

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ЭСТРАГОЛА

© 2022 г. А. А. Смоляк^{a, *}, Ю. В. Шкляев^{a, b, **}

^a Институт технической химии – филиал ФГБУН «Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН»,
Россия, 614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3

^b ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614900 Пермь, ул. Букирева, 15

*e-mail: smolyak.andrew@gmail.com

**e-mail: yushka49@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 09.06.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Взаимодействием эстрагола – природного аллилбензола – с нитрилами в среде $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ синтезированы 3-метил-1-(метилтио)-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-он, 10,11-диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидродибензо[*d,f*]индол-2,8-дион и 2-метил-2,3,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(7*H*)-он.

Ключевые слова: эстрагол, нитрилы, реакция Риттера, азотсодержащие гетероциклы

DOI: 10.31857/S0514749222110039, **EDN:** LRJHCA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес к использованию возобновляемого сырья неизменно возрастает. Это обусловлено как стремлением к использованию методов «зеленой химии», так и обширными возможностями в области синтеза гетероциклических систем. Наиболее интересными в плане гетероциклизации являются фенилпропаноиды, содержащие в своей структуре аллильный заместитель. Так, первое производное 1-арил-3-метил-3,4-дигидроизохинолина было получено [1] из метилового эфира эвгенола и метоксифенилнитрилов с выходом 1–53%. Впоследствии к подобному синтезу возвращались [2], был получен 7-метил-5-(3,4,5-триметоксифенил)-7,8-дигидро[1,3]-диоксоло[4,5-*g*]изохинолин взаимодействием сафурола с 3,4,5-триметоксифенилцианидом под действием эфира трифтористого бора в эфире с выходом 17%, тогда как с метиловым эфиром эвгенола выход соответствующего продукта составил 36%. Синтезированы производные 3,4-дигидроизохинолинов на основе природных пропаноидов – эвгенола, его метилового эфира, апиола и миристицина [3–5].

Как указано [3], при взаимодействии апиола (5-аллил-4,7-диметоксибензо[*d*][1,3]диоксолола) с алифатическими и ароматическими нитрилами образуются производные 3,4-дигидроизохинолина и только при взаимодействии с метилтиоцианатом основным продуктом становится 7-гидрокси-6,9-диметокси-3-метил-1-(метилтио)-2-азаспиро[4,5]дека-1,6,9-триен-8-он.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

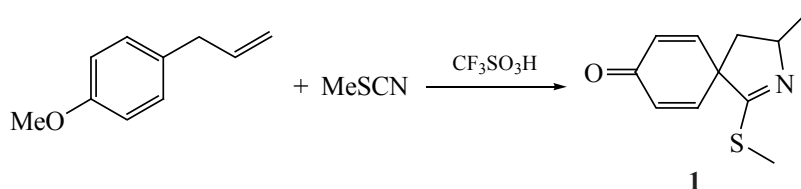
При проведении реакции эстрагола с метилтиоцианатом нами был выделен только продукт спирогетероциклизации – 3-метил-1-(метилтио)-2-азаспиро[4,5]дека-1,6,9-триен-8-он (**1**) с выходом 80% (схема 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении реакции эстрагола с метилтиоцианатом нами был выделен только продукт спирогетероциклизации – 3-метил-1-(метилтио)-2-азаспиро[4,5]дека-1,6,9-триен-8-он (**1**) с выходом 80% (схема 1).

В спектре ЯМР ^1H соединения **1** наблюдаются дублет метильной группы при 1.43 м.д., дублет дублетов группы C^4H_2 при 1.90 и 2.44 м.д., синглет группы SMe при 2.40 м.д., мультиплет H^3 при 4.37 м.д., а также АВ-система протонов H^7 , H^9 и

Схема 1



H^6 , H^{10} с двумя сильно разнесенными дублетами при 6.34 и 6.73 м.д. соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C присутствует сигнал спироатома C^5 при 61.44 м.д. и сигнал карбонильного атома углерода при 185.0 м.д.

Проведение реакций с участием бензилцианида при использовании 1 экв CF_3SO_3H привело к получению только продуктов гидролиза нитрила, а в случае ацетонитрила – к неидентифицированным продуктам. При использовании 2 экв CF_3SO_3H с ацетонитрилом выделен продукт классической реакции Риттера – *N*-[1-(4-метоксифенил)проп-2-ил]-ацетамид (**2**) (36%), а с бензилцианидом – *N*-(1-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-фенилацетамид (**3**) соответственно (схема 2).

