

С. С. Мочалов\*, Р. А. Газзаева<sup>а</sup>, А. З. Каджаева,  
А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова

### ***N*-АЦИЛАМИНОФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНЫ В РЕАКЦИИ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ *in situ***

Реакция *N*-ациламинофенилциклопропанов с HNO<sub>2</sub> протекает региоселективно, с внедрением фрагмента N=O в трёхуглеродный цикл и образованием соответствующих Δ<sup>2</sup>-изоксазолинов. Для *орто*-замещённых *N*-ациламинофенилциклопропанов наблюдаются побочные процессы, обусловленные внутримолекулярным участием *N*-ацильной группы в превращениях карбениевых ионов, образующихся при раскрытии циклопропанового кольца под действием нитрозирующего реагента и прямым внедрением модифицированного *орто*-заместителя в трёхуглеродный цикл.

**Ключевые слова:** *N*-ациламинофенилциклопропаны, 3,1-бензоксазины, Δ<sup>2</sup>-изоксазолины, гетероциклизация.

Ранее было показано, что фенилциклопропаны, у которых пространственно сближены циклопропановый фрагмент и ациламинная группа, в условиях кислотного катализируемых реакций практически количественно трансформируются в соответствующие 4*H*-3,1-бензоксазины [1–3].

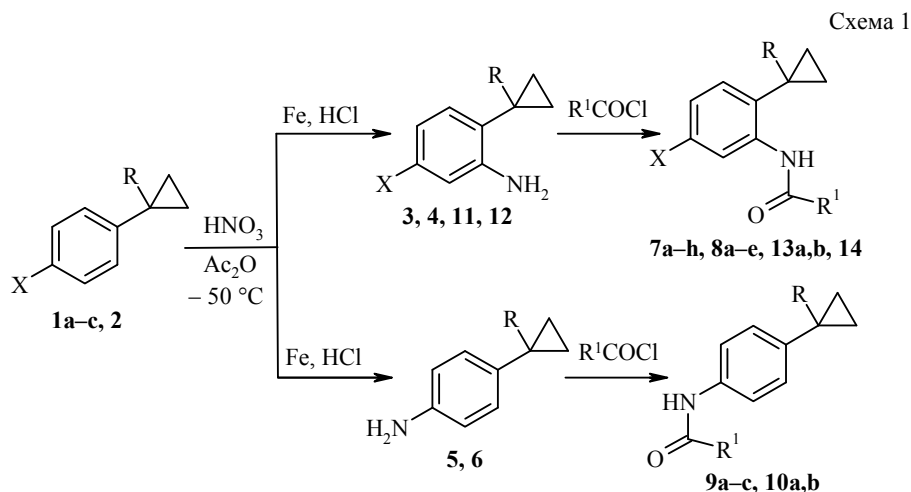
С другой стороны, фенилциклопропаны, не содержащие *орто*-заместителей, могут непосредственно трансформироваться в Δ<sup>2</sup>-изоксазолины (или в изоксазолы), например под действием азотистой кислоты, образующейся *in situ* [4–9].

Поскольку 4*H*-3,1-бензоксазины и изоксазолины до сих пор привлекают внимание исследователей как синтетические предшественники для получения биологически активных соединений [10–15] и как самостоятельные объекты для биологических испытаний [16–18], синтез новых гетероциклов этого типа представляет практический интерес. В связи с этим мы попытались выяснить, насколько региоселективно будут протекать процессы гетероциклизации, если арилциклопропанам создать условия реагирования по двум возможным направлениям – гетероциклизации в 4*H*-3,1-бензоксазины и образования изоксазолиновых производных.

С этой целью мы синтезировали ряд 1-[2-(*N*- и 4-(*N*-ациламино)фенил]-циклопропанов и их 1-метиланалогов и изучили взаимодействие их с азотистой кислотой, образующейся *in situ*.

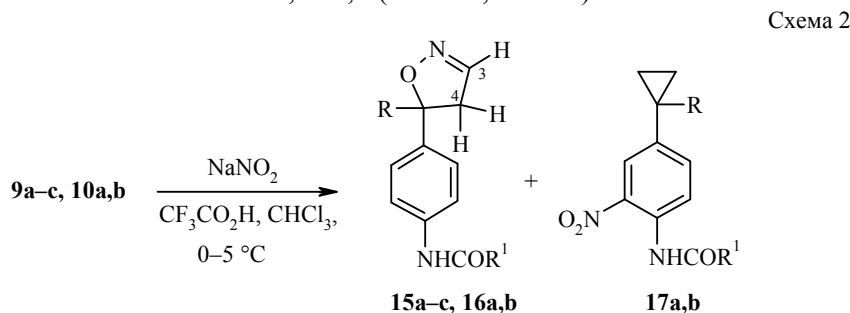
Необходимые для исследования субстраты были получены из соответствующих фенилциклопропанов **1a–c**, **2** последовательными реакциями нитрования, восстановления и *N*-ацилирования (схема 1, табл. 1).

Поскольку амидная группа в условиях нитрозирования может дезаминироваться [19], мы сначала исследовали превращения *пара*-замещённых *N*-ациламинофенилциклопропанов под действием азотистой кислоты и выяснили, как отражается наличие ациламинной группы на реакционную способность субстратов.



**1a-c, 3, 5, 7a-h, 9a-c, 11-14** R = H; **2, 4, 6, 8a-e, 10a, b** R = Me; **1a, 2, 3, 4, 7a-h, 8a-e** X = H;  
**1b, 11, 13a, b** X = Br; **1c, 12, 14** X = Ac; **7a** R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Cl, **b** R<sup>1</sup> = Ph, **c** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**d** R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>OPh, **e** R<sup>1</sup> = 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **f** R<sup>1</sup> = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **g** R<sup>1</sup> = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, **h** R<sup>1</sup> = 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>;  
**8a** R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Cl, **b** R<sup>1</sup> = Bn, **c** R<sup>1</sup> = 2-тиенил, **d** R<sup>1</sup> = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, **e** R<sup>1</sup> = 1,4-бензодиоксан-6-ил;  
**9a** R<sup>1</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** R<sup>1</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** R<sup>1</sup> = 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; **10a** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**b** R<sup>1</sup> = 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **13a** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** R<sup>1</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **14** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Оказалось, что взаимодействие *para*-замещённых *N*-ациламинофенилциклопропанов **9a-c, 10a, b** с эквимолекулярным количеством азотистой кислоты, образующейся *in situ* из нитрита натрия, осуществляется с сохранением *N*-ациламиногруппы и в основном с внедрением группы N=O в циклопропановое кольцо с последующим образованием соответствующих Δ<sup>2</sup>-изоксазолинов **15a-c, 16a, b** (схема 2, табл. 2).



**15a-c, 17a, b** R = H; **16a, b** R = Me; **15, 17a** R<sup>1</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** R<sup>1</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**15c** R<sup>1</sup> = 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; **16a** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b** R<sup>1</sup> = 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Если превращения субстратов **9c, 10a** осуществляются практически без побочных реакций (для полной конверсии соединения **9c** требуется значительно большее время), то в случае *N*-ациламинопроизводных **9a, b** наблюдается образование небольших количеств продуктов нитрования в ароматическое ядро – 4-метил-*N*-(2-нитро-4-циклопропилфенил)бензамид (**17a**) и *N*-(2-нитро-4-циклопропилфенил)-2-хлорбензамид (**17b**). При этом нитрогруппа вступает в циклопропилзамещённое бензольное кольцо в *орто*-положение к *N*-ациламинному заместителю. Этот результат показывает, что *N*-ациламинный заместитель по силе ориентирующего влияния в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных *o*- и *p*-(*N*-ациламино)фенилциклопропанов

