

С. С. Мочалов*, М. И. Хасанов, Н. С. Зефилов

**О СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПРОПИЛЗАМЕЩЕННЫХ
4Н-3,1-БЕНЗОКСАЗИНОВ ИЗ 2-АМИНОФЕНИЛЦИКЛОПРОПИЛ-
КЕТОНОВ И 2-ЦИКЛОПРОПАНОИЛАМИНОАЦИЛБЕНЗОЛОВ**

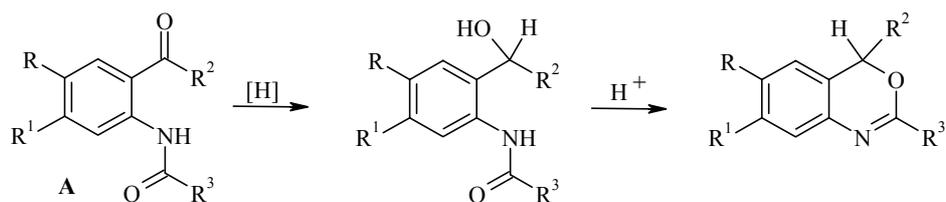
Внутримолекулярной кислотнo-катализируемой гетероциклизацией *орто*-ацил-аминозамещенных бензиловых спиртов, полученных из 2-аминофенилциклопропилкетонoв и 2-циклопропаноиламиноацилбензолoв синтезированы 2- и 4-циклопропил- и 2,4-дициклопропилзамещенные 4Н-3,1-бензоксазины.

Ключевые слова: 6-амино-7-ацил-1,4-бензодиоксан, 4-амино-5-циклопропаноилвератрол, 6-ациламино-7-ацил-1,4-бензодиоксаны, 2-ациламино-4,5-диметоксибензиловые спирты, 4-ациламино-5-циклопропаноилвератролы, 2-ациламино-4,5-этилендиоксибензиловые спирты, 6-циклопропаноил-1,4-бензодиоксан, 4-циклопропаноилвератрол, циклопропилзамещенные 4Н-3,1-бензоксазины, внутримолекулярная гетероциклизация.

4Н-3,1-Бензоксазины занимают важное место в ряду гетероциклических соединений, среди которых ведется интенсивный поиск новых лекарственных средств [1–3]. К настоящему времени разработан ряд эффективных методов синтеза [4–8], которыми, в принципе, может быть получен широкий спектр функционально замещенных 4Н-3,1-бензоксазинов – потенциальных объектов испытания на ту или иную биологическую активность. Вместе с тем, среди синтезированных на данный момент 4Н-3,1-бензоксазинов отсутствуют бензоксазины, содержащие циклопропановые фрагменты.

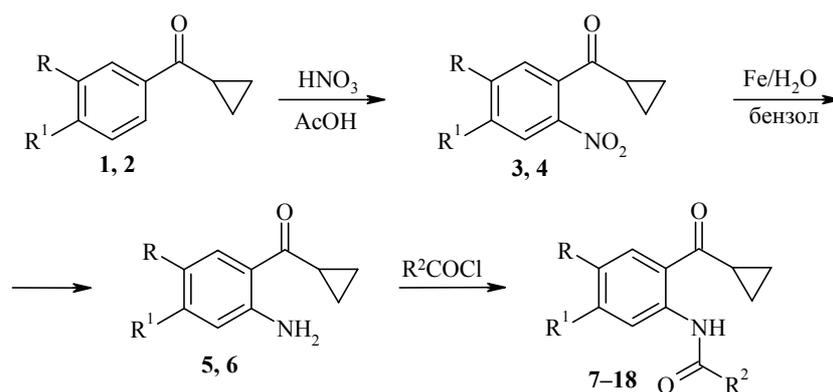
На наш взгляд, одной из причин, по которой циклопропилзамещенные бензоксазины не были до сих пор получены, является высокая вероятность модификации трехуглеродного цикла в условиях образования гетероциклической структуры 3,1-бензоксазина. Другим фактором, сдерживающим синтез циклопропилзамещенных бензоксазинов, являются, очевидно, трудности получения циклопропановых производных – предшественников целевых гетероциклов.

В работе [8] мы показали, что замещенные 4Н-3,1-бензоксазины с высокими выходами образуются из 2-ациламиноацилбензолов последовательными реакциями восстановления кетонной функции до соответствующих бензиловых спиртов и циклизации последних под действием серной или трифторуксусной кислоты.

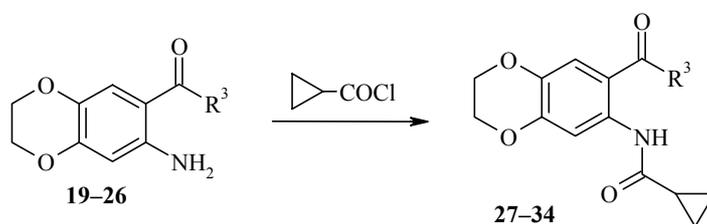


Мы предположили, что подобная последовательность превращений может быть применена и для синтеза циклопропилзамещенных 4Н-3,1-бензоксазинов из соответствующих предшественников. Для того чтобы подтвердить наше предположение, мы осуществили синтез циклопропилзамещенных аналогов соединений типа **A** (R^2 или R^3 = циклопропил) и изучили возможности их превращения в циклопропилзамещенные 4Н-3,1-бензоксазины согласно методологии, предложенной в работе [8].

Соответствующие 6-ациламино-7-циклопропаноил-1,4-бензодиоксаны **7–12**, 4-ациламино-5-циклопропаноилвератролы **13–18**, а также 6-ацил-7-циклопропаноиламинобензодиоксаны **27–34** впервые были получены из циклопропаноилбензолов **1, 2** и 6-амино-7-ацил-1,4-бензодиоксанов **19–26**.