В масс-спектре соединения **2** наблюдается пик молекулярного иона с m/z 207 и интенсивностью 0.8%. В спектре ЯМР 1H соединения **2** наблюдается дублет метильной группы при 1.07 м.д., синглет метильной группы в CH_3CO при 1.90 м.д., 2 дублета метиленовой группы при 2.60 и 2.75 м.д., синглет метоксигруппы при 3.75 м.д., мультиплет группы CH при 4.17 м.д., а также дублеты ароматических протонов при 6.82 и 7.06 м.д., интегральная интенсивность которых равна 4 протонам. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается сигнал карбонильного атома углерода при 169.3 м.д.

В спектре ЯМР 1H соединения **3** наблюдается дублет метильной группы при 1.03 м.д., дублет дублетов CH_2 при 2.60 м.д., синглет группы CH_2 при 3.39 м.д., мультиплет группы CH при 3.88 м.д., два дублета протонов фенольного кольца при 6.7 и 7.0 м.д., мультиплет фенила при 7.25 м.д., уширен-

ный дублет NH при 7.97 м.д. и синглет OH -группы при 9.21 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается сигнал карбонильного атома углерода при 169.2 м.д.

Наличие гидроксигруппы в соединении **3** свидетельствует о прохождении реакции через *inco*-атаку с образованием спиро- σ -комплекса, как это описано ранее [6]. Согласно [7], введение в бензилцианид двух метоксигрупп позволяет осуществить внутримолекулярную атаку спиро- σ -комплекса на ароматическое кольцо. Действительно, проведение реакции с 3,4-диметоксифенилацетонитрилом приводит к получению 10,11-диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидробензо[*d,f*]индол-2(1*H*)-она, который окисляется при выделении на воздухе до 10,11-диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидробензо[*d,f*]индол-2,8-диона (**4**) с общим выходом 65% (схема 3). Хроматомасс-спектр реакционной смеси показывает наличие двух пиков с m/z 325 (100%) в соотношении 1:1. В спектре ЯМР 1H смеси соединений **4** наблюдается двойной набор сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1.5. Так, в спектре ЯМР 1H наблюдаются дублеты метильных групп C^6 -Me при 1.44 (изомер **4a**) и 1.57 (изомер **4b**) м.д., и дублеты дублетов C^5H_2 при 2.09 (a), 2.71 (b), 2.98 (b), 3.33 (a) м.д., уширенный сигнал при 3.65 м.д. $C^{12b}H$ атома, синглеты метоксигрупп при 3.92 (a) и 3.95 (b) м.д., и два мультиплета C^6H при 4.42 (a), 4.72 (b) м.д. Дублеты винильных протонов наблюдаются при 5.86 и 6.61 м.д., дублеты ароматических протонов находятся при 6.76 и 7.64 м.д.

Кристаллизацией из этанола удалось выделить чистый диастереомер – (4^1S^* , $6R^*$, $12bS^*$)-

