход продуктов дезаминирования обычно может рассматриваться как мера "инертности" субстрата. Однако образование 2H-триазолов **4** представляет исключение, поскольку при любом его механизме фталимид или 2-метилхиназолин-4(3H)-он должны отщепляться уже *после* взаимодействия с азоалкеном и здесь они являются продуктом основной, а не побочной реакции.

Состав бициклических 1,2,3-триазолов **4** и большинства азоазиридинов **2**, **3** подтверждается данными элементного анализа, их строение – спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C , а для азоазиридинов и масс-спектрами, в которых удается зафиксировать пики молекулярных ионов. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании сопоставления спектров всей серии полученных соединений, а также литературных данных с привлечением аддитивных схем [3–5, 8, 9].

Некоторые азо-7-азабицикло[4.1.0]гептаны оказались довольно нестабильными в растворе CDCl_3 , поэтому при регистрации их спектров ЯМР ^{13}C для контроля состояния образца мы записывали спектры ЯМР ^1H до и после регистрации углеродного спектра. Низкая устойчивость азоазиридинов осложняет выполнение их элементных анализов, а также получение масс-спектров. Так, в масс-спектре (ЭУ) 6-(4-нитрофенил)азо-7-фталимидо-7-азабицикло[4.1.0]гептан-2-она (**2i**) при прямом вводе образца в стандартных условиях пик молекулярного иона отсутствует. Это связано с тем, что при сравнительно медленном нагревании пробы разложение образца происходит задолго до его испарения. Пик молекулярного иона азоазиридина **2i** удалось зарегистрировать лишь при быстром нагревании образца выше $400\text{ }^\circ\text{C}$, однако интенсивность его и в этом случае невелика. Основными в обоих масс-спектрах являются сигналы продуктов разложения азоазиридина.

Характерной особенностью производных N-аминоазиридина является медленная в шкале времени ЯМР инверсия эндоциклического атома азота [8], что часто приводит к появлению в их спектрах сигналов двух инвертомеров. В спектрах ЯМР N-фталимидазиридинов **2** виден только один комплект сигналов и отсутствуют признаки замедленных динамических процессов, что указывает на их существование в единственной, более устойчивой форме. Положение сигналов азиридиновых протонов *син*- и *анти*-инвертомеров обычно резко различается [8], а для всех азо-7-азабицикло[4.1.0]гептанов **2** они лежат в достаточно узком интервале 3.70–4.25 м. д., поэтому можно полагать, что все эти азоазиридины относятся к одному ряду стереоизомеров. Поскольку эффективный объем азогруппы явно меньше, чем тетраметиленовой цепочки бициклической системы, это, скорее всего, инвертомеры с *син*-расположением азогруппы и фталимидного заместителя (*Z*-инвертомеры) (ср. [4, 5]).

Подтверждением этого служит аномально сильнополюсный сигнал протонов группы CH_3COO (1.63 м. д.) в спектре ЯМР ^1H аддукта **2g**, лежащий далеко за пределами обычного для нее интервала химических сдвигов 1.9–2.2 м. д. (в исходном азосоединении **1g** он равен 2.11 м. д.). Его положение можно объяснить только попаданием ацетоксигруппы в область магнитного экранирования фталимидным фрагментом. Оптимизация геометрии различных конформеров *E*- и *Z*-инвертомеров аддукта **2g** методом молекулярной механики (поле AMBER) и полуэмпирическими методами AM1 и PM3 показала, что это возможно лишь при *син*-расположении фталимидного заместителя и азогруппы.

Можно полагать, что при переходе от фталимидоазиридинов **2** к соединениям ряда **3**, имеющим при атоме азота более стерически требовательный 2-метил-4-оксохиназолинильный заместитель, *Z*-инвертомер также будет более термодинамически стабильным. Однако в спектрах ЯМР ^1H аддуктов **3c,d,f** с 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-оном имеются явные признаки замедленных в шкале времени ЯМР динамических процессов и даже появления второй формы, четко видной в спектрах изопропилазоазиридина **3f**. Так, сигналы азиридинового протона, метильной группы и ароматического протона Н-5 гетероциклического фрагмента заметно уширены. При этом интенсивность сигнала азиридинового протона при ~4 м. д. несколько занижена, но наряду с ним присутствует дополнительный широкий сигнал в области 3.0–3.4 м. д.

Наблюдаемая картина может объясняться проявлением в спектрах ЯМР аминоксазиридинов **3** заторможенного вращения по связи N–N. Поскольку ван-дер-ваальсов радиус метильной группы значительно больше, чем атома кислорода, а заместители в шестичленном цикле оксохиназолинильного радикала находятся заметно ближе к азиридиновому фрагменту, чем карбонильные группы пятичленного фталимидного цикла, барьер вращения по связи N–N асимметричного оксохиназолинильного заместителя может быть достаточно высок для того, чтобы можно было наблюдать в спектрах признаки заторможенного вращения и даже сигналы отдельных ротамеров.