| Соединение* | Брутто-формула  | Найдено, %<br>Вычислено, % |             |              | Т. пл.,<br>°С** | Выход,<br>% |
|-------------|---|----------------------------|-------------|--------------|-----------------|-------------|
|             |   | С                          | Н           | N            |                 |             |
| <b>7a</b>   | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> CINO                          | <u>63.27</u>               | 5.66        | <u>6.47</u>  | 63–64           | 64          |
|             |   | 63.01                      | 5.77        | 6.68         |                 |             |
| <b>7c</b>   | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>               | <u>76.22</u>               | <u>6.19</u> | <u>5.11</u>  | 106–107         | 82          |
|             |   | 76.38                      | 6.41        | 5.24         |                 |             |
| <b>7d</b>   | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>               | <u>76.16</u>               | <u>6.22</u> | <u>5.13</u>  | 74–75           | 77          |
|             |   | 76.38                      | 6.41        | 5.24         |                 |             |
| <b>7f</b>   | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> FNO                           | <u>74.98</u>               | <u>5.38</u> | <u>5.55</u>  | 105–106         | 81          |
|             |   | 75.27                      | 5.53        | 5.49         |                 |             |
| <b>7g</b>   | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>               | <u>69.55</u>               | <u>6.33</u> | <u>4.38</u>  | 122–123         | 69          |
|             |   | 69.70                      | 6.47        | 4.28         |                 |             |
| <b>7h</b>   | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | <u>58.47</u>               | <u>3.91</u> | <u>12.58</u> | 181–182         | 71          |
|             |   | 58.71                      | 4.00        | 12.84        |                 |             |
| <b>8a</b>   | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CINO                          | <u>64.21</u>               | <u>6.07</u> | <u>6.11</u>  | Вязкое<br>масло | 63          |
|             |   | 64.43                      | 6.31        | 6.27         |                 |             |
| <b>8b</b>   | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO                            | <u>81.29</u>               | <u>6.99</u> | <u>5.36</u>  | 114–115         | 78          |
|             |   | 81.48                      | 7.22        | 5.28         |                 |             |
| <b>8c</b>   | C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NOS                           | <u>70.13</u>               | <u>5.68</u> | <u>5.41</u>  | 121–122         | 86          |
|             |   | 70.01                      | 5.87        | 5.44         |                 |             |
| <b>8d</b>   | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>               | <u>70.22</u>               | <u>6.61</u> | <u>4.22</u>  | 79–81           | 76          |
|             |   | 70.36                      | 6.79        | 4.10         |                 |             |
| <b>8e</b>   | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>               | <u>73.55</u>               | <u>6.06</u> | <u>4.64</u>  | Вязкое<br>масло | 73          |
|             |   | 73.77                      | 6.19        | 4.53         |                 |             |
| <b>9a</b>   | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO                            | <u>81.12</u>               | <u>6.71</u> | <u>5.42</u>  | 151–152         | 76          |
|             |   | 81.24                      | 6.82        | 5.57         |                 |             |
| <b>9b</b>   | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> CINO                          | <u>71.01</u>               | <u>5.03</u> | <u>4.96</u>  | 126–127         | 81          |
|             |   | 70.72                      | 5.19        | 5.15         |                 |             |
| <b>9c</b>   | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | <u>58.56</u>               | <u>3.82</u> | <u>12.61</u> | 222–223         | 73          |
|             |   | 58.71                      | 4.00        | 12.84        |                 |             |
| <b>10a</b>  | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>               | <u>76.77</u>               | <u>6.71</u> | <u>4.82</u>  | 163–164         | 86          |
|             |   | 76.84                      | 6.81        | 4.98         |                 |             |
| <b>10b</b>  | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>               | <u>76.97</u>               | <u>6.63</u> | <u>4.77</u>  | 155–156         | 83          |
|             |   | 76.84                      | 6.81        | 4.98         |                 |             |
| <b>13a</b>  | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> BrNO <sub>2</sub>             | <u>58.82</u>               | <u>4.41</u> | <u>3.93</u>  | 118–119         | 88          |
|             |   | 58.98                      | 4.66        | 4.05         |                 |             |
| <b>13b</b>  | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrFNO                         | <u>57.31</u>               | <u>3.76</u> | <u>4.01</u>  | 111–112         | 92          |
|             |   | 57.51                      | 3.92        | 4.19         |                 |             |
| <b>14</b>   | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>               | <u>73.59</u>               | <u>6.03</u> | <u>4.31</u>  | 115–116         | 71          |
|             |   | 73.77                      | 6.19        | 4.53         |                 |             |

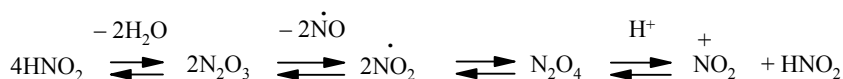
\* Соединения **7b,e** описаны в работе [1].

\*\* Растворитель для кристаллизации: соединений **7c,d,f,g, 8b,c, 9a,b, 10a,b, 13a,b, 14** – EtOH, соединений **7a, 8d** – EtOH–H<sub>2</sub>O, 2:3; соединений **7h, 9e** – EtOH–CHCl<sub>3</sub>, 1:1.

превосходит циклопропильную группу – один из наиболее сильных *орто,пара*-ориентантов в ряду алкильных и циклоалкильных заместителей.

В принципе, можно было предположить, что нитрование субстратов **9a,b** может осуществляться под действием нитроний-катиона, способного образовываться из азотистой кислоты по схеме 3 [20].

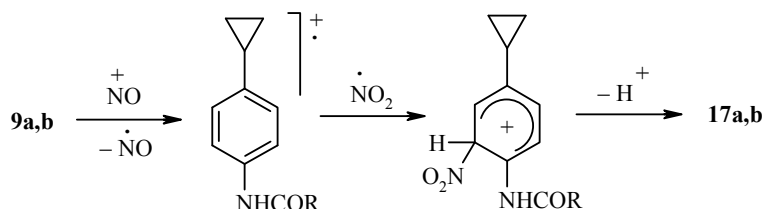
Схема 3



Однако учитывая, что в принятых условиях используется лишь эквимолекулярное количество азотистой кислоты, а превращение исходных субстратов в изоксазолины **15a,b** осуществляется с высоким выходом, представляется маловероятным, что нитросоединения **17a,b** образуются путём электрофильного нитрования.

Поскольку известно, что электронодонорные заместители понижают первый потенциал ионизации соответствующих фенилциклопропанов, тем самым способствуя протеканию реакций по механизму переноса электрона [21], можно предположить, что образование продуктов нитрования **17a,b** происходит по SET-механизму (схема 4) с участием радикалов  $\text{NO}_2\cdot$ , образующихся (как видно из схемы 3) на более ранней стадии по сравнению с образованием  $\text{NO}_2^+$ .

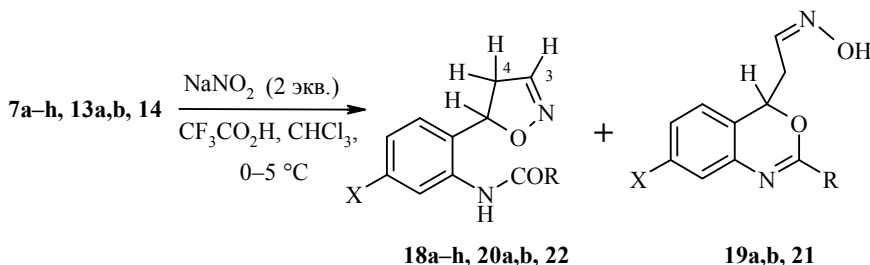
Схема 4



Взаимодействие *орто*-замещённых *N*-ациламинофенилциклопропанов **7a-d** с азотистой кислотой показало, что в отличие от *пара*-замещённых аналогов исходные арилциклопропаны не полностью вступают в реакцию при использовании эквимолекулярных количеств реагентов, но при соотношении субстрат– $\text{HNO}_2$ , 1:2, реакция соединений **7a-d** осуществляется с полной конверсией и без заметных изменений состава продуктов реакции.

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей, полученных взаимодействием *орто*-замещённых фенилциклопропанов **7a-h**, **13a,b**, **14** с  $\text{HNO}_2$ , показывает, что во всех случаях образуются практически только 5-(*N*-ациламинофенил)- $\Delta^2$ -изоксазолины **18a-h**, **20a,b** и **22** и лишь в реакции амидов **7a,b** и **13a**, наряду с  $\Delta^2$ -изоксазолинами **18a,b** и **20a**, образуются небольшие количества замещённых 3,1-бензоксазинов **19a,b** и **21** (схема 5).

Схема 5



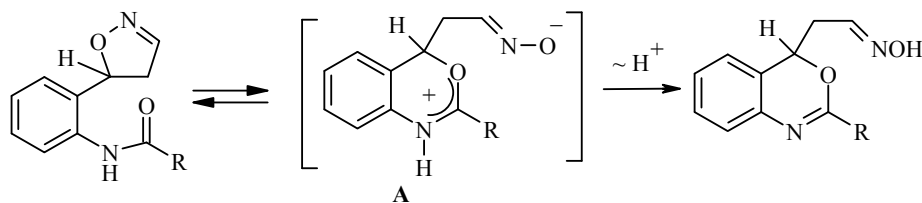
**18a-h**, **19a,b** X = H; **20a,b**, **21** X = Br; **22** X = Ac; **18 a** R =  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , **b** R = Ph;  
**18c**, **20a**, **21a**, **22** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **18 d** R =  $\text{CH}_2\text{OPh}$ , **e** R = 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **f** R = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**g** R = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, **h** R = 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; **19 a** R =  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , **b** R = Ph; **20b** R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Необходимо отметить, что даже при использовании в реакции *o*-(*N*-ациламино)фенилциклопропанов **7h**, **13a,b** и **14** двукратного количества азотистой кислоты, значительная часть (20–25%) субстратов не прореагировала.

При попытках выделить целевые гетероциклы из реакционных смесей в индивидуальном состоянии оказалось, что арилзамещённые  $\Delta^2$ -изоксазолины **18a–h** нестабильны и при хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изомеризуются в 2,4-дизамещённые 4*H*-3,1-бензоксазины. Последние также способны модифицироваться в использованных условиях хроматографирования. Дополнительным подтверждением факта рециклизации  $\Delta^2$ -изоксазолинов в 3,1-бензоксазины на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  послужил эксперимент с индивидуальным образцом 5-фенил- $\Delta^2$ -изоксазолина **18b**. Было установлено, что при нанесении соединения **18b** на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (колонка) с последующим элюированием действительно происходит рециклизация с образованием смеси  $\Delta^2$ -изоксазолина **18b** и 3,1-бензоксазина **19b** (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  смеси) в процентном соотношении 82:18 соответственно.