Схема 2

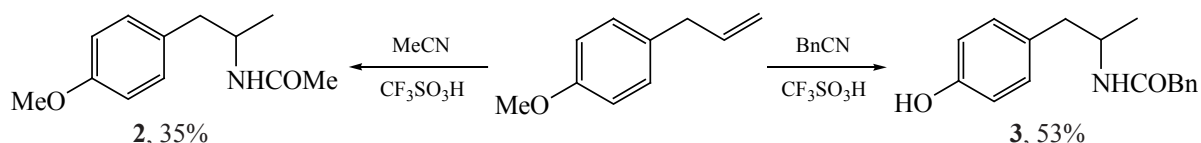
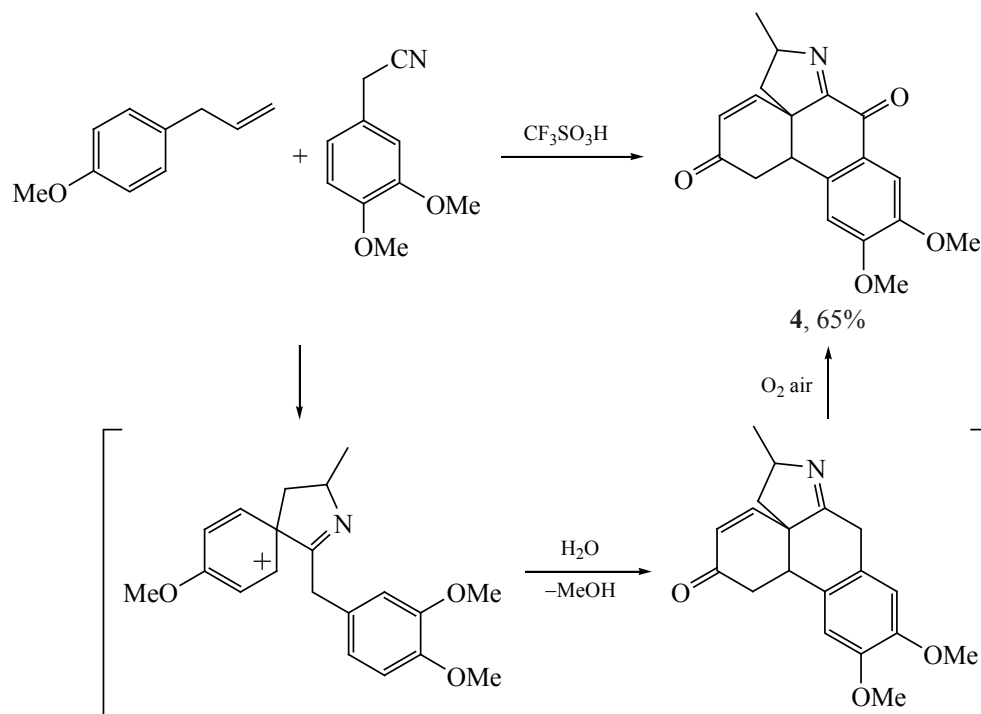


Схема 3



10,11-диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидробензо[*d,f*]индол-2,8-дион, охарактеризованный PCA (рис. 1).

Как показано ранее [8], 2-аминобензонитрил вступает в реакцию Риттера с диметилбензилкарбинолом или в трехкомпонентный синтез с вератролом и изомасляным альдегидом с образованием соответствующего производного 3,4-дигидроизохинолина, тогда как анизол и замещенные анизолы в аналогичной реакции дают производные 2,3,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акри-

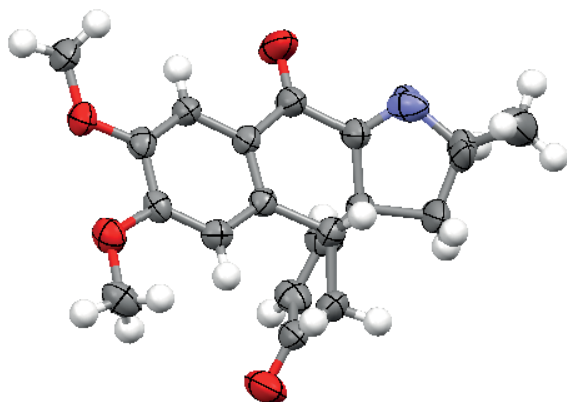


Рис. 1. Строение (4^{1S*},6R*,12bS*)-10,11-диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидробензо[*d,f*]индол-2,8-диона по данным PCA

дин-6(7*H*)-она [9]. Исходя из этого, мы ввели в реакцию 2-аминобензонитрил, что позволило получить 2-метил-2,3,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(7*H*)-он (5) (схема 4) в виде смеси диастереомеров в соотношении 4:1 с общим выходом 85% (ГХМС).