Примечательной особенностью спектров ЯМР ^1H азоазиридинов **2f** [3] и **3f** является диастереотопность метильных групп изопропильного фрагмента, а спектра ЯМР ^{13}C фталимидоазиридина **2g** – попарная диастереотопность противоположащих атомов $\text{C}_{(2,6)}$ и $\text{C}_{(3,5)}$ циклогексильного заместителя.

Число сигналов в спектрах ЯМР бициклических 2H-триазолов **4**, а также характер мультиплетов в их протонных спектрах указывают на магнитную эквивалентность противоположащих групп атомов в молекуле. Это согласуется с предлагаемой нами структурой **4** (локальная симметрия C_{2v}), но полностью исключает для них строение изомерных 1H-триазолов.

За исключением аддукта 1-изопропилазоциклогексена с 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-оном **3f**, который является слабоокрашенным зеленоватым маслом, остальные азоазиридины – окрашенные (оранжевые, желтые или зеленоватые) кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Их стабильность сильно

зависит от типа заместителя у азогруппы. Так, азоазиридины с акцепторным заместителем у азогруппы медленно разлагаются уже в процессе хранения при комнатной температуре. Особенно нестабильны соединения **2d** и **2i** с *n*-нитрофенильным заместителем, которые быстро разлагаются в растворе CDCl₃ в смесь фталимида и бициклического триазола **4d** или **4i** соответственно. В то же время, *S*-изопропилазоазиридины **2f**, **3f** не изменяются в растворе хлороформа даже при небольшом нагревании в течение нескольких суток.

В связи с этим отметим, что в спектре ЯМР ¹H смеси продуктов реакции 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она с 1-нитро-4-(циклопентен-1-илазо)бензолом **1b** до ее разделения на колонке с силикагелем виден уширенный триплет при 3.93 м. д., который отсутствует в спектрах всех выделенных с колонки соединений. Не исключено, что этот сигнал соответствует протону азоазиридина **3b**, разлагающегося на силикагеле до 1,2,3-триазола **4b**. Невысокая стабильность предполагаемого азо-6-азабицикло[3.1.0]гексана **3b** с 4-нитрофенильным заместителем у азогруппы хорошо согласуется с отмеченной выше закономерностью. Также в соответствии с нею, из реакции *N*-аминофталимида с 1-изопропилазоциклопентеном нам ранее удалось выделить и охарактеризовать соответствующий 1-изопропилазо-6-азабицикло[3.1.0]гексан [3].

Рассматривая влияние структуры реагентов на ход окислительного присоединения *N*-аминофталимида и 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к сопряженным азоциклоалкенам **1a–j**, можно сразу же отметить, что с обоими *N*-аминогетероциклами реакция идет очень сходно, хотя выходы аддуктов с *N*-аминофталомидом обычно несколько выше. Возможно это объясняется просто большей стерической загруженностью 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она. Переход от арилазоциклогексенов **1c,d** к соответствующим арилазоциклогексенам **1h–j** сравнительно мало влияет на препаративные выходы *S*-азоазиридинов **2**. В то же время, выход и состав продуктов реакции сильно зависят от заместителя при азогруппе и от размера карбоцикла в азоциклоалкене.

Так, явно плохо идет присоединение к 4-(циклогексен-1-илазо)анизолу (**1e**), который почти полностью возвращается из реакции с *N*-аминофталомидом и с обоими *N*-аминогетероциклами с низким выходом дает 2-(4-метоксифенил)триазол **4e**. Также невысок выход аддукта **2g** с ацетатом **1g**, в котором при азогруппе стоит объемистый третичный заместитель. Причины этого, возможно, чисто стерические. В реакциях с азоциклопентенами мы чаще выделяли 2H-триазолы, а с азоциклогексенами – соответствующие *S*-азоазиридины.