1, 3, 5, 7–12 $R-R^1 = OCH_2CH_2O$; **7** R^2 = циклопропил, **8** R^2 = 2-фурил, **9** R^2 = 2-тиенил,
10 $R^2 = o\text{-}BrC_6H_4$, **11** $R^2 = p\text{-}FC_6H_4$, **12** $R^2 = m\text{-}FC_6H_4$; **2, 4, 6, 13–18** $R = R^1 = OMe$,
13 R^2 = циклопропил, **14** R^2 = 2-фурил, **15** R^2 = 2-тиенил, **16** $R^2 = o\text{-}FC_6H_4$; **17** $R^2 = p\text{-}FC_6H_4$,
18 $R^2 = p\text{-}MeOC_6H_4OCH_2$



19, 27 $R^3 = Me$; **20, 28** $R^3 = i\text{-}Pr$; **21, 29** $R^3 = Ph$; **22, 30** $R^3 = p\text{-}MeC_6H_4$; **23, 31** $R^3 = p\text{-}BrC_6H_4$;
24, 32 $R^3 = o\text{-}FC_6H_4$; **25, 33** $R^3 = m\text{-}FC_6H_4$; **26, 34** $R^3 = p\text{-}MeOC_6H_4$

Характеристики соединений 7–18, 27–73

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С (растворитель для перекристаллизации)	Выход, %																																																																																																																																																																																																														
		С	Н	N																																																																																																																																																																																																																
1	2	3	4	5	6	7																																																																																																																																																																																																														
7	C ₁₆ H ₁₇ NO ₄	<u>66.71</u>	<u>5.79</u>	<u>4.71</u>	146–147 (этанол)	83																																																																																																																																																																																																														
		66.88	5.97	4.88			8	C ₁₇ H ₁₅ NO ₅	<u>64.91</u>	<u>4.65</u>	<u>4.28</u>	211–212 (этанол–CHCl ₃)	86	65.17	4.82	4.47	9	C ₁₇ H ₁₅ NO ₄ S	<u>61.72</u>	<u>4.43</u>	<u>4.01</u>	171–172 (этанол)	91	61.99	4.59	4.25	10	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.51</u>	<u>3.82</u>	<u>3.56</u>	215–216 (этанол–CHCl ₃)	89	56.73	4.01	3.48	11	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.56</u>	<u>4.54</u>	<u>4.14</u>	230–231 (этанол–CHCl ₃)	87	66.85	4.73	4.10	12	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.64</u>	<u>4.51</u>	<u>3.96</u>	158–159 (этанол–CHCl ₃)	79	66.85	4.73	4.10	13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)
8	C ₁₇ H ₁₅ NO ₅	<u>64.91</u>	<u>4.65</u>	<u>4.28</u>	211–212 (этанол–CHCl ₃)	86																																																																																																																																																																																																														
		65.17	4.82	4.47			9	C ₁₇ H ₁₅ NO ₄ S	<u>61.72</u>	<u>4.43</u>	<u>4.01</u>	171–172 (этанол)	91	61.99	4.59	4.25	10	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.51</u>	<u>3.82</u>	<u>3.56</u>	215–216 (этанол–CHCl ₃)	89	56.73	4.01	3.48	11	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.56</u>	<u>4.54</u>	<u>4.14</u>	230–231 (этанол–CHCl ₃)	87	66.85	4.73	4.10	12	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.64</u>	<u>4.51</u>	<u>3.96</u>	158–159 (этанол–CHCl ₃)	79	66.85	4.73	4.10	13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44						
9	C ₁₇ H ₁₅ NO ₄ S	<u>61.72</u>	<u>4.43</u>	<u>4.01</u>	171–172 (этанол)	91																																																																																																																																																																																																														
		61.99	4.59	4.25			10	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.51</u>	<u>3.82</u>	<u>3.56</u>	215–216 (этанол–CHCl ₃)	89	56.73	4.01	3.48	11	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.56</u>	<u>4.54</u>	<u>4.14</u>	230–231 (этанол–CHCl ₃)	87	66.85	4.73	4.10	12	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.64</u>	<u>4.51</u>	<u>3.96</u>	158–159 (этанол–CHCl ₃)	79	66.85	4.73	4.10	13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																
10	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.51</u>	<u>3.82</u>	<u>3.56</u>	215–216 (этанол–CHCl ₃)	89																																																																																																																																																																																																														
		56.73	4.01	3.48			11	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.56</u>	<u>4.54</u>	<u>4.14</u>	230–231 (этанол–CHCl ₃)	87	66.85	4.73	4.10	12	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.64</u>	<u>4.51</u>	<u>3.96</u>	158–159 (этанол–CHCl ₃)	79	66.85	4.73	4.10	13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																										
11	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.56</u>	<u>4.54</u>	<u>4.14</u>	230–231 (этанол–CHCl ₃)	87																																																																																																																																																																																																														
		66.85	4.73	4.10			12	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.64</u>	<u>4.51</u>	<u>3.96</u>	158–159 (этанол–CHCl ₃)	79	66.85	4.73	4.10	13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																				
12	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.64</u>	<u>4.51</u>	<u>3.96</u>	158–159 (этанол–CHCl ₃)	79																																																																																																																																																																																																														
		66.85	4.73	4.10			13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																														
13	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.11</u>	<u>6.44</u>	<u>4.53</u>	132–133 (этанол)	81																																																																																																																																																																																																														
		66.42	6.62	4.84			14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84	64.75	5.43	4.44	15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																								
14	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.58</u>	<u>5.31</u>	<u>4.26</u>	148–149 (этанол)	84																																																																																																																																																																																																														
		64.75	5.43	4.44			15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92	61.62	5.17	4.23	16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																		
15	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.41</u>	<u>5.01</u>	<u>4.03</u>	146–147 (этанол)	92																																																																																																																																																																																																														
		61.62	5.17	4.23			16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88	66.46	5.28	4.08	17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																												
16	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.17</u>	<u>5.11</u>	<u>3.97</u>	126–127 (этанол)	88																																																																																																																																																																																																														
		66.46	5.28	4.08			17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81	66.46	5.28	4.08	18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																						
17	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.22</u>	<u>5.08</u>	<u>3.92</u>	168–169 (этанол)	81																																																																																																																																																																																																														
		66.46	5.28	4.08			18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85	65.44	6.01	3.63	27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																
18	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	<u>65.16</u>	<u>5.88</u>	<u>3.71</u>	137–138 (этанол)	85																																																																																																																																																																																																														
		65.44	6.01	3.63			27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91	64.36	5.79	5.36	28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																										
27	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄	<u>64.11</u>	<u>5.65</u>	<u>5.12</u>	169–170 (этанол)	91																																																																																																																																																																																																														
		64.36	5.79	5.36			28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81	66.42	6.62	4.84	29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																				
28	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.21</u>	<u>6.43</u>	<u>4.61</u>	120–121 (этанол)	81																																																																																																																																																																																																														
		66.42	6.62	4.84			29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87	70.57	5.30	4.33	30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																														
29	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄	<u>70.28</u>	<u>5.11</u>	<u>4.42</u>	152–153 (этанол)	87																																																																																																																																																																																																														
		70.57	5.30	4.33			30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93	71.20	5.68	4.15	31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																								
30	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>70.92</u>	<u>5.44</u>	<u>3.98</u>	153–154 (этанол)	93																																																																																																																																																																																																														
		71.20	5.68	4.15			31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92	56.73	4.01	3.42	32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																		
31	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₄	<u>56.41</u>	<u>3.82</u>	<u>3.21</u>	171–172 (этанол–CHCl ₃)	92																																																																																																																																																																																																														
		56.73	4.01	3.42			32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84	66.85	4.73	4.10	33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																												
32	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.58</u>	<u>4.52</u>	<u>4.02</u>	141–142 (этанол–CHCl ₃)	84																																																																																																																																																																																																														
		66.85	4.73	4.10			33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83	66.85	4.73	4.10	34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																																						
33	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₄	<u>66.68</u>	<u>4.54</u>	<u>3.92</u>	182–183 (этанол)	83																																																																																																																																																																																																														
		66.85	4.73	4.10			34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88	67.98	5.42	3.96	35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																																																
34	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	<u>67.71</u>	<u>5.18</u>	<u>3.73</u>	111–112 (этанол)	88																																																																																																																																																																																																														
		67.98	5.42	3.96			35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71	66.42	6.62	4.84	36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																																																										
35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	<u>66.01</u>	<u>6.31</u>	<u>4.91</u>	119–120 (этанол)	71																																																																																																																																																																																																														
		66.42	6.62	4.84			36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81	64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																																																																				
36	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	<u>64.45</u>	<u>5.21</u>	<u>4.32</u>	152–153 (этанол–вода)	81																																																																																																																																																																																																														
		64.75	5.43	4.44																																																																																																																																																																																																																