Мы считаем, что найденный тип рециклизации 5-[*o*-(*N*-ациламино)фенил]- $\Delta^2$ -изоксазолинов в соответствующие 4*H*-3,1-бензоксазины носит общий характер и что этому, очевидно, способствует наличие нуклеофильной *N*-ациламинной группы пространственно сближенной с активированным к внутримолекулярной нуклеофильной атаке атомом углерода бензильного типа (схема 6).

Схема 6



Высказанное предположение косвенно подтверждается тем, что 5-арил- $\Delta^2$ -изоксазолины **15a–c**, **16a,b**, образующиеся из 4-(*N*-ациламино)фенилциклопропанов **9a–c**, **10a,b**, не модифицируются на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Подобную рециклизацию наблюдали также авторы работ [22, 23], исследовавшие поведение эфиров нитрозамещённых карбоновых кислот в условиях нитрозирования.

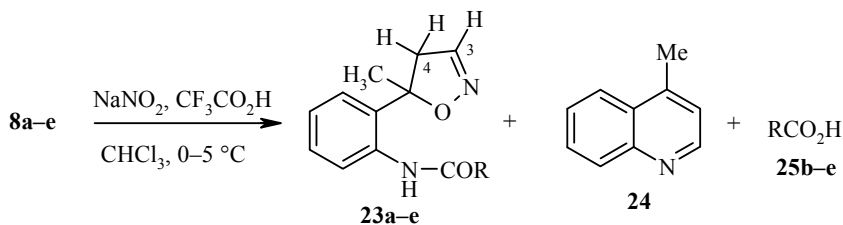
*o*-(*N*-Ациламино)фенилзамещённые  $\Delta^2$ -изоксазолины **18a–h**, **20a,b**, **22** могут быть выделены в индивидуальном состоянии кристаллизацией из растворов реакционных смесей, растворённых в абсолютном эфире. Выделенные таким путем  $\Delta^2$ -изоксазолины могут уже быть перекристаллизованы из подходящих растворителей.

Довольно неожиданным оказалось то, что поведение 1-метил-1-[*o*-(*N*-ациламино)фенил]циклопропанов **8a–e** в реакции с  $\text{HNO}_2$  значительно отличается от поведения аналогичных фенилциклопропанов, не содержащих метильной группы в положении 1 циклопропана.

Взаимодействие *орто*-замещённых соединений **8a–e** с  $\text{HNO}_2$  осуществляется по двум направлениям: одно приводит к продуктам внедрения фрагмента  $\text{N}=\text{O}$  в циклопропановое кольцо и к образованию соответствующих  $\Delta^2$ -изоксазолинов **23a–e**, как и в случае незамещённых по малому

циклу фенилциклопропанов **7a–c**, **13a,b**, другое – к 4-метилхинолину (**24**) и карбоновым кислотам **25b–e**, отвечающим ацильным фрагментам амидных групп (схема 7). Неидентифицированная в случае реакции по этому пути соединения **8a** монохлоруксусная кислота, по-видимому, теряется в процессе обработки реакционных смесей.

Схема 7

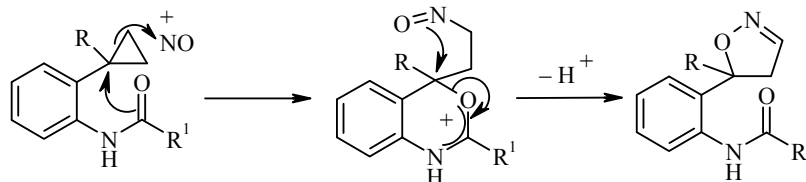


**23a** R = CH<sub>2</sub>Cl; **23**, **25 b** R = Bn, **c** R = 2-тиенил, **d** R = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>,  
**e** R = 1,4-бензодиоксан-6-ил

Важно отметить, что в реакции метилзамещённых фенилциклопропанов **8a–e** ни в одном случае не идентифицируются 4-метилзамещённые 4*H*-3,1-бензоксазина типа **19a,b** (схема 5), которые могли бы образоваться при инициировании раскрытия циклопропанового кольца нитрозилкатионом.

Известно [1], что соответствующие 4*H*-3,1-бензоксазиновые структуры легко образуются из анилоциклопропанов типа **8a–e** в условиях кислотного катализируемого раскрытия в них циклопропанового кольца. Поэтому трудно представить, что в ходе реакций *o*-замещённых циклопропановых субстратов **7a–h**, **8a–e**, **13a,b**, **14**, инициируемых нитрозирующим реагентом, циклические интермедиаты, отвечающие за синтез соответствующих 4*H*-3,1-бензоксазинов (ионы типа **A**, схема 6), либо совершенно не образуются (из соединений **8a–e**), либо образуются в незначительных количествах (из соединений **7a,b**, **13a**). Специально было показано, что в CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H при 0–5 °C в отсутствие NaNO<sub>2</sub> все изученные нами арилциклопропаны не изменяются. Представляется весьма вероятным, что на ранней стадии реакции всех изученных *o*-замещённых арилциклопропанов формируются именно циклические ионы этого типа. Последние в силу того, что имеют гетероциклическую ониеую структуру, не могут трансформироваться в нейтральные продукты реакции (соответствующие 3,1-бензоксазины) и стабилизируются иным путём – рециклизацией в наиболее термодинамически выгодные Δ<sup>2</sup>-изоксазолины (схема 8).

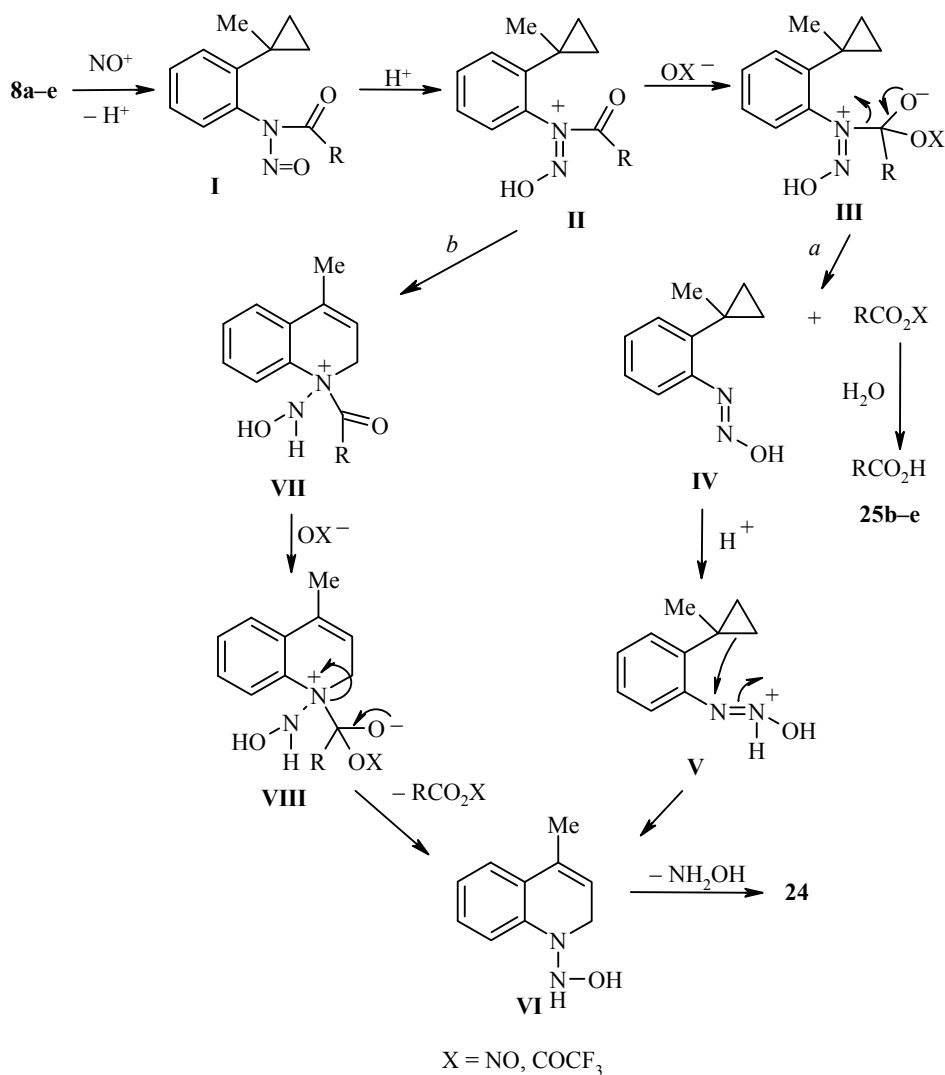
Схема 8



Важно отметить, что 5-метил-5-[*o*-(*N*-ациламино)фенил]-Δ<sup>2</sup>-изоксазолины (например **23a,b**), в отличие от Δ<sup>2</sup>-изоксазолинов **18a–h**, не рециклизируются при хроматографировании на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По всей вероятности, это может быть следствием как стерических факторов, затрудняющих нуклео-

фильную атаку амидной группы на "нагруженный" атом углерода бензильного типа, так и электронных – снижение электрофильности бензильного атома углерода за счёт влияния электронодонорной метильной группы. Что касается найденного специфического направления превращения соединений **8a–e** в 4-метилхинолин (**24**), то оно, по-видимому, представляет собой новый тип трансформации циклопропилсодержащих субстратов под действием нитрозирующего реагента.