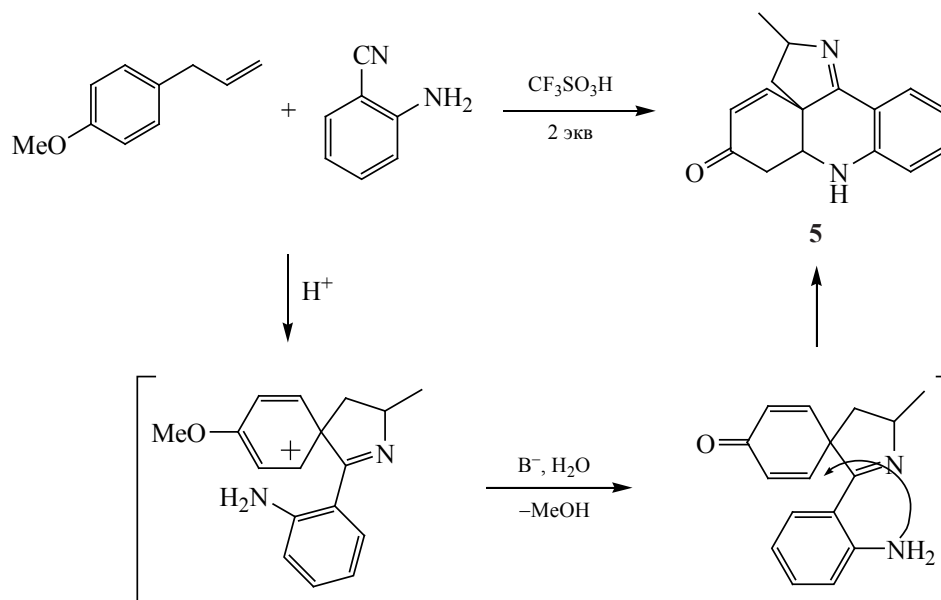
В спектре ЯМР ¹H соединения 5 наблюдается дублет метильной группы при 1.42 м.д., дублет дублетов C⁷H₂ при 1.83 м.д., мультиплет C³H при 2.84 м.д., уширенный сигнал NH при 3.43 м.д., синглет C^{7a}H при 3.91 м.д., мультиплет группы C₂H при 4.39 м.д., дублет C⁵H при 5.98 м.д., мультиплет H⁴, H¹⁰, H¹¹ при 6.68 м.д., мультиплет H⁹, H¹² при 6.91 м.д.

Окончательно строение мажорного диастереомера соединения 5a – (3a*S*,7a*R*)-2-метил-2,3,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(7*H*)-она – было доказано методом PCA его салицилата (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на ИК Фурье-спектрометре IFS 66 (Bruker, Германия) в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H соединений зарегистрированы на спектрометре

Схема 4



MercuryPlus-300 (300 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B (ЭУ, 70 эВ). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol в системе хлороформ–ацетон (9:1), проявление 5%-ным раствором хлоранила в толуоле. Элементный анализ проводили на приборе CHNS-932 фирмы «LECO Corporation», США. Рентгеноструктурные эксперименты проводили на дифрактометре Xcalibur-3 с CCD-детектором при 295(2) К (MoK_α , графитовый монохроматор, сканирование).

3-Метил-1-(метилсульфанил)-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-он (1). К смеси 0.38 г (0.0025 моль) эстрагола и 0,18 г (0.0025 моль) метилтиоционата в 10 мл хлористого метилена

прибавляли по каплям 0.75 г (0.005 моль) трифторметансульфокислоты. Нагревали с обратным холодильником 15 мин. Реакционную смесь нейтрализовали аммиаком до pH 8.0–9.0, экстрагировали хлороформом 2×50 мл. Органический слой промывали водой (2×50 мл), сушили и отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Реакционную массу хроматографировали на силикагеле смесью гексан–этилацетат, 5:1. Отбирали нужную фракцию (контроль ГХМС), элюент отгоняли. Выход 0.41 г (80%), бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 76–78°C (гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620, 1595, 1578, 1500. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.43 д (3H, 3-Me, J 6.6 Гц), 1.90 д.д (1H, H_A^4 , J_1 13.0, J_2 8.4 Гц), 2.40 с (3H, SMe), 2.44 д.д (1H, H_B^8 , J_1 2.2, J_2 6.6 Гц), 4.35 м (1H, H^3), 6.28–6.38 м (2H, $\text{H}_{\text{винил}}$), 6.69–6.76 м (2H, $\text{H}_{\text{винил}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0 (SMe), 22.3 (C^3 -Me), 45.0 (C^4 -2H), 61.4 (C^5),