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
37	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ S	<u>61.31</u> 61.62	<u>4.93</u> 5.17	<u>4.12</u> 4.23	164–165 (этанол–вода)	84
38	C ₁₉ H ₁₈ BrNO ₄	<u>56.21</u> 56.45	<u>4.21</u> 4.49	<u>3.26</u> 3.47	118–120 (этанол)	74
39	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.21</u> 66.46	<u>5.04</u> 5.28	<u>3.82</u> 4.08	168–169 (этанол–вода)	85
40	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.19</u> 66.46	<u>5.14</u> 5.28	<u>3.91</u> 4.08	115–117 (этанол)	76
41	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄	<u>65.55</u> 65.96	<u>7.03</u> 7.27	<u>4.59</u> 4.81	140–141 (этанол)	78
42	C ₁₇ H ₁₉ NO ₅	<u>64.01</u> 64.34	<u>5.82</u> 6.03	<u>4.31</u> 4.41	119–120 (этанол)	87
43	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄ S	<u>60.88</u> 61.24	<u>5.52</u> 5.74	<u>3.99</u> 4.20	126–127 (этанол)	91
44	C ₁₉ H ₂₀ FNO ₄	<u>65.78</u> 66.08	<u>5.61</u> 5.84	<u>3.91</u> 4.06	117–118 (этанол)	81
45	C ₁₉ H ₂₀ FNO ₄	<u>65.86</u> 66.08	<u>5.66</u> 5.84	<u>3.82</u> 4.06	161–162 (этанол–CHCl ₃)	84
46	C ₂₁ H ₂₅ NO ₆	<u>64.81</u> 65.10	<u>6.27</u> 6.50	<u>3.41</u> 3.62	–*	83
47	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	<u>70.44</u> 70.83	<u>6.12</u> 6.32	<u>4.94</u> 5.16	–*	69
48	C ₁₇ H ₁₅ NO ₄	<u>68.39</u> 68.67	<u>4.92</u> 5.09	<u>4.48</u> 4.71	–*	61
49	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ S	<u>64.85</u> 65.15	<u>4.69</u> 4.83	<u>4.25</u> 4.47	–*	90
50	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₃	<u>58.77</u> 59.08	<u>3.95</u> 4.18	<u>3.41</u> 3.63	117–118 (этанол)	78
51	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₃	<u>70.35</u> 70.14	<u>4.85</u> 4.96	<u>4.27</u> 4.31	131–132 (этанол)	81
52	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₃	<u>69.91</u> 70.14	<u>4.71</u> 4.96	<u>4.14</u> 4.31	84–85 (эфир)	76
53	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	<u>70.02</u> 70.31	<u>6.85</u> 7.01	<u>4.91</u> 5.12	–*	75
54	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	<u>68.10</u> 68.21	<u>5.66</u> 5.72	<u>4.57</u> 4.68	110–111 (эфир)	77
55	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃ S	<u>64.58</u> 64.74	<u>5.22</u> 5.43	<u>4.26</u> 4.44	–*	84
56	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₃	<u>69.36</u> 69.71	<u>5.31</u> 5.54	<u>4.11</u> 4.28	–*	74
57	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₃	<u>68.94</u> 69.71	<u>5.53</u> 5.54	<u>4.08</u> 4.28	115–116 (эфир– петролейный эфир)	85
58	C ₁₄ H ₁₇ NO ₄	<u>63.54</u> 63.87	<u>6.29</u> 6.51	<u>5.14</u> 5.32	124–125 (этанол)	77
59	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄	<u>65.68</u> 65.96	<u>7.02</u> 7.27	<u>4.56</u> 4.81	134–135 (этанол)	82
60	C ₁₉ H ₁₉ NO ₄	<u>69.81</u> 70.14	<u>5.68</u> 5.89	<u>4.14</u> 4.31	166–167 (этанол)	79
61	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄	<u>70.56</u> 70.78	<u>6.13</u> 6.24	<u>3.98</u> 4.13	157–158 (этанол)	74
62	C ₁₉ H ₁₈ NBrO ₄	<u>56.11</u>	<u>4.21</u>	<u>3.38</u>	161–162	81