Схема 9



По всей видимости, для 1-метил-1-фенилциклопропанов **8a–e**, параллельно с внедрением фрагмента N=O в циклопропановое кольцо, осуществляется атака нитрозирующего реагента на атом азота амидной группы. Можно предположить два пути трансформации образующихся при этом *N*-нитрозосоединений **I** в хинолиновый гетероцикл **24** (схема 9): с разрывом амидной связи на более ранней (путь *a*) и на более поздней стадии (путь *b*), причём путь *a* можно было бы интерпретировать как превращение 1-(2-аминофенил)-1-метилциклопропана **4** в 4-метилхинолин (**24**)

**Характеристики продуктов реакций *N*-ациламинозамещённых  
фенилциклопропанов с HNO<sub>2</sub>**

| Соеди-<br>нение | Брутто-<br>формула   | Найдено, %<br>Вычислено, % |             |              | Т. пл.,<br>°С*  | Выход,<br>% |
|-----------------|--|----------------------------|-------------|--------------|-----------------|-------------|
|                 |  | С                          | Н           | Н            |                 |             |
| 1               | 2  | 3                          | 4           | 5            | 6               | 7           |
| <b>15a</b>      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | <u>73.18</u>               | <u>5.62</u> | <u>10.14</u> | 171–172         | 71          |
|                 |  | 72.83                      | 5.75        | 9.99         |                 |             |
| <b>15b</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | <u>64.11</u>               | <u>4.22</u> | <u>9.51</u>  | 151–152         | 93          |
|                 |  | 63.90                      | 4.36        | 9.32         |                 |             |
| <b>15c</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>    | <u>54.12</u>               | <u>3.51</u> | <u>15.52</u> | 215–216         | 72          |
|                 |  | 53.94                      | 3.40        | 15.73        |                 |             |
| <b>16a</b>      | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | <u>69.71</u>               | <u>5.68</u> | <u>9.24</u>  | 180–182         | 81          |
|                 |  | 69.66                      | 5.85        | 9.03         |                 |             |
| <b>16b</b>      | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | <u>69.84</u>               | <u>5.71</u> | <u>9.17</u>  | 115–116         | 94          |
|                 |  | 69.66                      | 5.85        | 9.03         |                 |             |
| <b>17a</b>      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | <u>69.09</u>               | <u>5.60</u> | <u>9.41</u>  | 124–125         | 8           |
|                 |  | 68.90                      | 5.44        | 9.46         |                 |             |
| <b>17b</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | <u>60.51</u>               | <u>4.23</u> | <u>8.96</u>  | –               | 5           |
|                 |  | 60.67                      | 4.14        | 8.85         |                 |             |
| <b>18a</b>      | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | <u>55.11</u>               | <u>4.38</u> | <u>11.56</u> | Вязкое<br>масло | 74          |
|                 |  | 55.35                      | 4.65        | 11.74        |                 |             |
| <b>18b</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | <u>72.34</u>               | <u>5.16</u> | <u>10.31</u> | 121–122         | 93          |
|                 |  | 72.17                      | 5.30        | 10.52        |                 |             |
| <b>18c</b>      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | <u>68.76</u>               | <u>5.21</u> | <u>9.61</u>  | 161–162         | 89          |
|                 |  | 68.91                      | 5.44        | 9.45         |                 |             |
| <b>18d</b>      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | <u>68.68</u>               | <u>5.26</u> | <u>9.33</u>  | 99–100          | 85          |
|                 |  | 68.91                      | 5.44        | 9.45         |                 |             |
| <b>18e</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | <u>55.41</u>               | <u>3.82</u> | <u>7.88</u>  | 194–195         | 87          |
|                 |  | 55.67                      | 3.79        | 8.11         |                 |             |
| <b>18f</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | <u>67.44</u>               | <u>4.38</u> | <u>9.76</u>  | 147–148         | 91          |
|                 |  | 67.60                      | 4.61        | 9.85         |                 |             |
| <b>18g</b>      | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | <u>63.88</u>               | <u>5.42</u> | <u>7.71</u>  | 129–130         | 89          |
|                 |  | 64.04                      | 5.66        | 7.86         |                 |             |
| <b>18h</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>    | <u>54.01</u>               | <u>3.32</u> | <u>15.82</u> | 214–215         | 78          |
|                 |  | 53.94                      | 3.40        | 15.72        |                 |             |
| <b>19a</b>      | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | <u>55.61</u>               | <u>4.71</u> | <u>11.82</u> | –**             | 11          |
|                 |  | 55.35                      | 4.65        | 11.74        |                 |             |
| <b>19b</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | <u>72.51</u>               | <u>5.29</u> | <u>10.76</u> | –**             | 18          |
|                 |  | 72.17                      | 5.30        | 10.52        |                 |             |
| <b>20a</b>      | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | <u>54.15</u>               | <u>4.21</u> | <u>7.37</u>  | 125–126         | 65          |
|                 |  | 54.42                      | 4.03        | 7.46         |                 |             |
| <b>20b</b>      | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BrFN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | <u>53.06</u>               | <u>3.41</u> | <u>7.84</u>  | 167–168         | 89          |
|                 |  | 52.91                      | 3.33        | 7.71         |                 |             |
| <b>21</b>       | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | <u>54.11</u>               | <u>4.16</u> | <u>7.55</u>  | –**             | 21          |
|                 |  | 54.42                      | 4.03        | 7.46         |                 |             |
| <b>22</b>       | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | <u>67.16</u>               | <u>5.27</u> | <u>8.03</u>  | 154–155         | 81          |
|                 |  | 67.45                      | 5.36        | 8.28         |                 |             |
| <b>23a</b>      | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | <u>56.85</u>               | <u>5.04</u> | <u>11.26</u> | Вязкое<br>масло | 59          |
|                 |  | 57.04                      | 5.18        | 11.09        |                 |             |
| <b>23b</b>      | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | <u>73.21</u>               | <u>6.01</u> | <u>9.24</u>  | 118–119         | 44          |
|                 |  | 73.45                      | 6.16        | 9.52         |                 |             |



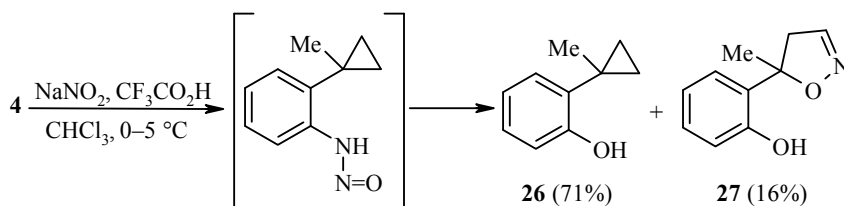
| 1          | 2   | 3                     | 4                   | 5                   | 6               | 7  |
|------------|---|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------|----|
| <b>23c</b> | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S | <u>62.68</u><br>62.91 | <u>4.72</u><br>4.93 | <u>9.51</u><br>9.78 | –               | 54 |
| <b>23d</b> | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | <u>64.72</u><br>64.85 | <u>5.77</u><br>5.99 | <u>7.62</u><br>7.56 | Вязкое<br>масло | 46 |
| <b>23e</b> | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | <u>67.55</u><br>67.45 | <u>5.16</u><br>5.36 | <u>8.02</u><br>8.28 | 146–147         | 52 |
| <b>26</b>  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O                               | <u>80.87</u><br>81.04 | <u>8.22</u><br>8.16 | –                   | Вязкое<br>масло | 71 |
| <b>27</b>  | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>                 | <u>67.61</u><br>67.78 | <u>6.11</u><br>6.26 | <u>7.93</u><br>7.91 | –               | 16 |

\* Растворитель для кристаллизации: соединения **15b**, **16a,b**, **17a**, **18c–e,g**, **20a,b**, **23e** – EtOH; соединения **15a,e**, **18b,f,h** – EtOH–CHCl<sub>3</sub>, 2:3; соединение **22** – Et<sub>2</sub>O–CHCl<sub>3</sub>, 1:1; соединение **23b** – Et<sub>2</sub>O.

\*\* Вещества в индивидуальном состоянии не выделялись. Приведены элементные анализы смесей соединений **18a** и **19a**, **18b** и **19b**, **20a** и **21** после выделения соответствующих Δ<sup>2</sup>-изоксазолинов (**18a,b**, **20a**) из реакционных смесей.