В итоге мы показали, что образование не только азоазиридинов, но и 1,2,3-триазолов является общим в ряду сопряженных азоциклогексенов и азоциклопентенов. Мы полагаем, что независимо от размера цикла олефинового фрагмента, окислительное присоединение *N*-аминогетероциклических соединений к сопряженным азоциклоалкенам проходит по двойной углерод-углеродной связи и дает азоазиридины. Образование бициклических 2H-1,2,3-триазолов является результатом их вторичных превращений. Изучению возможности получения бициклических 1,2,3-триазолов разложением азоазиридинов посвящена наша следующая статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на приборах Gemini 2000 (200 и 50 МГц соответственно) фирмы Varian и DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно) фирмы Bruker в CDCl_3 , внутренний стандарт сигналы остаточных протонов (7.25 м. д.) и атома углерода (77.0 м. д.) растворителя. Для отнесения сигналов атомов углерода использовали спектры ДЕПТ. Масс-спектры получали на масс-спектрометрах MAT 95 фирмы Finnigan и MX-1303. Использовали ионизацию методом электронного удара (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) и метод FАВ (Cs источник, 20 кВ, 0.2 мкА) в матрице 3-нитробензилового спирта. Элементные анализы выполнены на автоматическом С,Н,N-анализаторе HP-185В фирмы Hewlett-Packard. Температуры плавления измерены на нагревательном столе типа Voetius с визуальным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik с точностью 0.2 °С. Состав реакционных смесей и полученных при их разделении фракций, а также чистоту выделенных препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Polygram sil G/UV₂₅₄ и Alugram sil G/UV₂₅₄ фирмы Macherey-Nagel.

Использованные в работе сопряженные азодиклоалкены синтезировали по известным литературным методикам или на их основе [10–15].

Окислительное присоединение N-аминогетероциклов к азодиклоалкенам (общая методика). К суспензии 966 мг (7 ммоль) (690 мг (5 ммоль)) поташа в 50 мл безводного хлористого метилена, содержащей 1 ммоль азосоединения, при интенсивном перемешивании и охлаждении до -20 – -30 °С в течение 30 мин небольшими порциями попеременно добавляют 162 мг (1 ммоль) N-аминофталимида [16] (175 мг 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она [17]) и 520 мг (1 ммоль) тетраацетата свинца, содержащего ~15% уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают еще 20 мин при -20 – -30 °С, затем дают нагреться до 12–16 °С и фильтруют через слой силикагеля толщиной 1.5–20 см. Вязкий осадок неорганических солей промывают хлористым метиленом до бесцветного фильтрата. Растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса при пониженной температуре, маслообразный остаток разделяют на колонке с силикагелем (40–63 мкм) в системе гексан (или петролейный эфир) – эфир, 5:1, постепенно увеличивая долю последнего.

Присоединение N-аминофталимида к 1-нитро-4-(циклогексен-1-илазо)бензолу (1d) (0.5 ммоль). Получают 44 мг (38%) исходного азосоединения **1d**, 24 мг (33%) фталимида и 112 мг (57%, 93% с учетом возврата исходного азосоединения) 1-(4-нитрофенил)азо-7-фталимидо-7-азабицикло[4.1.0]гептана (**2d**), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 109.8–110.3 °С, R_f 0.15 (петролейный эфир – эфир, 5:1). Наблюдается быстрое разложение азиридина в растворе CDCl_3 методами ТСХ и спектроскопии ЯМР. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.30–1.75 (4H, м, H-3, -4), 2.04–2.28 (2H, м, H-5), 2.49 (1H, м, H-2), 2.93 (1H, м, H-2), 3.91 (1H, д, д, $J = 5.3$, $J = 1.3$, H-6), 7.53 (2H, д, $J = 9.2$, Ar), 7.65–7.77 (4H, м, PiN), 8.18 (2H, д, $J = 9.2$, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.9 и 20.2 ($C_{(3,4)}$), 23.3 и 23.5 ($C_{(2,5)}$), 52.0 ($C_{(6)}$), 74.1 ($C_{(1)}$), 122.8, 123.0 (PiN , $C_{(3,6)}$ и Ar, $C_{(2,6)}$), 124.6 (Ar, $C_{(3,5)}$), 130.5 (PiN , $C_{(1,2)}$), 134.1 (PiN , $C_{(4,5)}$), 148.5 (Ar, $C_{(1)}$), 155.0 (Ar, $C_{(4)}$), 165.0 (PiN , C=O). Масс-спектр (FAB), m/z (I , %): 393 (22), 392 [$M^+ + 1$] (54), 391 [M^+] (33), 327 (30), 308 (25), 307 (100), 289 (60), 281 (42), 267 (25), 245 (85), 244 (40), 221 (27), 207 (43).