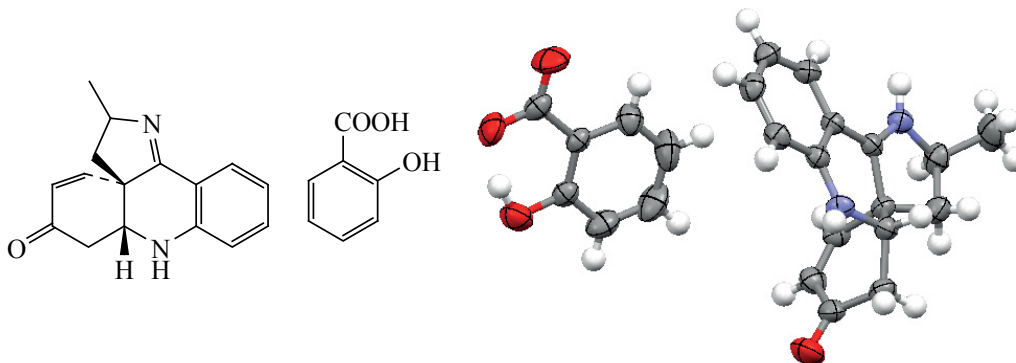


Рис. 2. Строение салицилата (3аS,7аR)-2-метил-2,3,7а,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(7*H*)-она по данным РСА

67.2 (C³H), 129.1 (C⁹H), 130.2 (C⁷H), 147.0 (C⁶H), 149.2 (C¹⁰H), 169.8 (C¹), 185.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 207 (44) [M]⁺, 192 (6) [M – Me]⁺, 134 (100), 119 (28), 106 (47), 91 (59). Найдено, %: C 64.00; H 6.41; N 6.79; S 15.75. C₁₁H₁₃NOS. Вычислено, %: C 63.74; H 6.32; N 6.76; S 15.47.

Соединения 2–5 (общая методика). К смеси 0.38 г (0.0025 моль) эстрагола и 0.0025 моль соответствующего нитрила в 10 мл хлористого метилена прибавляли по каплям 0.75 г (0.005 моль) трифторметансульфонокислоты. Кипятили с обратным холодильником 15 мин. Реакционную смесь нейтрализовали аммиаком до pH 8.0–9.0 и экстрагировали хлороформом 2×50 мл. Органический слой промывали водой (2×50), сушили и отгоняли хлороформ на ротаторном испарителе. Реакционную массу хроматографировали на силикагеле смесью гексан–этилацетат, 1:5 (контроль ГХМС). Отбирали нужную фракцию, элюент отгоняли и получали соединения 2–4.

N-[1-(4-Метоксифенил)пропан-2-ил]ацетамид (2). Выход 0.17 г (35%). Бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3236, 1607. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.07 д (3H, 3-Me, J 6.6 Гц), 1.90 с (3H, Me), 2.61 д.д (2H, J_1 13.5, J_2 7.2 Гц), 2.76 д.д (2H, J_1 13.5, J_2 6 Гц), 3.75 с (3H, OMe), 4.12–4.21 м (1H), 5.89 уш.с (1H, NH), 6.83 д (2H, 3-CH, 5CH, J 8.7 Гц), 7.06 д (2H, 2CH, 6CH, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 19.7 (Me), 23.2 (Me), 41.3 (CH₂), 46.1 (CH), 55.0 (OMe), 113.6 (C⁵), 114.2 (C³), 130.0 (C⁶), 130.1 (C¹), 130.1 (C²), 158 (C⁴), 169.3 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 207 (44) [M]⁺, 192 (6) [M – Me]⁺, 148 (100), 121 (28). Найдено, %: C 69.59; H 8.26; N 6.55. C₁₂H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 69.54; H 8.27; N 6.76. Характеристики совпадают с описанными [10].

N-[1-(4-Гидроксифенил)пропан-2-ил]-2-фенилацетамид (3). Выход 0.36 г (53%). Бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 197–199°C (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3236, 1607. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.03 д (3H, J 6.6 Гц), 2.53 д.д (2H, J_1 13.8, J_2 6.6 Гц), 2.63 д.д (2H, J_1 13.4, J_2 6.9 Гц), 3.38 с (COCH₂), 3.85–3.95 м (1H, CH), 6.67 д (2H, 3CH, 5-CH, J 8.4 Гц), 7.00 д (2H, 2CH, 6CH, J 8.4 Гц), 7.18–7.33 м (5H_{аром}), 7.96 д (1H, NH, J 8.1 Гц), 9.20 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 20.1 (Me), 41.0 (CH₂), 42.6 (COCH₂), 46.3 (CH), 115.0 (C³), 126.3 (C⁴), 128.2 (C^{3'}), 129.0 (C^{2'}, C^{6'}), 129.1 (C^{1'}), 130.1

(C²), 136.7 (C^{1'}), 155.7 (C⁴), 169.2 (CO). Найдено, %: C 75.35; H 6.66; N 5.46. C₁₆H₁₇NO₂. Вычислено, %: C 75.27; H 6.71; N 5.49.