| 56.45 | 4.49 | 3.47 | (этанол) |

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы 1

1	2	3	4	5	6	7
63	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.14</u> 66.46	<u>5.19</u> 5.28	<u>3.92</u> 4.08	167–168 (этанол)	77
64	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₄	<u>66.21</u> 66.46	<u>5.09</u> 5.28	<u>3.89</u> 4.08	143–144 (этанол–вода)	84
65	C ₂₀ H ₂₁ NO ₅	<u>67.41</u> 67.59	<u>5.81</u> 5.96	<u>3.71</u> 3.94	184–185 (этанол)	82
66	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃	<u>68.01</u> 68.55	<u>5.97</u> 6.16	<u>5.52</u> 5.71	–*	64
67	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	<u>70.01</u> 70.31	<u>6.88</u> 7.01	<u>4.92</u> 5.13	–*	67
68	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃	<u>73.98</u> 74.25	<u>5.83</u> 5.57	<u>4.57</u> 4.56	118–119 (эфир)	88
69	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	<u>74.44</u> 74.75	<u>5.86</u> 5.96	<u>4.21</u> 4.36	–*	81
70	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₃	<u>58.81</u> 59.08	<u>3.95</u> 4.18	<u>3.47</u> 3.63	–*	78
71	C ₁₉ H ₁₆ FNO ₃	<u>70.38</u> 70.14	<u>4.97</u> 4.96	<u>4.03</u> 4.31	–*	68
72	C ₁₉ H ₁₆ NFO ₃	<u>69.87</u> 70.14	<u>4.81</u> 4.96	<u>4.22</u> 4.31	–*	69
73	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	<u>71.88</u> 71.20	<u>5.76</u> 5.68	<u>4.11</u> 4.15	–*	74

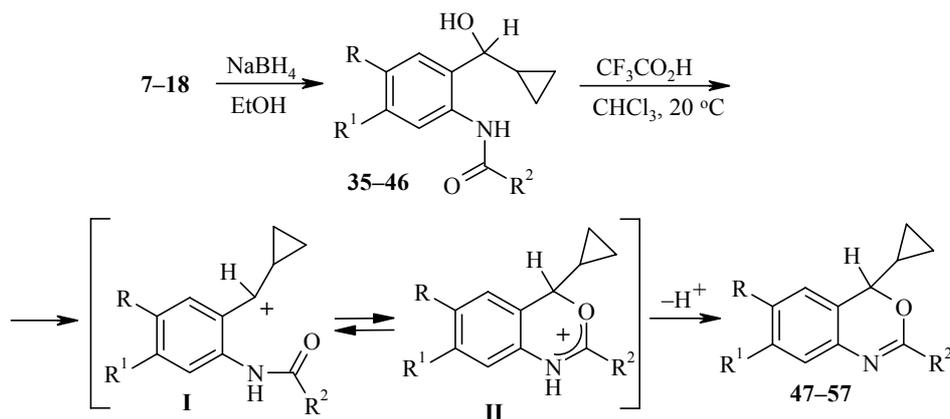
* Вязкое масло.

Восстановление ациламинокетонов **7–18**, **27–34** NaBH₄ до бензиловых спиртов **35–46**, **58–65** – прямых предшественников соответствующих циклопропилзамещенных 4Н-3,1-бензоксазинов протекает без осложнений и с высокими выходами (табл. 1). Однако высокая эффективность процесса восстановления достигается лишь при соотношении субстрат–NaBH₄, 1:1, а не в меньшем соотношении, обычно используемом при восстановлении арилкетонов. По всей вероятности пространственные ограничения, накладываемые *орто*-заместителями, затрудняющими взаимодействие с карбонильной группой, обуславливают необходимость использования эквимолекулярных количеств.

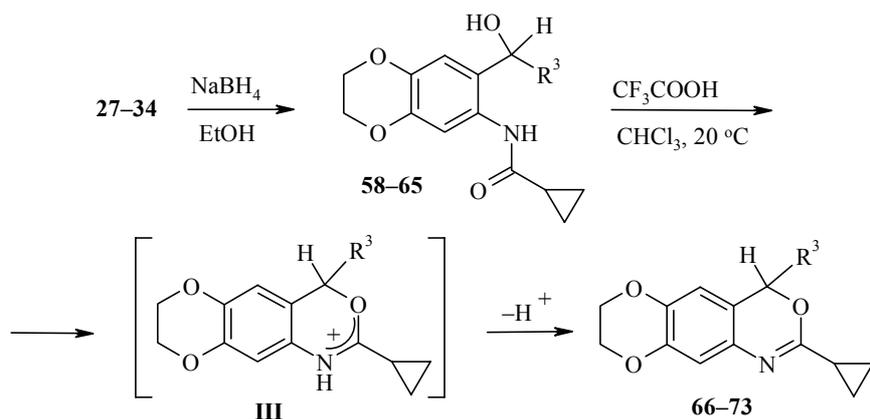
Необходимо отметить, что даже в принятых нами условиях с трудом восстанавливалось соединение **18** (требовались и более длительное время реакции, и нагревание), что, по-видимому, связано с размерами заместителя при атоме азота амидного фрагмента, влияющего на процесс координации восстановителя с карбонильной группой *орто*-ацильного заместителя.

При отработке заключительной стадии – циклизации циклопропилзамещенных карбинолов в соответствующие 4Н-3,1-бензоксазины, мы, в принципе, должны были опасаться изомерных превращений циклопропилзамещенных карбениевых ионов (типа **I–III**), которые могли генерироваться в условиях кислотно-катализируемой циклизации*. Однако нам

* Примеры изомерных превращений циклопропилметилкатионов в условиях реакции широко известны, см., например [9].