Присоединение N-аминофталимида к 4-(циклогексен-1-илазо)анизолу (1e) (1.6 ммоль). Получают 191 мг (55%) исходного азосоединения **1e**, 206 мг (88%) фталимида и 192 мг маслообразного остатка, который, по данным спектроскопии ЯМР, является смесью исходного азосоединения **1e** и 2-(4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидро-2H-бензо-1,2,3-триазола (**4e**) в молярном соотношении 5.4:1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц), сигналы 4-(циклогексен-1-илазо)анизола **1e**: 1.70–1.78 (4H, м, H-4, -5), 2.40–2.50 (4H, м, H-3, -6), 3.85 (3H, с, CH_3O), 6.88 (1H, т, H-2), 6.95 (2H, д, $J = 9$, Ar, H-3, -5), 7.72 (2H, д, $J = 9$, Ar, H-2, -6); сигналы триазола: 1.90–1.95 (4H, м, H-5, -6), 2.84–2.88 (4H, м, H-4, -7), 3.84 (3H, с, CH_3O), 6.95 (2H, д, $J = 9$ Гц, Ar, H-3, -5), 7.92 (2H, д, $J = 9$ Гц, Ar, H-2, -6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., сигналы азосоединения **1e**: 22.1 и 22.4 ($C_{(4,5)}$), 22.8 ($C_{(3)}$), 26.3 ($C_{(6)}$), 55.5 (MeO), 114.1 (Ar, $C_{(3,5)}$), 123.9 (Ar, $C_{(2,6)}$), 139.9 ($C_{(2)}$), 147.1 (Ar, $C_{(1)}$), 155.0 (Ar, $C_{(4)}$), 161.1 ($C_{(1)}$); сигналы триазола **4e**: 21.9 ($C_{(5,6)}$), 23.1 ($C_{(4,7)}$), 55.5 (CH_3O), 114.3 (Ar, $C_{(3,5)}$), 119.7 (Ar, $C_{(2,6)}$), 145.1 ($C_{(3a,7a)}$ и Ar, $C_{(1)}$), 158.7 (Ar, $C_{(4)}$).

Присоединение N-аминофталимида к ацетату 1-(1-циклогексенилазо)циклогексанола (1g) (3.5 ммоль). Получают 356 мг (41%) исходного азосоединения **1g** и 146 мг (10%) 1-(1-ацетоксициклогексил)азо-7-фталимидо-7-азабицикло[4.1.0]гептана (**2g**), желтые кристаллы, т. пл. 114–117 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.19–1.82 (м, H-2', -3, -3', -4, -4',

-5', -6'), 1.63 (с, MeCOO) и 1.99–2.13 (м, Н-2, -5) в сумме 19Н; 2.33 (1Н, м, Н-5), 2.60 (1Н, м, Н-2), 3.73 (1Н, д, $J = 4.9$, Н-6), 7.63–7.75 (4Н, м, *PiN*). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.9 и 20.1 ($\text{C}_{(3,4)}$), 21.2 (AcO), 22.9 и 23.3 ($\text{C}_{(2,5)}$), 21.8, 21.9, 24.9, 32.6 и 32.8 ($\text{C}_{(2;3;4;5;6)}$), 49.5 ($\text{C}_{(6)}$), 71.7 ($\text{C}_{(1)}$), 102.4 ($\text{C}_{(1)}$), 122.6 (*PiN*, $\text{C}_{(3,6)}$), 130.7 (*PiN*, $\text{C}_{(1,2)}$), 133.7 (*PiN*, $\text{C}_{(4,5)}$), 164.9 (*PiN*, C=O), 168.9 (AcO, C=O). Масс-спектр (ЭУ), m/z (I , %): 410 [M^+] (12), 368 (16), 350 (4), 325 (35), 299 (17), 267 (17), 264 (14), 248 (100), 222 (99), 207 (39), 179 (33), 167 (31), 154 (96), 130 (89), 109 (86), 104 (20). Найдено, %: С 64.67; Н 6.35; N 13.43. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 64.38; Н 6.39; N 13.65.

Последние фракции содержали 145 мг (28%) фталимида.

Присоединение N-аминофталимида к 3-фенилазоциклогексен-2-ону (1h) (2.4 ммоль). Получают 311 мг (65%) исходного соединения **1h**, 198 мг (56%) фталимида и 268 мг (31%, 88% с учетом возврата исходного азосоединения) 6-фенилазо-7-фталимидо-7-азабицикло[4.1.0]гептанона-2 (**2h**), желтые кристаллы, т. пл. 172 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.86–1.95 (1Н, м, Н-4), 2.09–2.30 (2Н, м, Н-3, -4), 2.61–2.76 (3Н, м, Н-3, -5), 4.23 (1Н, с, Н-1), 7.34–7.40 (3Н, м, Ph, Н-3, -4, -5), 7.47–7.50 (2Н, м, Ph, Н-2, -6), 7.67–7.79 (4Н, м, *PiN*). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.6 ($\text{C}_{(4)}$), 23.2 ($\text{C}_{(3)}$), 36.8 ($\text{C}_{(5)}$), 54.3 ($\text{C}_{(1)}$), 74.5 ($\text{C}_{(6)}$), 122.4 и 123.2 (*PiN*, $\text{C}_{(3,6)}$ и Ph, $\text{C}_{(2,6)}$), 129.0 (Ph, $\text{C}_{(3,5)}$), 130.3 (*PiN*, $\text{C}_{(1,2)}$), 131.4 (Ph, $\text{C}_{(4)}$), 134.1 (*PiN*, $\text{C}_{(4,5)}$), 151.6 (Ph, $\text{C}_{(1)}$), 164.2 (*PiN*, C=O), 201.1 ($\text{C}_{(2)}$).