10,11-Диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидродибензо[d,f]индол-2,8-дион (4). Выход 0.53 г (65%). Бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 133–135°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1688, 1672, 1596, 1568, 1516. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.44 д (3H, 3-Me, J 7.2 Гц) (**b** изомер), 1.57 д (3H, 3-Me, J 6.9 Гц) (**a** изомер), 2.05–2.13 м (2H, CH₂), 2.65–2.72 м (2H, CH₂), 2.77–2.84 м (1H, CH₂), 2.91–3.01 м (1H, CH₂), 3.28–3.34 м (2H, CH₂), 3.65 уш.с (2H, C^{12b}H), 3.94 с (12H, OMe), 5.82–5.89 м (2H, C⁴H), 6.59–6.62 м (2H, C¹²H), 6.76 д (2H, C⁹H, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.9 (C⁶-Me), 22.3 (C³-Me), 39.2 (C^{12b}H), 44.9 (C¹) (**a** изомер), 45.0 (C¹) (**b** изомер), 56.2 (OMe), 56.3 (OMe), 59.7 (C^{4a}), 67.0 (C⁶) (**a** изомер), 67.7 (C⁶) (**b** изомер), 108.6 (C¹²H), 109.0 (C⁹H) (**b** изомер), 110.2 (C⁹H) (**a** изомер), 127.7 (C^{8a}), 129.7 (C³H), 137.9 (C^{12a}), 148.6 (C⁹), 148.8 (C¹⁰), 155.0 (C⁴H), 169.8 (C^{7a}), 180.3 (C⁸O), 195.1 (C²O). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 (100) [M]⁺, 310 (98) [M – Me]⁺. Найдено, %: C 69.99; H 5.75; N 4.33. C₁₉H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 70.14; H 5.89; N 4.31.

2-Метил-2,3,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]-акридин-6(7H)-он (5a). Получали по общей методике, выделение осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле смесью гексан–этилацетат, 1:2. Отбирали нужную фракцию (контроль – ГХМС), элюент отгоняли, а выделившееся масло растворяли в минимальном количестве диэтилового эфира, прибавляли насыщенный раствор салициловой кислоты в том же растворителе. Выделившийся через 1–2 мин осадок отделяли и кристаллизовали из этанола. Выход 0.32 г (33%). т.пл. 201–203°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3365, 3068, 2960, 2866, 1675, 1610. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.42 д (3H, 2-CH₃, J 6.6 Гц), 1.80–1.86 м (2H, C⁷H₂), 2.84–2.90 м (2H, C³H₂), 3.43 уш.с (NH), 3.91 с (1H, C^{7a}H), 4.35–4.44 м (1H, C₂H), 5.98 д (1H, C⁵H), 6.30–6.70 м (3H_{аром}), 6.88–6.95 м (2H_{аром}), 7.25 т (1H, H⁵_{салиц}, J 7.5 Гц), 7.48 т (1H, C⁴_{салиц}, J 7.7 Гц), 7.61 д (1H, C⁴_{салиц}, J 8.1 Гц), 7.80 д (1H, C⁶_{салиц}, J 7.8 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 252 (100) [M]⁺, 237 (29) [M – CH₃]⁺, 211 (27), 168 (18). Найдено, %: C 70.60; H 5.71; N 7.22. C₁₆H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 70.75; H 5.68; N 7.17.

Рентгеноструктурное исследование соединений 4, 5. Монокристаллы соединений **4, 5** получили кристаллизацией из этанола. Рентгеноструктурные эксперименты проводили на дифрактометре «Xcalibur-3» с CCD-детектором при 295(2) К [$\lambda(\text{MoK}\alpha)$, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование]. Структура соединений **4, 5** расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена с помощью программы SHELXL-97 в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении.

Кристаллографические характеристики соединения **4**.

Брутто-формула $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Молекулярная масса 325.36, сингония моноклинная, пространственная группа $P21/n$ (14). Параметры элементарной ячейки: a 11.7162(9) Å, b 10.6902(8) Å, c 12.8247(5) Å, α 90.00°, β 91.268(6)°, γ 90.00°. Зарегистрирован в Кембриджской базе данных 08.09.2021 г. (CCDC 2108452).

Кристаллографические характеристики соединения **5**.