в условиях нитрозирования. Однако в реакции амина **4** с HNO<sub>2</sub>, как нами было специально показано, 4-метилхинолин (**24**) не образуется, а основными продуктами реакции оказываются 2-(1-метилциклопропил)-фенол (**26**) и 2-(5-метил-Δ<sup>2</sup>-изоксазолин-5-ил)фенол **27** (схема 10).

Схема 10



Совершенно очевидно, что превращение амина **4** в соединение **24** может осуществляться только через образование соответствующего иона диазония, который, как свидетельствует эксперимент, не способен к внутримолекулярному превращению в 4-метилхинолин в принятых условиях. Этот факт может свидетельствовать о том, что интермедиат **IV** в ходе реакции анилидов **8a–e**, по-видимому, не образуется и процесс протекает по пути *b*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на спектрометрах Bruker DRX-500 (500 МГц) (соединения **7d,h**, **9c**, **10a,b**) и Varian VXR-400 (400 МГц) (остальные соединения) в DMSO-d<sub>6</sub> (внутренний стандарт ТМС) или в CDCl<sub>3</sub> (внутренний стандарт сигнал остаточных протонов CHCl<sub>3</sub>). Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan SSQ 7000 (тип GC-MS) с использованием капиллярной колонки (30 м × 2 мм, неподвижная фаза DB-1), газ-носитель – гелий (40 мл/мин) и программированием температуры от 50 до 300 °С (10 град/мин). Энергия ионизации 70 эВ. Температуру плавления определяли на приборе Electrothermal Digital Melting Point Apparatus 1A9100. Разделение реакционных смесей и контроль чистоты продуктов реакции проводили на колонках или на пластинах Silufol и на пластинах с незакрепленным слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, П ст. акт. (по Брокману), используя элюент эфир – хлороформ – петролейный эфир (40–70 °С), 1:1:3 и 1:1:2 (по объёму).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H замещённых арилциклопропанов

| Соединение | Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)*     |  |   |              | NH (ИH) |
|------------|--|--|---|--------------|---------|
|            | Протоны циклопропана                     | Алифатические протоны  | Ароматические протоны   |              |         |
| 1          | 2  | 3  | 4   | 5            |         |
| <b>7a</b>  | 0.74 (2H, м); 1.07 (2H, м); 1.83 (1H, м) | 4.26 (2H, с, CH <sub>2</sub> Cl)   | 7.09 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.21 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.25 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.8); 8.21 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.8)  | 9.07 (уш. с) |         |
| <b>7c</b>  | 0.75 (2H, м); 1.05 (2H, м); 1.87 (1H, м) | 3.88 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )  | 7.01 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.08 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.2); 7.22 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.29 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.0); 7.91 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 8.36 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2)  | 8.55 (уш. с) |         |
| <b>7d</b>  | 0.57 (2H, м); 0.89 (2H, м); 1.88 (1H, м) | 4.77 (2H, с, COCH <sub>2</sub> O)  | 7.01 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.06 (3H, м); 7.11 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.18 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.35 (2H, т, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.71 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.8)  | 9.48 (с)     |         |
| <b>7f</b>  | 0.76 (2H, м); 1.07 (2H, м); 1.88 (1H, м) | –  | 7.11 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.3, <sup>4</sup> J = 1.0); 7.23 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.3); 7.30 (2H, м); 7.49 (1H, м); 7.68 (2H, м); 8.31 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.3)   | 8.59 (уш. с) |         |
| <b>7g</b>  | 0.78 (2H, м); 1.06 (2H, м); 1.92 (1H, м) | 4.95 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 4.98 (6H, с, 2OCH <sub>3</sub> )                                | 7.09 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.17 (2H, с); 7.24 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.31 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 0.8); 8.37 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 0.8)  | 8.57 (уш. с) |         |
| <b>7h</b>  | 0.61 (2H, м); 0.88 (2H, м); 2.01 (1H, м) | –  | 7.03 (1H, м); 7.24 (2H, м); 7.36 (1H, м); 9.01 (1H, с, H-4'); 9.21 (2H, с, H-2', 6')  | 10.71 (с)    |         |
| <b>8a</b>  | 0.86 (4H, м)                             | 1.35 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.31 (2H, с, CH <sub>2</sub> Cl)                                 | 7.11 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.28 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.35 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 8.32 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2)  | 9.26 (уш. с) |         |
| <b>8b</b>  | 0.18 (2H, м); 0.43 (2H, м)               | 0.92 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.87 (2H, с, CH <sub>2</sub> Bz)                                 | 6.95 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.18 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.22 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.37–7.48 (5H, м); 8.38 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4)   | 7.79 (уш. с) |         |
| <b>8c</b>  | 0.88 (4H, м)                             | 1.42 (3H, с, CH <sub>3</sub> )   | 7.09 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.1); 7.18 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 4.8, <sup>3</sup> J = 3.6); 7.28 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.1); 7.34 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.1); 7.57 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 4.8, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.68 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 3.6, <sup>4</sup> J = 0.8); 8.44 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.4) | 8.67 (уш. с) |         |
| <b>8d</b>  | 0.89 (2H, м); 0.96 (2H, м)               | 1.41 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.93 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 3.95 (6H, с, OCH <sub>3</sub> ) | 7.08 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.18 (2H, с); 7.30 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.34 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 8.48 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1)  | 8.74 (уш. с) |         |

| 1            | 2   | 3  | 4   | 5                       |
|--------------|---|--|---|-------------------------|
| <b>8e</b>    | 0.92 (4H, м)                                | 1.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> );<br>4.33 (4H, м,<br>OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) | 6.99 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.3); 7.08 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.3, <sup>4</sup> J = 1.1); 7.28 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.33 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.3, <sup>4</sup> J = 1.1); 7.44 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4, <sup>4</sup> J = 2.1); 7.50 (1H, д, <sup>4</sup> J = 2.1);<br>8.47 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.3) | 8.68 (с)                |
| <b>9a</b>    | 0.63 (2H, м); 0.91 (2H, м);<br>1.88 (1H, м) | 2.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> )   | 7.06 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.32 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.64 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.87 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.0)  | 10.07 (с)               |
| <b>9b</b>    | 0.71 (2H, м); 0.94 (2H, м);<br>1.91 (1H, м) | –  | 7.09 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.33–7.46 (3H, м); 7.54 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.74 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.8, <sup>4</sup> J = 1.4)   | 7.93 (с)                |
| <b>9c</b>    | 0.67 (2H, м); 0.96 (2H, м);<br>1.92 (1H, м) | –  | 7.11 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 7.66 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 9.01 (1H, с, H-4'); 9.18 (2H, с, H-2',6')   | 10.77 (с)               |
| <b>10a</b>   | 0.72 (2H, м); 0.82 (2H, м)                  | 1.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> );<br>3.84 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )                     | 7.06 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.19 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.65 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.95 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2)  | 10.03 (с)               |
| <b>10b</b>   | 0.72 (2H, м); 0.83 (2H, м)                  | 1.39 (3H, с, CH <sub>3</sub> );<br>3.83 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )                     | 7.16 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.1, <sup>4</sup> J = 2.0); 7.20 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.44 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.48 (1H, м); 7.53 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.67 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2)   | 10.14 (с)               |
| <b>13a</b>   | 0.72 (2H, м); 1.06 (2H, м);<br>1.78 (1H, м) | 3.91 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )  | 7.01 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 7.08 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.19 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.88 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 8.64 (1H, с)  | 8.53 (уш. с)            |
| <b>13b</b>   | 0.61 (2H, м); 0.92 (2H, м);<br>2.02 (1H, м) | –  | 6.96 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.37 (3H, м); 7.65 (1H, д, <sup>4</sup> J = 1.5); 8.07 (2H, м)  | 10.04 (с)               |
| <b>14</b>    | 0.79 (2H, м); 1.12 (2H, м);<br>1.92 (1H, м) | 2.64 (3H, с, COCH <sub>3</sub> );<br>3.91 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )                   | 7.02 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 7.28 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.69 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.91 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 8.95 (1H, с)  | 8.53 (уш. с)            |
| <b>17a</b>   | 0.75 (2H, м); 1.05 (2H, м);<br>1.95 (1H, м) | 3.48 (3H, с, CH <sub>3</sub> )   | 7.33 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.41 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.1, <sup>4</sup> J = 1.5); 7.88 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.97 (1H, д, <sup>4</sup> J = 1.5); 8.86 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1)   | 11.17 (уш. с)           |
| <b>17b**</b> | 0.49 (2H, м); 1.11 (2H, м);<br>1.97 (1H, м) | –  | 7.38–7.51 (4H, м); 7.72 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.8); 7.94 (1H, д, <sup>4</sup> J = 1.8); 8.81 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2)  | 10.74 (уш. с)           |
| <b>26</b>    | 0.82 (2H, м); 0.83 (2H, м)                  | 1.36 (3H, с, CH <sub>3</sub> )   | 6.88 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.4); 6.90 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.4); 7.17 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.5); 7.25 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.5)  | 5.68 (1H, уш. с,<br>OH) |

\* Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **7a**, **c**, **f**, **g**, **8a–e**, **9b**, **13a**, **14**, **17a**, **b**, **26** записаны в CDCl<sub>3</sub>, соединений **7d**, **h**, **9a**, **c**, **10a**, **b**, **13b** – в DMSO-d<sub>6</sub>.\*\* Масс-спектр соединения **17b**, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 316 [M]<sup>+</sup> (9).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H полученных гетероциклических соединений

| Соединение    | Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)*   |  |  |   |               |
|---------------|--|--|--|---|---------------|
|               | 1  | 2  | 3  | 4 | 5             |
|               | Протоны изоксазолина или 3,1-бензоксазина  | Алифатические протоны  | Ароматические протоны  |   | NH (IH)       |
| <b>15a</b>    | 2.97 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 18.4, <sup>3</sup> J = 8.8) и 3.45 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 18.4, <sup>3</sup> J = 11.5, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.45 (IH, т, <sup>3</sup> J = 11.5, H-5); 7.15 (IH, с, H-3)  | 2.45 (3H, с, CH <sub>3</sub> )   | 7.29 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.34 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.78 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.89 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.0)   |   | 10.21 (с)     |
| <b>15b</b>    | 2.96 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 18.2, <sup>3</sup> J = 8.4) и 3.46 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 18.2, <sup>3</sup> J = 10.8, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.51 (IH, т, <sup>3</sup> J = 10.8, H-5); 7.21 (IH, уш. с, H-3)  | –  | 7.31 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.32–7.45 (3H, м); 7.65 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.71 (IH, д, <sup>3</sup> J = 7.8)  |   | 8.12 (уш. с)  |
| <b>15c</b>    | 2.93 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 18.5, <sup>3</sup> J = 8.8, <sup>3</sup> J = 1.1) и 3.41 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 18.5, <sup>3</sup> J = 11.5, <sup>3</sup> J = 1.0, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.42 (IH, д, д, <sup>3</sup> J = 11.5, <sup>3</sup> J = 8.8, H-5); 7.48 (IH, с, H-3)                 | –  | 7.38 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.81 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 8.98 (IH, с, H-4); 9.18 (2H, с, H-2',6')   |   | 10.89 (уш. с) |
| <b>16a</b>    | 3.06 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 1.4) и 3.15 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 1.4, 4-CH <sub>2</sub> ); 7.35 (IH, с, H-3)   | 1.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> );<br>3.85 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )                             | 7.05 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.35 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.75 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.92 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2)   |   | 10.12 (уш. с) |
| <b>16b</b>    | 3.09 (IH, д, <sup>2</sup> J = 17.2) и 3.16 (IH, д, <sup>2</sup> J = 17.2, 4-CH <sub>2</sub> ); сигнал протона H-3 входит в состав мультиплета при 7.30–7.44 (5H)   | 1.69 (3H, с, CH <sub>3</sub> );<br>3.84 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )                             | 7.05 (IH, д, д, <sup>3</sup> J = 8.0, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.11 (IH, д, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.30–7.44 (4H + 1H изоксазолина, м); 7.62 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.1)   |   | 8.16 (уш. с)  |
| <b>18a**</b>  | 3.08 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.0, <sup>3</sup> J = 1.3) и 3.34 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.0, <sup>3</sup> J = 1.5, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.51 (IH, т, <sup>3</sup> J = 11.0, H-5); 7.35 (IH, с, H-3)   | 4.17 (2H, с, COCH <sub>2</sub> Cl)   | 7.20 (IH, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.29 (IH, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.37 (IH, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.85 (IH, д, <sup>3</sup> J = 8.1)   |   | 8.89 (с)      |
| <b>18b***</b> | 3.12 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.6) и 3.35 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 2.2, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.55 (IH, т, <sup>3</sup> J = 11.2, H-5); 7.29 (IH, уш. с, H-3)                                     | –  | 7.21 (IH, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.28 (IH, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.43 (IH, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.51 (2H, т, <sup>3</sup> J = 7.9); 7.57 (IH, т, <sup>3</sup> J = 7.9); 7.95 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.9); 8.07 (IH, д, <sup>3</sup> J = 8.1) |   | 8.82 (с)      |
| <b>18c</b>    | 3.14 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.4) и 3.33 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.8, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.56 (IH, т, <sup>3</sup> J = 11.2, H-5); 7.29 (IH, с, H-3)   | 3.88 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )  | 6.98 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.18 (IH, т, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.27 (IH, д, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.41 (IH, т, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.91 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 8.05 (IH, д, <sup>3</sup> J = 8.0)                                     |   | 8.72 (уш. с)  |
| <b>18d</b>    | 3.07 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.5, <sup>3</sup> J = 1.5) и 3.25 (IH, д, д, <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.0, <sup>3</sup> J = 1.9, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.46 (IH, т, <sup>3</sup> J = 11.5, H-5); сигнал H-3 входит в состав мультиплета при 7.19–7.43 (6H) | 4.61 (IH, д, <sup>2</sup> J = 14.6) и 4.62 (IH, д, <sup>2</sup> J = 14.6, COCH <sub>2</sub> O) | 7.07 (3H, м); 7.19–7.43 (5H + 1H изоксазолина, м); 8.05 (IH, д, <sup>3</sup> J = 7.9)  |   | 9.03 (уш. с)  |

| 1             | 2   | 3   | 4   | 5                       |
|---------------|---|---|---|-------------------------|
| <b>18e</b>    | 3.23 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.9, <sup>3</sup> J = 10.6, <sup>3</sup> J = 1.7) и<br>3.41 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.9, <sup>3</sup> J = 10.6, <sup>3</sup> J = 1.8, 4-CH <sub>2</sub> );<br>5.62 (1H, т, <sup>3</sup> J = 10.6, H-5); 7.28 (1H, уш. с, H-3)                                      | -   | 7.26 (1H, д. т, <sup>3</sup> J = 7.8, <sup>4</sup> J = 1.4); 7.34 (2H, д. т,<br><sup>3</sup> J = 7.8, <sup>4</sup> J = 1.4); 7.42 (1H, д. т, <sup>3</sup> J = 8.0,<br><sup>4</sup> J = 0.8); 7.44 (1H, д. т, <sup>3</sup> J = 8.0, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.58<br>(1H, д. д., <sup>3</sup> J = 7.8, <sup>4</sup> J = 1.4); 7.66 (1H, д. д.,<br><sup>3</sup> J = 8.0, <sup>4</sup> J = 0.8); 7.96 (1H, д. д., <sup>3</sup> J = 8.0, <sup>4</sup> J = 0.8)<br>7.21 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.28 (2H, м); 7.43 (1H, д,<br>т, <sup>3</sup> J = 8.4, <sup>4</sup> J = 1.2); 7.48 (1H, м); 7.68 (2H, м);<br>8.07 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.8) | 8.13 (уш. с)            |
| <b>18f</b>    | 3.16 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.1, <sup>3</sup> J = 1.4) и<br>3.34 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.1, <sup>3</sup> J = 1.8, 4-CH <sub>2</sub> );<br>5.57 (1H, т, <sup>3</sup> J = 11.1, H-5); 7.32 (1H, с, H-3)  | -   |   | 8.86 (с)                |
| <b>18g</b>    | 3.18 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.2) и<br>3.35 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.7, 4-CH <sub>2</sub> );<br>5.57 (1H, т, <sup>3</sup> J = 11.2, H-5); 7.36 (1H, уш. с, H-3)                                      | 3.92 (3H, с, OCH <sub>3</sub> );<br>3.96 (6H, с, 2OCH <sub>3</sub> )  | 7.18 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.20 (2H, с, H-2',6'); 7.26<br>(1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.44 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 8.19 (1H,<br>д, <sup>3</sup> J = 8.1)   | 8.92 (с)                |
| <b>18h</b>    | 2.85 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 7.7, <sup>3</sup> J = 1.1) и 3.45<br>(1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 11.1, <sup>3</sup> J = 1.4, 4-CH <sub>2</sub> ); 5.65<br>(1H, д. д., <sup>3</sup> J = 11.1, <sup>3</sup> J = 7.7, H-5); 7.43 (1H, уш. с, H-3)             | -   | 7.39 (4H, м); 9.03 (1H, с, H-4'); 9.17 (2H, с,<br>H-2',6')  | 10.77 (с)               |
| <b>19a**</b>  | 5.05 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.1, H-4 бензоксазина)  | 2.75 (1H, д. д., <sup>2</sup> J = 17.1, <sup>3</sup> J = 4.2) и<br>2.91 (1H, д. д., <sup>2</sup> J = 17.1, <sup>3</sup> J = 7.1,<br>CH <sub>2</sub> CH=NOH); 4.15 (2H, с, CH <sub>2</sub> Cl)       | 7.15 (1H + 1H, CH <sub>2</sub> C≡NOH, м); 7.35 (2H, м);<br>7.95 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.6)   | 9.92 (1H, уш. с,<br>OH) |
| <b>19b***</b> | 5.07 (1H, д. д., <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>3</sup> J = 5.4, H-4 бензоксазина)  | 2.72 (1H, д. д., <sup>2</sup> J = 16.6, <sup>3</sup> J = 5.4) и<br>2.91 (1H, д. д., <sup>2</sup> J = 16.6, <sup>3</sup> J = 8.2,<br>CH <sub>2</sub> CH=NOH); 7.12 (1H, с,<br>CH <sub>2</sub> C≡NOH) | 7.11 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.29 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.47<br>(1H, т, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.50 (2H, т, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.56 (1H,<br>т, <sup>3</sup> J = 7.8); 7.91 (2H, д, <sup>3</sup> J = 7.8); 8.21 (1H, д,<br><sup>3</sup> J = 8.2)   | 9.91 (1H, с,<br>OH)     |
| <b>20a</b>    | 3.14 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.1) и<br>3.34 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.6, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.5, 4-CH <sub>2</sub> );<br>5.51 (1H, т, <sup>3</sup> J = 11.2, H-5); сигнал протона H-3<br>входит в состав мультиплета при 7.35 | 3.85 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )   | 7.01 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.21 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.35<br>(1H + 1H изоксазолина, м); 7.95 (2H, д,<br><sup>3</sup> J = 8.4); 8.32 (1H, с)  | 8.76 (с)                |
| <b>20b</b>    | 3.12 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 10.8, <sup>3</sup> J = 1.0) и<br>3.36 (1H, д. д. д., <sup>2</sup> J = 17.8, <sup>3</sup> J = 10.8, <sup>3</sup> J = 1.6, 4-CH <sub>2</sub> );<br>5.52 (1H, т, <sup>3</sup> J = 10.8, H-5); 7.34 (1H, с, H-3)  | -   | 7.11 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.6); 7.18 (2H, т, <sup>3</sup> J = 9.9); 7.32<br>(1H, д. д., <sup>3</sup> J = 8.6, <sup>4</sup> J = 1.7); 7.93 (2H, м);<br>8.34 (1H, д, <sup>4</sup> J = 1.7)  | 8.91 (с)                |
| <b>21a</b>    | 5.17 (1H, т, <sup>3</sup> J = 4.8, H-4 бензоксазина)  | 2.83 (1H, д. д., <sup>2</sup> J = 16.2, <sup>3</sup> J = 8.4) и<br>3.01 (1H, д. д., <sup>2</sup> J = 16.2, <sup>3</sup> J = 4.8,<br>CH <sub>2</sub> CH=N); 3.85 (3H, с, OCH <sub>3</sub> );         | 6.91 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 6.97 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.17<br>(1H, д, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.77 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 8.37 (1H,<br>с)  | 9.89 (1H, с,<br>OH)     |