Присоединение N-аминофталимида к 3-(4-нитрофенил)азоциклогексен-2-ону (1i) (2.3 ммоль). При фильтровании через слой силикагеля собирают несколько фракций фильтрата по изменению интенсивности окраски раствора. В последней, бесцветной фракции содержался только фталимид (77 мг). Остальные фракции объединяют, растворитель отгоняют в вакууме. Маслообразный остаток (849 мг) растирают в минимальном количестве эфира до появления осадка, его отфильтровывают (фталимид 27 мг), фильтрат упаривают. При повторении процедуры получают еще 56 мг фталимида (общий выход фталимида 160 мг (47%)). Маслообразный остаток после упаривания фильтрата (671 мг), по данным спектроскопии ЯМР ^1H , является смесью исходного азосоединения **1i** и азиридина **2i** в молярном отношении ~1.8:1 (346 мг (62%) **1i** и 317 мг (34%, 88% с учетом возврата исходного азосоединения) **2i**) и содержит следы фталимида. Его растворяют в минимальном количестве хлористого метилена, добавляют гексан до помутнения раствора, смесь оставляют на холоду на несколько часов. Осадок отфильтровывают (исходное азосоединение **1i**), фильтрат упаривают (206 мг, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , смесь исходного азосоединения **1i** и азиридина **2i**, 1:4). При повторении процедуры выделяют 141 мг (15%) 6-(4-нитрофенил)азо-7-фталимидо-7-азабицикло[4.1.0]гептанона-2 (**2i**), оранжевые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.88–1.93 (1Н, м, Н-4), 2.14–2.31 (3Н, м, Н-3, -4), 2.64–2.65 (2Н, м, Н-5), 4.24 (1Н, с, Н-1), 7.61 (2Н, д, $J = 8.2$, Ar, Н-2, -6), 7.70–7.80 (4Н, м, *PiN*), 8.22 (2Н, д, $J = 9.2$, Ar, Н-3, -5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.3 ($\text{C}_{(4)}$), 23.1 ($\text{C}_{(3)}$), 36.7 ($\text{C}_{(5)}$), 54.9 ($\text{C}_{(1)}$), 75.3 ($\text{C}_{(6)}$), 123.0 и 123.3 (*PiN*, $\text{C}_{(3,6)}$ и Ar, $\text{C}_{(2,6)}$), 124.7 (Ar, $\text{C}_{(3,5)}$), 130.1 (*PiN*, $\text{C}_{(1,2)}$), 134.4 (*PiN*, $\text{C}_{(4,5)}$), 148.9 (Ar, $\text{C}_{(1)}$), 154.6 (Ar, $\text{C}_{(4)}$), 164.2 (*PiN*, C=O), 200.3 ($\text{C}_{(2)}$). Масс-спектр (ЭУ) получают при быстром нагревании образца выше 400 °С, m/z (I , %): 405 [M^+] (3), 366 (37), 349 (35), 319 (28), 276 (39), 259 (43), 258 (60), 216 (100), 162 (83), 148 (52), 147 (83), 130 (44), 122 (79), 104 (78), 93 (78), 91 (79). В масс-спектре, полученном в стандартных условиях съемки, основными были сигналы с m/z 258 и 147, которые являются пиками молекулярных ионов триазола **4i** и фталимида. Пик молекулярного иона азиридина **2i** появляется лишь при быстром нагревании образца выше 400 °С.