Брутто-формула $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Молекулярная масса 390.44, сингония моноклинная, пространственная группа $P21/n$ (14). Параметры элементарной ячейки: a 9.5153(5) Å, b 17.1351(14) Å, c 11.9287(13) Å, α 90.00°, β 98.377(7)°, γ 90.00°. Зарегистрирован в Кембриджской базе данных 08.09.2021 г. (CCDC 2108456).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что взаимодействие нитрилиевого иона – интермедиата реакции Риттера – происходит в основном путем *ипсо*-атаки на ароматическое кольцо эстрагола с образованием спиро- σ -комплекса и его дальнейших превращений в зависимости от характера введенного в реакцию нитрила.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику П.А. Слепухину (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург), предоставившему данные РСА.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по государственному заданию № 122012500098-4.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Смоляк Андрей Алексеевич ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8897-1730>

Шкляев Юрий Владимирович ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7016-1190>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ritter J.J., Murphy F.X. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 763–765.
- Janin Y.L., Decaudin D., Monneret C., Poupon M.F. *Tetrahedron*. **2004**, 60, 5481–5485. doi 10.1016/j.tet.2004.05.004
- Шкляев Ю.В., Смоляк А.А., Фирганг С.И., Коношкин Л.Д. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2012**, 61, 1610–1613. [Shklyayev Y.V., Smolyak A.A., Firgang S.I., Konyushkin L.D. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 1627–1630.] doi 10.1007/s11172-012-0217-0
- Шкляев Ю.В., Смоляк А.А., Горбунов А.А. *ЖОрХ.* **2011**, 47, 247–252. [Shklyayev Yu.V., Smolyak A.A., Gorbunov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 239–244.] doi 10.1134/S1070428011020138
- Смоляк А.А., Коношкин Л.Д., Фирганг С.И., Шкляев Ю.В. *ЖОрХ.* **2016**, 52, 1820–1823. [Smolyak A.A., Konyushkin L.D., Firgang S.I., Shklyayev Y.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1812–1816.] doi 10.1134/S1070428016120174
- Нифонтов Ю.В., Глушков В.А., Шкляев Ю.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2003**, 52, 418–421. [Nifontov Yu.V., Glushkov V.A., Shklyayev Yu.V. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 437–440.] doi 10.1023/A:1023479420744
- Шкляев Ю.В., Ельцов М.А., Рожкова Ю.С., Харитоновна А.В., Майорова О.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2010**, 59, 1222–1227. [Shklyayev Yu.V., El'tsov M.A., Rozhkova Yu.S., Kharitonova A.V., Mayorova O.A. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, 59, 1248–1253.] doi 10.1007/s11172-010-0229-6
- Рожкова Ю.С., Вшивкова Т.С., Плеханова И.В., Шкляев Ю.В. *ЖОрХ.* **2018**, 54, 97–102. [Rozhkova Yu.S., Vshivkova T.S., Plekhanova I.V. Shklyayev Yu.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 95–101.] doi 10.1134/S1070428018010086
- Rozhkova Y.S., Galata K.A., Gorbunov A.A., Shklyayev Y.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I. *Synlett*. **2014**, 25, 2617–2623. doi 10.1055/s-0034-1379228
- Coutts R.T., Jones G.R., Benderly A., Mak A.L.C. *J. Chromatograph. Sci.* **1979**, 17, 350–352. doi 10.1093/chromsci/17.6.350

Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles from Estragole

A. A. Smolyak^{a, *} and Yu. V. Shklyaev^{a, b, **}

^a *Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva, 3, Perm, 614013 Russia*

^b *Perm State National Research University, ul. Bukireva, 15, Perm, 614990 Russia*

**e-mail: smolyak.andrew@gmail.com*

***e-mail: yushka49@mail.ru*

Received January 27, 2022; revised June 9, 2022; accepted September 20, 2022

Reaction of a natural allyl benzene – estragole – with nitriles gave novel 3-methyl-1-(methylthio)-2-azaspiro[4.5]-deca-1,6,9-trien-8-one, 10,11-dimethoxy-6-methyl-1,5,6,12b-tetrahydrodibenzo[*d,f*]indole-2,8-dione and 2-methyl-2,7,7a,8-tetrahydropyrrolo[3,2-*I*]acridin-6(3*H*)-one.

Keywords: estragole, nitriles, the Ritter reaction, nitrogen-containing heterocycles