35–40, 47–52 $R-R^1 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **35, 47** $R^2 =$ циклопропил, **36, 48** $R^2 = 2$ -фурил,
37, 49 $R^2 = 2$ -тиенил, **38, 50** $R^2 = o\text{-BrC}_6\text{H}_4$, **39, 51** $R^2 = p\text{-FC}_6\text{H}_4$, **40, 52** $R^2 = m\text{-FC}_6\text{H}_4$;
41–46, 53–57 $R = R^1 = \text{OMe}$; **41, 53** $R^2 =$ циклопропил, **42, 54** $R^2 = 2$ -фурил,
43, 55 $R^2 = 2$ -тиенил, **44, 56** $R^2 = o\text{-FC}_6\text{H}_4$, **45, 57** $R^2 = p\text{-FC}_6\text{H}_4$, **46** $R^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$



58, 66 $R^3 = \text{Me}$; **59, 67** $R^3 = i\text{-Pr}$; **60, 68** $R^3 = \text{Ph}$; **61, 69** $R^3 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$;
62, 70 $R^3 = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$; **63, 71** $R^3 = o\text{-FC}_6\text{H}_4$; **64, 72** $R^3 = m\text{-FC}_6\text{H}_4$; **65, 73** $R^3 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

удалось показать, что при использовании в качестве инициатора циклизации относительно слабой трифторуксусной кислоты (pK_a 0.23) в органическом растворителе (CHCl_3) превращение циклопропилзамещенных карбинолов в соответствующие 4H-3,1-бензоксазины не сопровождается образованием заметных количеств продуктов модификации циклопропановых фрагментов, и достигаются высокие выходы целевых гетероциклов (табл. 1).

Только в случае амидоспирта **46** его взаимодействие с трифторуксусной кислотой в принятых условиях не приводило к соответствующему 4H-3,1-бензоксазину **74**; реакция завершалась образованием ожидаемого продукта изомеризации циклопропанового фрагмента в исходном спирте **46** в β -оксибутильный (соединение **75**).

Спектры ЯМР ^1H соединений 7–18, 27–73

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)*
1	2
7	0.82 (4H, м), 1.03 (4H, м), 1.63 (1H, м), 2.82 (1H, м) – протоны циклопропанов; 4.26 (2H, м), 4.35 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.75 (1H, с, H-5); 7.96 (1H, с, H-8); 11.61 (1H, с, NH)
8	1.02 (2H, м); 1.09 (2H, м); 2.91 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.31 (2H, м); 4.41 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 6.72 (1H, м); 7.22 (1H, д, $J = 2.4$); 7.98 (1H, д, $J = 1.8$) – протоны фурана; 7.88 (1H, с, H-5); 8.25 (1H, с, H-8); 12.51 (1H, с, NH)
9	1.03 (2H, м); 1.11 (2H, м); 2.91 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.31 (2H, м); 4.41 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.27 (1H, м); 7.72 (1H, д, $J = 2.6$); 7.91 (1H, д, $J = 3.2$) – протоны тиафена; 7.86 (1H, с, H-5); 8.11 (1H, с, H-8); 12.48 (1H, с, NH)
10	1.01 (4H, м); 2.85 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.29 (2H, м); 4.41 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.45 (1H, т, $J = 7.4$); 7.52 (1H, т, $J = 7.2$); 7.59 (1H, д, $J = 8.0$); 7.73 (1H, д, $J = 8.0$) – ArH ; 7.82 (1H, с, H-5); 8.11 (1H, с, H-8); 11.79 (1H, с, NH)
11	1.05 (2H, м); 1.11 (2H, м); 2.92 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.29 (2H, м); 4.42 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.51 (2H, м); 7.88 (2H, м) – ArH ; 7.86 (1H, с, H-5); 8.21 (1H, с, H-8); 12.47 (1H, с, NH)
12	1.03 (2H, м); 1.11 (2H, м); 2.91 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.31 (2H, м); 4.42 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.51 (1H, м); 7.66 (2H, м); 7.75 (1H, м) – ArH ; 7.89 (1H, с, H-5); 8.21 (1H, с, H-8); 12.51 (1H, с, NH)
13	0.85 (4H, м); 1.09 (4H, м); 1.69 (1H, м); 2.92 (1H, м) – протоны циклопропанов; 3.81 (3H, с, CH_3O); 3.84 (3H, с, CH_3O); 7.65 (1H, с, H-3); 8.19 (1H, с, H-6); 11.88 (1H, с, NH)
14	1.06 (2H, м); 1.12 (2H, м); 3.01 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.88 (6H, с, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.71 (1H, м); 7.22 (1H, д, $J = 5.6$); 8.01 (1H, д, $J = 3.8$) – протоны фурана; 7.79 (1H, с, H-3); 8.48 (1H, с, H-6); 12.78 (1H, с, NH)
15	1.04 (2H, м); 1.12 (2H, м); 3.01 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.86 (6H, с, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.28 (1H, д, т, $J_1 = 4.8$, $J_2 = 4.2$); 7.75 (1H, д, $J = 4.2$); 7.93 (1H, д, $J = 4.8$) – протоны тиафена; 7.74 (1H, с, H-3); 8.32 (1H, с, H-6); 12.71 (1H, с, NH)
16	1.05 (4H, м); 2.96 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.88 (3H, с, CH_3O); 3.90 (3H, с, CH_3O); 7.38 (1H, м); 7.42 (1H, м); 7.66 (1H, м); 7.88 (1H, м) – ArH ; 7.75 (1H, с, H-3); 8.47 (1H, с, H-6); 12.43 (1H, с, NH)
17	1.04 (2H, м), 1.12 (2H, м), 3.01 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.87 (3H, с, CH_3O); 3.89 (3H, с, CH_3O); 7.44 (2H, м), 7.99 (2H, м) – ArH ; 7.75 (1H, с, H-3); 8.42 (1H, с, H-6); 12.68 (1H, с, NH)
18	1.07 (2H, м), 1.31 (2H, м), 2.61 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.81 (3H, с, CH_3O); 3.95 (3H, с, CH_3O); 4.05 (3H, с, CH_3O); 4.61 (2H, с, CH_2O); 6.88 (2H, д, $J = 8.9$), 7.05 (2H, д, $J = 8.9$) – ArH ; 7.56 (1H, с, H-3), 8.57 (1H, с, H-6); 12.72 (1H, с, NH)
27	0.82 (4H, м), 1.69 (1H, м) – протоны циклопропана; 2.55 (3H, с, CH_3); 4.24 (2H, м), 4.35 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.52 (1H, с, H-5); 8.01 (1H, с, H-8); 11.68 (1H, с, NH)
28	0.82 (4H, м), 1.71 (1H, м) – протоны циклопропана; 1.09 (6H, д, $J = 6.4$, 2CH_3); 3.63 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.27 (2H, м), 4.33 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 7.54 (1H, с, H-5); 7.93 (1H, с, H-8); 11.71 (1H, с, NH)