Присоединение N-аминофталимида к 5,5-диметил-3-фенилазоциклогексен-2-енону (1j) (3.5 ммоль). Получают 437 мг (55%) соединения **1j**, 167 мг (33%) фталимида и 595 мг (44%, 97% с учетом возврата исходного азосоединения) 4,4-диметил-6-фенилазо-7-фталимидо-7-азабицикло[4.1.0]гептанона-2 (**2j**), желтые кристаллы, т. пл. 113 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.90 (3Н, с, CH_3), 1.16 (3Н, с, CH_3), 2.07 (1Н, д, $J = 13.3$, Н-3), 2.21 (1Н, д, $J = 14.8$, Н-5), 2.70 (1Н, д, $J = 13.8$, Н-3), 3.22 (1Н, д, $J = 14.3$, Н-5), 4.13 (1Н, с, Н-1), 7.33–7.35 (3Н, м, Ph, Н-3, -4, -5), 7.46–7.48 (2Н, д, $J = 7.2$, Ph, Н-2, -6), 7.67–7.79 (4Н, м, *PiN*). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.9 (CH_3), 30.4 (CH_3), 35.2 ($\text{C}_{(4)}$), 35.9 ($\text{C}_{(3)}$), 50.0 ($\text{C}_{(5)}$), 54.0 ($\text{C}_{(1)}$), 76.1 ($\text{C}_{(6)}$), 122.5 и 123.2 (*PiN*, $\text{C}_{(3,6)}$ и Ph, $\text{C}_{(2,6)}$), 129.0 (Ph, $\text{C}_{(3,5)}$), 130.2 (*PiN*, $\text{C}_{(1,2)}$), 131.4 (Ph, $\text{C}_{(4)}$), 134.1 (*PiN*, $\text{C}_{(4,5)}$), 151.3 (Ph, $\text{C}_{(1)}$), 164.2 (*PiN*, C=O), 202.4 ($\text{C}_{(2)}$). Найдено, %: С 67.94; Н 4.71; N 13.04. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.03; Н 5.19; N 14.42.

Присоединение 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к циклопентен-1-илазобензолу (1a) (5 ммоль). Маслообразный остаток (692 мг) растворяют в минимальном количестве эфира, образовавшийся осадок отфильтровывают (336 мг (42%) хиназолинона). Фильтрат упаривают на ротормном испарителе, выход 2-фенил-2,4,5,6-тетрагидроциклопента-1,2,3-триазола (**4a**) 344 мг (37%), белые кристаллы, т. пл. 62 °С (62–64 °С [4, 5]). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C полученного препарата совпадают с данными [4, 5].

Присоединение 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к 1-нитро-4-(циклопентен-1-илазо)бензолу (1b) (0.6 ммоль). При фильтровании через слой силикагеля собирают несколько фракций фильтрата по изменению интенсивности окраски раствора. В последней бесцветной фракции содержится только 2-метилхиназолин-4(3H)-он (53 мг). Остальные фракции объединяют, растворитель отгоняют в вакууме. В спектре ЯМР ¹H полученной смеси наблюдают характерный триплет азиридинового протона при 3.93 м. д. Маслообразный остаток (183 мг) хроматографируют на колонке с 20 г силикагеля в системе петролейный эфир – хлористый метилен, 4:1, постепенно увеличивая ее полярность до соотношения 1:1. Получают 20 мг (15%) исходного азосоединения **1b** и 120 мг (87%) 2-(4-нитрофенил)-2,4,5,6-тетрагидроциклопента-1,2,3-триазола (**4b**), желтоватые кристаллы, т. пл. 227–229 °С (разл.), *R_f* 0.63 (эфир). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.58 (2H, кв, *J* = 7.6, H-5), 2.87 (4H, т, *J* = 7.6, H-4, -6), 8.09 (2H, д, *J* = 9.3, Ar, H-2, -6), 8.28 (2H, д, *J* = 9.3, Ar, H-3, -5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 22.1 (C_(4,6)), 28.7 (C₍₅₎), 117.9 (Ar, C_(2,6)), 125.2 (Ar, C_(3,5)), 144.6 и 145.3 (Ar, C_(1,4)), 159.0 (C_(3a,6a)). Найдено, %: C 57.61; H 4.48; N 23.39. C₁₁H₁₀N₄O₂. Вычислено, %: C 57.39; H 4.35; N 24.35.

Последние фракции содержат 27 мг 2-метилхиназолин-4(3H)-она (общий выход 80 мг (82%)).