|              |   |   |   |                         |
|--------------|---|---|---|-------------------------|
| <b>22</b>    | 3.16 (1H, д, д, <sup>2</sup> J = 17.9, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.4) и<br>3.40 (1H, д, д, д, <sup>2</sup> J = 17.9, <sup>3</sup> J = 11.2, <sup>3</sup> J = 1.8, 4-CH <sub>2</sub> );<br>5.60 (1H, т, <sup>3</sup> J = 11.2, H-5); 7.32 (1H, с, H-3) | 7.14 (1H, с, CH <sub>2</sub> CH=N)<br>2.63 (3H, с, COCH <sub>3</sub> ); 3.87 (3H, с,<br>CH <sub>3</sub> )                           | 6.98 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4); 7.37 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2);<br>7.76 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.91 (2H, д, <sup>3</sup> J = 8.4);<br>8.59 (1H, с)  | 8.86 (с)                |
| <b>23a</b>   | 3.11 (1H, д, <sup>2</sup> J = 16.9) и 3.43 (1H, д, <sup>2</sup> J = 16.9, 4-CH <sub>2</sub> );<br>сигнал протона H-3 входит в состав мультиплета<br>при 7.25–7.40 (3H)  | 1.65 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.19 (2H, с,<br>CH <sub>2</sub> Cl)   | 7.19 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.1); 7.25–7.40 (2H + 1H<br>изоксазолина, м); 8.11 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1)  | 9.71 (уш.с)             |
| <b>23b**</b> | 2.91 (1H, д, <sup>2</sup> J = 16.9) и 3.25 (1H, д, <sup>2</sup> J = 16.9, 4-CH <sub>2</sub> );<br>7.12 (1H, с, H-3)   | 1.46 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.72 (1H, д,<br><sup>2</sup> J = 15.7) и 3.76 (1H, д, <sup>2</sup> J = 15.7,<br>CH <sub>2</sub> Ph) | 7.11 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.0); 7.19 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.0);<br>7.33 (2H, м); 7.39 (4H, м); 8.06 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.0)   | 8.57 (уш.с)             |
| <b>23с</b>   | 3.11 (1H, д, д, <sup>2</sup> J = 18.4, <sup>3</sup> J = 2.2) и 3.46 (1H, д, д,<br><sup>2</sup> J = 18.4, <sup>3</sup> J = 1.1, 4-CH <sub>2</sub> ); сигнал протона H-3 входит<br>в состав мультиплета при 7.17 (2H)   | 1.71 (3H, с, CH <sub>3</sub> )  | 7.17 (1H + 1H изоксазолина, м); 7.26 (1H, д, д,<br><sup>3</sup> J = 8.3, <sup>4</sup> J = 1.2); 7.33 (1H, т, <sup>3</sup> J = 2.1); 7.39<br>(1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.3, <sup>4</sup> J = 1.2); 7.56 (1H, д, д,<br><sup>3</sup> J = 5.1, <sup>4</sup> J = 1.1); 7.72 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 4.0,<br><sup>4</sup> J = 1.1); 8.28 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.3, <sup>4</sup> J = 1.2) | 9.55 (уш.с)             |
| <b>23d</b>   | 3.09 (1H, д, <sup>2</sup> J = 17.1) и 3.42 (1H, д, <sup>2</sup> J = 17.1, 4-CH <sub>2</sub> );<br>7.28 (1H, с, H-3)   | 1.65 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.91 (3H, с,<br>OCH <sub>3</sub> ); 3.95 (6H, с, 2OCH <sub>3</sub> )                                | 7.13 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.22 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.29<br>(2H, с, H-2, 6); 7.37 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.2); 8.35 (1H,<br>д, <sup>3</sup> J = 8.2)  | 9.77 (уш.с)             |
| <b>23е</b>   | 3.08 (1H, д, <sup>2</sup> J = 17.2) и 3.45 (1H, д, <sup>2</sup> J = 17.2, 4-CH <sub>2</sub> );<br>7.29 (1H, с, H-3)   | 1.68 (3H, с, CH <sub>3</sub> );<br>4.31 (4H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)   | 6.97 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.2); 7.15 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.9); 7.25<br>(1H, д, <sup>3</sup> J = 7.9); 7.39 (1H, т, <sup>3</sup> J = 7.9); 7.50 (1H,<br>д, д, <sup>3</sup> J = 8.2, <sup>4</sup> J = 1.4); 7.58 (1H, д, <sup>4</sup> J = 1.4);<br>8.26 (1H, д, <sup>3</sup> J = 7.9)  | 9.51 (уш.с)             |
| <b>24***</b> | –   | 2.96 (3H, с, CH <sub>3</sub> )  | 7.68 (1H, д, <sup>3</sup> J = 5.2, H-3); 7.85 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.4)<br>и 7.98 (1H, т, <sup>3</sup> J = 8.4, H-6,7); 8.21 (1H, д,<br><sup>3</sup> J = 8.4) и 8.51 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.4, H-5,8); 9.11<br>(1H, д, <sup>3</sup> J = 5.2, H-2)   | –                       |
| <b>27</b>    | 3.18 (1H, д, <sup>2</sup> J = 16.9) и 3.43 (1H, д, <sup>2</sup> J = 16.9, 4-CH <sub>2</sub> );<br>7.31 (1H, уш. с, H-3)   | 1.72 (3H, с, CH <sub>3</sub> )  | 6.89 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.1); 6.91 (1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.1,<br><sup>4</sup> J = 1.1); 7.14 (1H, д, д, <sup>3</sup> J = 8.1, <sup>4</sup> J = 1.5); 7.21<br>(1H, д, т, <sup>3</sup> J = 8.1, <sup>4</sup> J = 1.5)   | 7.54 (1H, уш. с,<br>OH) |

\* Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **15a**, **15с**, **18h** зарегистрированы в DMSO-d<sub>6</sub>, всех других соединений – в CDCl<sub>3</sub>.

\*\* Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): соединение **18a** 238 [M]<sup>+</sup> (12), 196 (44), 176 (56), 162 (39), 146 (68), 134 (100), 118 (84), 106 (18), 91 (28), 77 (97), 65 (42), 51 (74);  
соединение **27a** 238 [M]<sup>+</sup> (35), 194 (23), 185 (69), 162 (14), 144 (100), 122 (62), 116 (22), 77 (17); **23b** 294 [M]<sup>+</sup> (11), 210 (15), 159 (10), 144 (45), 130 (11), 115 (10), 91  
(100), 65 (22).