1	2
29	1.11 (4H, м), 1.51 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.26 (2H, м), 4.34 (2H, м) – OCH ₂ CH ₂ O; 6.88 (1H, с), 7.30 (1H, с) – H-5,8; 7.49 (2H, т, $J = 7.6$), 7.61 (3H, м) – ArH; 10.38 (1H, с, NH)
30	0.64 (4H, м), 1.52 (1H, м) – протоны циклопропана; 2.38 (3H, с, CH ₃); 4.25 (2H, м), 4.33 (2H, м) – OCH ₂ CH ₂ O; 6.87 (1H, с), 7.28 (1H, с) – H-5,8; 7.29 (2H, д, $J = 8.2$), 7.52 (2H, д, $J = 8.2$) – ArH; 10.31 (1H, с, NH)
31	0.53 (2H, м), 0.62 (2H, м), 1.48 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.27 (2H, м), 4.33 (2H, м) – OCH ₂ CH ₂ O; 6.89 (1H, с), 7.18 (1H, с) – H-5,8; 7.52 (2H, д, $J = 8.2$), 7.70 (2H, д, $J = 8.2$) – ArH; 10.25 (1H, с, NH)
32	0.72 (4H, м), 1.61 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.25 (2H, м), 4.35 (2H, м) – OCH ₂ CH ₂ O; 6.88 (1H, с), 7.61 (1H, с) – H-5,8; 7.32 (2H, м), 7.51 (1H, м), 7.62 (1H, м) – ArH; 10.88 (1H, с, NH)
33	0.54 (2H, м), 0.62 (2H, м), 1.48 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.27 (2H, м), 4.35 (2H, м) – OCH ₂ CH ₂ O; 6.91 (1H, с), 7.18 (1H, с) – H-5,8; 7.34 (1H, м), 7.41 (1H, м), 7.46 (1H, м), 7.53 (1H, м) – ArH; 10.31 (1H, с, NH)
34	0.85 (2H, м), 1.09 (2H, м), 1.61 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.91 (3H, с, CH ₃ O); 4.25 (2H, м), 4.36 (2H, м) – OCH ₂ CH ₂ O; 6.95 (2H, д, $J = 8.7$), 7.71 (2H, д, $J = 8.7$) – ArH; 7.11 (1H, с), 8.21 (1H, с) – H-5,8; 11.09 (1H, с, NH)
35	0.25 (1H, м), 0.45 (1H, м), 0.61 (1H, м), 0.72 (1H, м), 0.79 (2H, м), 1.05 (2H, м), 1.35 (1H, м), 1.48 (1H, м) – протоны циклопропанов; 2.75 (1H, уш. с, OH); 3.89 (1H, д, $J = 8.6$, СН-бензильная); 4.24 (4H, с, OCH ₂ CH ₂ O); 6.81 (1H, с), 7.62 (1H, с) – H-5,8; 9.01 (1H, с, NH)
36	1.22 (1H, м), 0.38 (2H, м), 0.51 (1H, м), 1.12 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.01 (1H, д, $J = 7.6$, СН-бензильная); 4.22 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.01 (1H, с, OH); 6.71 (1H, м), 7.18 (1H, д, $J = 3.2$), 7.91 (1H, м) – протоны фурана; 6.82 (1H, с), 7.62 (1H, с) – H-5,8; 10.42 (1H, с, NH)
37	0.23 (1H, м), 0.37 (2H, м), 0.48 (1H, м), 1.25 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.21 (1H, д, $J = 10.6$, СН-бензильная); 5.95 (1H, с, OH); 4.25 (4H, с, OCH ₂ CH ₂ O); 6.88 (1H, с), 7.45 (1H, с) – H-5,8; 7.23 (1H, д, $J_1 = 5.8$, $J_2 = 3.8$), 7.71 (1H, д, $J = 3.8$), 7.85 (1H, д, $J = 5.8$) – протоны тиафена; 10.35 (1H, с, NH)
38	0.31 (1H, м), 0.42 (1H, м), 0.69 (2H, м), 1.41 (1H, м) – протоны циклопропана; 2.45 (1H, уш. с, OH); 3.96 (1H, д, $J = 9.2$, СН-бензильная); 4.27 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.85 (1H, с), 7.86 (1H, с) – H-5,8; 7.30 (1H, м), 7.38 (1H, м), 7.55 (1H, м), 7.66 (1H, м) – ArH; 9.21 (1H, с, NH)
39	0.21 (1H, м), 0.41 (2H, м), 0.56 (1H, м), 1.26 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.91 (1H, д, $J = 9.4$, СН-бензильная); 4.23 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 5.11 (1H, уш. с, OH); 6.73 (1H, с), 7.55 (1H, с) – H-5,8; 7.10 (2H, м), 7.92 (2H, м) – ArH; 10.41 (1H, с, NH)
40	0.15 (1H, м), 0.41 (2H, м), 0.55 (1H, м), 1.24 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.86 (1H, д, $J = 8.2$, СН-бензильная); 4.15 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 5.35 (1H, уш. с, OH); 6.71 (1H, с), 7.85 (1H, с) – H-5,8; 7.10 (1H, м), 7.36 (1H, м), 7.59 (1H, м), 7.65 (1H, м) – ArH; 10.41 (1H, уш. с, NH)
41	0.26 (1H, м), 0.31 (1H, м), 0.39 (1H, м), 0.42 (1H, м), 0.75 (1H, м), 1.11 (1H, м), 1.72 (1H, м) – протоны циклопропанов; 3.71 (3H, с, CH ₃ O); 3.76 (3H, с, CH ₃ O); 4.25 (1H, д, $J = 9.6$, СН-бензильная); 5.42 (1H, с, OH); 6.96 (1H, с), 7.22 (1H, с) – H-3,6; 9.63 (1H, с, NH)
42	0.26 (1H, м), 0.34 (1H, м), 0.41 (1H, м), 0.49 (1H, м), 1.16 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.51 (6H, с, 2CH ₃ O); 4.12 (1H, д, $J = 9.8$, СН-бензильная); 5.95 (1H, с, OH); 6.71 (1H, м), 7.18 (1H, д, $J = 4.0$), 7.94 (1H, м) – протоны фурана; 6.93 (1H, с), 7.79 (1H, с) – H-3,6; 10.46 (1H, с, NH)