Присоединение 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к циклогексен-1-илазобензолу (1c) (5 ммоль). Получают 200 мг (22%) исходного азосоединения **1c**, 12 мг (1%) 2-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-2H-бензотриазола (**4c**) [белые кристаллы, т. пл. 70 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.85–1.90 (4H, м, H-5, -6), 2.78–2.82 (4H, м, H-4, -7), 7.25 (1H, т, Ph, H-4), 7.42 (2H, т, Ph, H-3, -5), 7.96 (2H, д, Ph, H-2, -6). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.9 (C_(5,6)), 23.1 (C_(4,7)), 118.3 (Ph, C_(2,6)), 126.5 (Ph, C₍₄₎), 129.2 (Ph, C_(3,5)), 140.1 (Ph, C₍₁₎), 145.7 (C_(3a,7a))] и 1.209 г смеси азиридина **3c** и 2-метилхиназолин-4(3H)-она. Последнюю фракцию растирают в небольшом количестве малополярной смеси холодного петролейного эфира с эфиром. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, фильтрат упаривают на ротормном испарителе, остаток перекристаллизовывают из метанола. Выход 2-метил-3-(1-фенилазо-7-азабицикло[4.1.0]гепт-7-ил)хиназолин-4(3H)-она (**3c**) 653 мг (37%, 47% с учетом возврата исходного азосоединения), желтые иглы, т. пл. 98–101 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.50–1.76 (4H, м, H-3, -4), 1.97–2.21 (2H, м, H-5), 2.38 (3H, с, CH₃), 2.62–2.70 (1H, м, H-2), 2.94–3.01 (1H, м, H-2); 3.20, широкий сигнал, и 3.98 (д, *J* = 4.1) в сумме 1H, H-6; 7.26–7.46 (6H, м, Ph и *MeQN*, H-6), 7.57–7.72 (2H, м, *MeQN*, H-7, -8), 8.24 (1H, д, *J* = 8, *MeQN*, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.8, 20.5, 23.2, 23.6 (C_(2,3,4,5)), 22.6 (*MeQN*, Me), 53.0 (C₍₆₎), 76.6 (C₍₁₎), 121.4 (C_(4a)), 122.1 (Ph, C_(2,6)), 126.0, 126.1, 126.4 (*MeQN*, C_(5,6,8)), 128.8 (Ph, C_(3,5)), 131.2 (Ph, C₍₄₎), 133.5 (*MeQN*, C₍₇₎), 145.9 (C_(8a)), 151.4 (Ph, C₍₁₎), 154.0 (*MeQN*, C₍₂₎), 160.1 (*MeQN*, C₍₄₎). Найдено, %: C 70.24; H 5.96; N 19.91. C₂₁H₂₁N₅O. Вычислено, %: C 70.20; H 5.85; N 19.50.

Выход 2-метилхиназолин-4(3H)-она 365 мг (45%).

Присоединение 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к 1-нитро-4-(циклогексен-1-илазо)бензолу (1d) (2 ммоль). Получают 54 мг (12%) исходного азосоединения **1d**, 364 мг 2-метил-3-(1-(4-нитрофенил)азо-7-азабицикло[4.1.0]гепт-7-ил)хиназолин-4(3H)-она (**3d**) (45%, 51% с учетом возврата исходного азосоединения), желтые кристаллы, т. пл. 180.4–181.1 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.47–1.82 (4H, м, H-3, -4), 2.04–2.24 (2H, м, H-5), 2.35 (3H, уш. с, *MeQN*, CH₃), 2.62–2.74 (1H, м, H-2), 3.00 (1H, д. д, *J* = 14.6, *J* = 8, *J* = 6, H-2); 3.39, уш. с, и 4.15, уш. с (1H, H-6); 7.40–7.48 (3H, м, Ar, H-2, -6 и *MeQN*, H-6), 7.60 (1H, д, *J* = 8, *MeQN*, H-8), 7.72 (1H, т, *J* = 7.8, *MeQN*, H-7), 8.15–8.18 (3H, м, Ar, H-3, -5 и *MeQN*, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.7 и 20.4 (C_(3,4)); 22.7 (*MeQN*, CH₃); 23.2 и 23.5 (C_(2,5)); 54.2 (C₍₆₎), 76.0 (C₍₁₎), 122.9 (C_(4a), Ar, C_(2,6)); 124.7 уш. сигнал, 126.3 уш. сигнал, 126.4 и 126.7 (Ar, C_(3,5) и *MeQN*, C_(5,6,8)); 133.9 (*MeQN*, C₍₇₎), 146.0 (C_(8a)), 148.1 (Ar, C₍₁₎), 154.3 и 155.2 (Ar, C₍₄₎ и *MeQN*, C₍₂₎), 160.1 (*MeQN*, C₍₄₎). Масс-спектр (FAB), *m/z* (*I*, %): 405 [M⁺] (84), 369 (74), 338 (48), 307 (65), 289 (52), 282 (32), 245 (100). Найдено, %: C 62.47; H 5.20; N 19.86. C₂₁H₂₀N₆O₃. Вычислено, %: C 62.37; H 4.99; N 20.78.

Последние фракции содержат 99 мг (31%) 2-метилхиназолин-4(3H)-она.

Присоединение 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к 4-(циклогексен-1-илазо)-анизолу (1e) (2 ммоль). Получают 42 мг (10%) исходного азосоединения **1e**, 30 мг (7%) 2-(4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидро-2H-1,2,3-триазола (**4e**), 110 мг смеси нескольких соединений с близкими временами удерживания в смеси петролейный эфир – эфир, 5:1, (в спектре ЯМР ¹H которой нет сигналов в области 3–5 м. д.) и 100 мг (31%) хиназолинона.

