**Дивергентный синтез новых спироаннелированных азиридинов и изоксазолов путем 1,3-диполярного циклоприсоединения/перегруппировки**

***Максакова П.И.,1,2 Лукоянов А.А.,1 Таболин А.А.,1 Сухоруков А.Ю.1,2***

*Студент, 3 курс специалитета*

*1Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

*2Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*E-mail:* *pmaksakova0706@gmail.com*

В последнее время реакции 1,3-диполей с напряженными кратными связями вызывают особый интерес у химиков, поскольку позволяют в мягких условиях получать разнообразные гетероциклические системы. В своей работе мы исследовали взаимодействие шестичленных циклических нитронатов **1** (1,2-оксазин-*N*-оксидов) с напряженным циклическим алкином – циклооктином. Оказалось, что, в отличие от классического [3+2]-циклоприсоединения других стабильных *N*-оксидов, данная реакция идёт без нагревания, в мягких условиях, с высокой диастереоселективностью. При этом, продуктом реакции является не ожидаемый аддукт [3+2]‑циклоприсоединения 4‑изоксазолин **2**, а спироаннелированный 2‑ацилазиридин **3**, образующийся по перегруппировке Балдвина [1]. В результате была получена серия спиросочлененных ацилазиридинов **3** с выходами до 90%. Реакция применима к 1,2-оксазин-*N*-оксидам, содержащим разные заместители и функциональные группы R(Схема 1, путь а).


Схема 1. Общая схема дивергентного синтеза.

Необходимо отметить, что в реакции с нитронатами интермедиат **2** не выделяется, а сразу претерпевает перегруппировку, образуя ацилазиридин **3**, в то время как подобное превращение с нитронами обычно останавливается на этапе циклоприсоединения (циклоаддукта), и дальнейшая перегруппировка требует значительного нагрева. Важно, что в ходе реакции образуется два новых стереоцентра, таким образом, продукты **3** могут содержать до 5 стереоцентров с заданной конфигурацией, что позволяет использовать данный метод синтеза для стереохимически сложных структур.

Также мы выяснили, что добавление кислоты Льюиса способно изменить направление реакции. Так, при использовании субстратов **1**, содержащих атом водорода в 3-м положении (R=H), кислота Льюиса способствует гетеролитическому расщеплению *N–O* связи в циклоаддукте **2**, что приводит к селективному получению изоксазолов **4** (Схема 1, путь б).

Строение и стереохимия спироазиридинов **3** и изоксазолов **4** были подтверждены методами ядерного магнитного резонанса, в том числе двумерного (HMBC, HSQC, NOESY, COSY), масс-спектрометрией высокого разрешения, а для некоторых продуктов дополнительно получены данные рентгеноструктурного анализа.

**Литература**

1. Tangara S., Kanazawa A., Py S. The Baldwin Rearrangement: Synthesis of 2‑Acylaziridines // Eur. J. Org. Chem. 2017. Vol. 2017. 43. P. 6357-6364.