1	2
43	0.27 (1H, м), 0.38 (2H, м), 0.47 (1H, м), 1.17 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.74 (3H, с, CH ₃ O); 3.76 (3H, с, CH ₃ O); 4.22 (1H, д, $J = 8.4$, СН-бензильная); 5.88 (1H, с, OH); 6.97 (1H, с), 7.50 (1H, с) – Н-3,6; 7.24 (1H, д, д, $J_1 = 5.8$, $J_2 = 3.2$), 7.76 (1H, д, $J = 3.2$), 7.87 (1H, д, $J = 5.8$) – протоны тиафена; 10.41 (1H, с, NH)
44	0.28 (1H, м), 0.34 (2H, м), 0.48 (1H, м), 1.19 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.75 (6H, с, 2CH ₃ O); 4.18 (1H, д, $J = 9.6$, СН-бензильная); 5.76 (1H, с, OH); 6.96 (1H, с), 7.65 (1H, с) – Н-3,6; 7.37 (2H, м), 7.62 (1H, м), 7.84 (1H, м) – ArH; 10.31 (1H, с, NH)
45	0.25 (1H, м), 0.38 (2H, м), 0.48 (1H, м), 1.19 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.72 (3H, с, CH ₃ O); 3.74 (3H, с, CH ₃ O); 4.21 (1H, д, $J = 7.3$, СН-бензильная); 5.91 (1H, с, OH); 6.97 (1H, с), 7.61 (1H, с) – Н-3,6; 7.39 (2H, м), 7.99 (2H, м) – ArH; 10.42 (1H, с, NH)
46	0.15 (1H, м), 0.41 (2H, м), 0.55 (1H, м), 1.15 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.65 (1H, д, $J = 8.6$, СН-бензильная); 3.81 (3H, с, CH ₃ O); 3.87 (3H, с, CH ₃ O); 3.95 (3H, с, CH ₃ O); 4.61 (2H, д, д, $J_1 = 34.4$, $J_2 = 17.2$, CH ₂ O); 5.26 (1H, с, OH); 6.57 (1H, с), 8.12 (1H, с) – Н-3,6; 6.87 (2H, д, $J = 8.2$), 6.97 (2H, д, $J = 8.2$) – ArH; 10.21 (1H, с, NH)
58	0.74 (4H, м), 1.75 (1H, м) – протоны циклопропана; 1.25 (3H, д, $J = 6.8$); 4.21 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 4.81 (1H, д, к, $J_1 = 6.8$, $J_2 = 2.0$, СН-бензильная); 5.28 (1H, д, $J = 2.0$, OH), 6.84 (1H, с), 6.96 (1H, с) – Н-5,8; 9.51 (1H, с, NH)
59	0.74 (6H, д, $J = 6.2$, СН(CH ₃) ₂); 0.86 (4H, м), 1.72 (1H, м) – протоны циклопропана; 1.79 (1H, м, СН(CH ₃) ₂); 4.21 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 4.40 (1H, д, $J = 5.8$, СН-бензильная); 5.46 (1H, с, OH), 6.77 (1H, с), 7.04 (1H, с) – Н-5,8; 9.53 (1H, с, NH)
60	0.71 (4H, м), 1.71 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.19 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 5.83 (1H, д, $J = 2.2$, OH); 6.06 (1H, д, $J = 2.2$, СН-бензильная); 6.81 (1H, с), 6.99 (1H, с) – Н-5,8; 7.19 (2H, м), 7.29 (4H, м) – ArH; 9.48 (1H, с, NH)
61	0.72 (4H, м), 1.69 (1H, м) – протоны циклопропана; 2.25 (3H, с, CH ₃); 4.19 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 5.79 (1H, д, $J = 2.0$, OH); 5.98 (1H, д, $J = 2.0$, СН-бензильная); 6.79 (1H, с), 7.01 (1H, с) – Н-5,8; 7.08 (2H, д, $J = 8.8$), 7.16 (2H, д, $J = 8.8$) – ArH; 9.48 (1H, с, NH)
62	0.62 (1H, м), 0.74 (3H, м), 1.69 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.21 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 5.81 (1H, д, $J = 2.8$, OH); 6.09 (1H, д, $J = 2.8$, СН-бензильная); 6.83 (1H, с), 6.93 (1H, с) – Н-5,8; 7.22 (2H, д, $J = 7.8$), 7.46 (2H, д, $J = 7.8$) – ArH; 9.42 (1H, с, NH)
63	0.63 (1H, м), 0.72 (3H, м), 1.72 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.21 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 6.01 (1H, уш. с, OH); 6.08 (1H, д, $J = 5.8$, СН-бензильная); 6.79 (1H, с), 7.02 (1H, с) – Н-5,8; 7.08 (1H, м), 7.16 (1H, м), 7.28 (1H, м), 7.39 (1H, м) – ArH; 9.42 (1H, с, NH)
64	0.65 (2H, м), 0.75 (1H, м), 0.91 (1H, м), 1.37 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.15 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 5.68 (1H, д, $J = 7.8$, СН-бензильная); 5.81 (1H, уш. с, OH); 6.51 (1H, с), 7.35 (1H, с) – Н-5,8; 6.85 (1H, м), 7.06 (2H, м), 7.21 (1H, м) – ArH; 9.01 (1H, с, NH)
65	0.64 (2H, м), 0.79 (2H, м) и 1.45 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.72 (3H, с, CH ₃ O); 4.11 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 5.67 (1H, с, СН-бензильная); 5.95 (1H, уш. с, OH); 6.51 (1H, с), 7.33 (1H, с) – Н-5,8; 6.76 (2H, д, $J = 8.0$), 7.19 (2H, д, $J = 8.0$) – ArH; 9.24 (1H, с, NH)
47	0.38 (2H, м), 0.62 (2H, м), 0.84 (2H, м), 1.04 (2H, м), 1.21 (1H, м), 1.69 (1H, м) – протоны циклопропанов; 4.21 (4H, м, ОСН ₂ СН ₂ O); 4.37 (1H, д, $J = 8.4$, Н-4); 6.58 (1H, с), 6.67 (1H, с) – Н-5,8