Соединение 4e. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.89 (4H, м, H-5, -6), 2.80 (4H, м, H-4, -7), 3.84 (3H, с, MeO), 6.95 (2H, д, J = 9, Ar, H-3, -5), 7.89 (2H, д, J = 9, Ar, H-2, -6). Спектр ЯМР ¹³C: 21.8 (C_(5,6)), 23.1 (C_(4,7)), 55.5 (MeO), 114.3 (Ar, C_(3,5)), 119.8 (Ar, C_(2,6)), 145.1 (C_(3a,7a) и Ar, C₍₁₎), 158.4 (Ar, C₍₄₎).

Присоединение 3-амино-2-метилхиназолин-4(3H)-она к 1-изопропилазоциклогексену (1f) (4 ммоль). Получают 46 мг (7%) исходного азосоединения **1f** и 628 мг (48%, 52% с учетом возврата исходного азосоединения) 3-(1-изопропилазо-7-азабицикло[4.1.0]гепт-7-ил)-2-метилхиназолин-4(3H)-она (**3f**), зеленоватое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.05 (д, J = 6.8) и 1.06 (д, J = 6.6), 6H, *i*-Pr, 2CH₃; 1.30–1.60 (4H, м, H-3, -4), 1.92–2.09 (2H, м, H-5); 2.34, с, и 2.40, с (3H, MeQN, CH₃); 2.43–2.67 (2H, м, H-2), 3.59 (1H, септ, J = 6.6, *i*-Pr, CH); 3.05, уш. с, и 3.85 (1H, д, J = 4.2, H-6); 7.23 (1H, т, J = 7.2, MeQN, H-6), 7.40–7.55 (2H, м, MeQN, H-7, -8), 8.10 (д, J = 7.2) и 8.01–8.06 м (1H, MeQN, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: сигналы основного ротамера, 19.7 (*i*-Pr, 2CH₃), 19.6 и 20.2 (C_(3,4)), 22.6 (MeQN, CH₃), 22.8 (C₍₅₎), 23.2 (C₍₂₎), 50.9 (C₍₆₎), 67.9 (*i*-Pr, CH), 74.5 (C₍₁₎), 121.3 (C_(4a)), 125.7, 125.9, 126.2 (MeQN, C_(5,6,8)), 133.2 (MeQN, C₍₇₎), 145.8 (C_(8a)), 153.9 (MeQN, C₍₂₎), 159.8 (MeQN, C₍₄₎); сигналы минорного ротамера: 20.9 (MeQN, Me), 126.1, 127.8, 128.1 (MeQN, C_(5,6,8)), 136.0 (MeQN, C₍₇₎), 146.0 (C_(8a)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. А. Кузнецов, Б. В. Иоффе, *Успехи химии*, **58**, 1271 (1989).
2. А. А. Суворов, М. А. Кузнецов, *Успехи химии*, **56**, 1324 (1987).
3. М. А. Кузнецов, В. Н. Белов, С. М. Бучака, *ЖОрХ*, в печати.
4. М. А. Кузнецов, Л. М. Кузнецова, Й. Г. Шантль, *ЖОрХ*, **36**, 836 (2000).
5. М. А. Kuznetsov, L. M. Kuznetsova, J. G. Schantl, K. Wurst, *Eur. J. Org. Chem.*, 1309 (2001).
6. L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 980 (1975).
7. R. S. Atkinson, *Tetrahedron*, **55**, 1519 (1999).
8. R. S. Atkinson, J. R. Malpass, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2242 (1977).
9. Н.-О. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
10. J. G. Schantl, P. Hebeisen, *Tetrahedron*, **46**, 395 (1990).
11. J. Schantl, *Monatsh. Chem.*, **103**, 1705, 1718 (1972).
12. J. Schantl, *Monatsh. Chem.*, **105**, 220 (1974).
13. S. Brodka, H. Simon, *Chem. Ber.*, **102**, 3647 (1969).
14. B. T. Gillis, M. P. La Montagne, *J. Org. Chem.*, **33**, 762 (1968).
15. H. J. Teuber, E. Worbs, D. Cornelius, *Chem. Ber.*, **101**, 3918 (1968).
16. H. D. K. Drew, H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.*, 16 (1937).
17. D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (C)*, 576 (1970).

Санкт-Петербургский государственный
университет,
Санкт-Петербурге 198504, Россия
e-mail: mak@org.chem.lgu.spb.su

Поступило в редакцию 27.05.2004

^aInstitut für Organische Chemie,
Universität Innsbruck,
Innsbruck A-6020, Austria
e-mail: Joachim.Schantl@uibk.ac.at