\*\*\* Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): соединение **18b** 266 [M]<sup>+</sup> (12), соединение **19b** 266 [M]<sup>+</sup> (11), соединение **24** 143 [M]<sup>+</sup> (100).

**2-Циклопропиланилин (3)** получают восстановлением 2-нитрофенилциклопропана (т. кип. 111–112 °С (8 мм рт. ст.);  $n_D^{20}$  1.5614 (т. кип. 105 °С (5 мм рт. ст.);  $n_D^{20}$  1.5606 [24])) по методике [25]. Выход 81%, бесцветная жидкость, т. кип. 105 °С (10 мм рт. ст.);  $n_D^{20}$  1.5812 (т. кип. 103–104 °С (9 мм рт. ст.) [26]).

**2-(1-Метилциклопропил)анилин (4)** синтезируют из 1-(2-нитрофенил)-1-метилциклопропана (т. кип. 127–128 °С (16 мм рт. ст.);  $n_D^{20}$  1.5369 (т. кип. 111–112 °С (7 мм рт. ст.);  $n_D^{20}$  1.5372 [27])) аналогично [25]. Выход 74%, бесцветная жидкость; т. кип. 115–117 °С (20 мм рт. ст.);  $n_D^{20}$  1.5812 (т. кип. 106–108 °С (12 мм рт. ст.) [26]).

**4-Циклопропиланилин (5)** получают восстановлением 4-нитрофенилциклопропана (т. кип. 132–133 °С (8 мм рт. ст.), т. пл. 29–30 °С (т. кип. 122 °С (5 мм рт. ст.), т. пл. 31 °С, [24])) по методике [25]. Выход 76%, бесцветная жидкость, т. кип. 112 °С (10 мм рт. ст.) (т. кип. 122 °С (5 мм рт. ст.) [24]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.63 (2H, м), 0.92 (2H, м) и 1.87 (1H, м, *cyclo-Pr*); 3.57 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.55 (2H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 6.95 (2H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar).

**4-(1-Метилциклопропил)анилин (6)** получают из 1-(4-нитрофенил)-1-метилциклопропана (т. пл. 56–58 °С (EtOH) (т. пл. 57–58 °С [27])) по методике [25]. Выход 77%, вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.68 (2H, м) и 0.81 (2H, м, *cyclo-Pr*); 1.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.58 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.65 (2H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar); 7.11 (2H, д,  $^3J = 8.2$ , H Ar). Найдено, %: C 81.47; H 8.81; N 9.61.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ . Вычислено, %: C 81.59; H 8.90; N 9.52.

**5-Бром-2-циклопропиланилин (11)** получают восстановлением 2-нитро-4-бромфенилциклопропана (т. пл. 42 °С, из спирта (т. пл. 42 °С [28])) по методике [25]. Выход 61%, бесцветная жидкость; т. кип. 145–146 °С (8 мм рт. ст.) (т. кип. 152–154 °С (11 мм рт. ст.) [29]);  $n_D^{20}$  1.6122.

**1-(3-Амино-4-циклопропилфенил)этанон (12)** синтезируют из 1-(3-нитро-4-циклопропилфенил)этанона (т. пл. 67 °С, из спирта (т. пл. 66–67 °С [30])) аналогично [25]. Выход 64%, вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.64 (2H, м), 0.95 (2H, м) и 1.77 (1H, м, *cyclo-Pr*); 2.51 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 4.12 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.08 (1H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.31 (2H, м, H Ar). Найдено, %: C 75.21; H 7.32; N 8.11.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 75.40; H 7.48; N 8.00.

**N-Ациламинофенил- и 1-(N-ациламинофенил)-1-метилциклопропаны 7a–h, 8a–e, 9a–c, 10a,b, 13a,b, 14** синтезируют ацилированием циклопропиланилинов **3–6, 11, 12** хлорангидридами соответствующих кислот, как описано в работе [1]; выходы и физико-химические характеристики приведены в табл. 1 и 3.

**Взаимодействие N-ациламинофенилциклопропанов 7a–h, 8a–e, 9a–c, 10a,b, 13a,b, 14 и 1-(2-аминофенил)-1-метилциклопропана (4) с азотистой кислотой, образующейся *in situ*** (общая методика). К раствору 50 ммоль соответствующего N-ациламинофенилциклопропана в 6.5 мл трифторуксусной кислоты и 10 мл  $\text{CHCl}_3$  при 0–5 °С порциями добавляют 50 ммоль (или 100 ммоль) нитрита натрия, перемешивают 1 ч при той же температуре и, повысив температуру до 20 °С, выливают в 60 мл воды. Органический слой отделяют, водный – экстрагируют хлороформом (2 × 10 мл); хлороформные растворы объединяют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Упарив растворитель, реакционную смесь разделяют на пластинах Silufol или на пластинах с незакрепленным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или, добавив к реакционной смеси 20–30 мл абсолютного эфира, отделяют выпавшие кристаллические продукты реакции. Выходы полученных 5-арлизоксазолинов и других продуктов реакции, их физико-химические характеристики приведены в табл. 2 и 4.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. С. Мочалов, Р. А. Газзаева, А. Н. Федотов, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *XTC*, 922 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 794 (2003)].
2. А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова, В. А. Романов, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *XTC*, 115 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 96 (2008)].

3. Е. В. Трофимова, Б. П. Арчegov, А. Н. Федотов, Р. А. Газзаева, С. С. Мочалов, Н. С. Зефилов, *ХГС*, 1368 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 1095 (2009)].
4. Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, Р. А. Газзаева, *ХГС*, 738 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 589 (1983)].
5. Р. А. Газзаева, Ю. С. Шабаров, Л. Г. Сагинова, *ХГС*, 309 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 246 (1984)].
6. Л. Г. Сагинова, И. Л. Кухарева, А. Т. Лебедев, Ю. С. Шабаров, *ЖОрХ*, **27**, 1852 (1991).
7. О. Б. Бондаренко, А. Ю. Гаврилова, Л. Г. Сагинова, Н. В. Зык, Н. С. Зефилов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **3**, 741 (2003).
8. О. Б. Бондаренко, А. Ю. Гаврилова, М. А. Казанцева, В. Н. Тиханушкина, Э. Е. Нифантьев, Л. Г. Сагинова, Н. В. Зык, *ЖОрХ*, **42**, 265 (2006).
9. А. З. Каджаева, Е. В. Трофимова, А. Н. Федотов, К. А. Потехин, Р. А. Газзаева, С. С. Мочалов, Н. С. Зефилов, *ХГС*, 753 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 595 (2009)].
10. А. Р. Kozikowski, P. D. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4023 (1982).
11. D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5825 (1983).
12. S. H. Andersen, K. K. Sharma, K. B. G. Torssell, *Tetrahedron*, **39**, 2241 (1983).
13. А. Р. Kozikowski, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 410 (1984).
14. S. Y. Lee, B. S. Lee, C.-W. Lee, D. Y. Oh, *J. Org. Chem.*, **65**, 256 (2000).
15. A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayashi, M. Ohno, *Synlett*, 361 (2000).
16. P. Conti, C. Dallanoce, M. De Amici, C. De Micheli, K. N. Klotz, *Bioorg. Med. Chem.*, **6**, 401 (1998).
17. C. Mohan, G. S. Saharia, H. R. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 181 (1976).
18. T. Ogawa, M. Inazu, K. Goton, S. Hayashi, *Agents Actions*, **31**, 321 (1990).
19. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин, *Органическая химия*, БИНОМ, Москва, 2004, т. 3, с. 245.
20. S. Uemara, A. Toshimitsu, M. Okano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1076 (1978).
21. С. С. Мочалов, Р. А. Газзаева, А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова, И. В. Трушков, Н. С. Зефилов, *ЖОрХ*, **40**, 1148 (2004).
22. R. Chang, K. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6773 (1999).
23. R. Chang, K. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8499 (2000).
24. Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, Р. Я. Левина, *ЖОХ*, **34**, 3127 (1964).
25. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, *ЖОХ*, **29**, 3233 (1959).
26. С. С. Мочалов, А. Н. Федотов, А. И. Сизов, Ю. С. Шабаров, *ЖОрХ*, **15**, 1425 (1979).
27. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, И. П. Степанова, Г. В. Алексахин, *Докл. АН*, **207**, 621 (1972).
28. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, *ЖОрХ*, **8**, 293 (1972).
29. А. Н. Федотов, И. Н. Шишкина, Т. Г. Кутателадзе, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, *ХГС*, 1063 (1987). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 849 (1987)].
30. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, *ЖОрХ*, **8**, 2085 (1972).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва 119992, Россия  
e-mail: ssmoch@org.chem.msu.ru

Поступило 8.12.2010  
После доработки 7.11.2011

<sup>a</sup> Северо-Осетинский государственный  
университет им. К. Л. Хетагурова,  
ул. Ватутина, 46, Владикавказ 362040,  
Северная Осетия, Россия  
e-mail: gazzaevar@mail.ru