1	2
48	0.45 (1H, м), 0.52 (1H, м), 0.64 (2H, м), 1.32 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.23 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 4.62 (1H, д, $J = 8.2$, H-4); 6.49 (1H, д, д, $J_1 = 4.2$, $J_2 = 1.8$), 7.03 (1H, д, $J = 4.2$), 7.57 (1H, д, $J = 1.8$) – протоны фурана; 6.68 (1H, с), 6.89 (1H, с) – H-5,8
49	0.47 (1H, м), 0.57 (1H, м), 0.72 (2H, м), 1.38 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.25 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 4.65 (1H, д, $J = 8.3$, H-4); 6.69 (1H, с); 6.84 (1H, с) – H-5, H-8; 7.10 (1H, д, д, $J_1 = 4.4$, $J_2 = 3.8$); 7.46 (1H, д, д, $J_1 = 4.4$, $J_2 = 1.2$); 7.73 (1H, д, д, $J_1 = 3.8$, $J_2 = 1.2$) – протоны тиафена
50	0.55 (1H, м), 0.66 (1H, м), 0.75 (1H, м), 0.83 (1H, м), 1.45 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.26 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 4.72 (1H, д, $J = 8.8$, H-4); 6.82 (1H, с), 6.88 (1H, с) – H-5,8; 7.28 (1H, д, т, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.8$), 7.37 (1H, д, т, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.4$), 7.64 (1H, д, д, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.4$), 7.70 (1H, д, д, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.8$) – ArH
51	0.48 (1H, м), 0.61 (1H, м), 0.73 (2H, м), 1.38 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.27 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 4.67 (1H, д, $J = 8.2$, H-4); 6.71 (1H, с), 6.85 (1H, с) – H-5,8; 7.14 (2H, м), 8.15 (2H, м) – ArH
52	0.47 (1H, м), 0.61 (1H, м), 0.72 (2H, м), 1.36 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.26 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 4.65 (1H, д, $J = 8.6$, H-4); 6.72 (1H, с), 6.87 (1H, с) – H-5,8; 7.17 (1H, м), 7.40 (1H, м), 7.82 (1H, м), 7.93 (1H, м) – ArH
53	0.40 (2H, м), 0.61 (2H, м), 0.81 (2H, м), 1.05 (2H, м), 1.25 (1H, м), 1.71 (1H, м) – протоны циклопропанов; 3.82 (3H, с, CH ₃ O); 3.86 (3H, с, CH ₃ O); 4.48 (1H, д, $J = 8.1$, H-4); 6.55 (1H, с), 6.71 (1H, с) – H-5 и H-8
54	0.45 (1H, м), 0.55 (1H, м), 0.69 (2H, м), 1.63 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.86 (3H, с, CH ₃ O); 3.88 (3H, с, CH ₃ O); 4.74 (1H, д, $J = 8.6$, H-4); 6.64 (1H, с), 6.95 (1H, с) – H-5,8; 6.52 (1H, д, д, $J_1 = 3.8$, $J_2 = 2.8$), 7.05 (1H, д, $J = 3.8$), 7.59 (1H, м)
55	0.46 (1H, м), 0.52 (1H, м), 0.67 (2H, м), 1.38 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.88 (3H, с, CH ₃ O); 3.92 (3H, с, CH ₃ O); 4.75 (1H, д, $J = 8.2$, H-4); 6.65 (1H, с), 6.87 (1H, с) – H-5,8; 7.11 (1H, д, д, $J_1 = 4.8$, $J_2 = 4.2$), 7.54 (1H, д, д, $J_1 = 4.8$, $J_2 = 1.4$), 7.63 (1H, д, д, $J_1 = 4.2$, $J_2 = 1.4$)
56	0.48 (1H, м), 0.58 (1H, м), 0.71 (2H, м), 1.41 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.86 (3H, с, CH ₃ O); 3.90 (3H, с, CH ₃ O); 4.78 (1H, д, $J = 7.8$, H-4); 6.61 (1H, с), 6.66 (1H, с) – H-5,8; 7.11–7.22 (2H, м), 7.48 (1H, м), 7.94 (1H, м) – ArH
57	0.48 (1H, м), 0.56 (1H, м), 0.69 (2H, м), 1.38 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.89 (3H, с, CH ₃ O); 3.93 (3H, с, CH ₃ O); 4.74 (1H, д, $J = 8.3$, H-4); 6.67 (1H, с), 6.89 (1H, с) – H-5,8; 7.13 (2H, м), 8.15 (2H, м) – ArH
66	0.81 (2H, м), 0.99 (2H, м), 1.67 (1H, м) – протоны циклопропана; 1.45 (3H, д, $J = 6.8$, CH ₃); 4.24 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 5.19 (1H, кв, $J = 6.8$, H-4); 6.45 (1H, с), 6.67 (1H, с) – H-5,8
67	0.81 (2H, м), 1.01 (2H, м), 1.65 (1H, м) – протоны циклопропана; 0.86 (3H, д, $J = 7.1$), 0.95 (3H, д, $J = 7.1$) – CH(CH ₃) ₂ ; 1.95 (1H, м, C \dot{H} (CH ₃) ₂); 4.22 (4H, с OCH ₂ CH ₂ O); 4.90 (1H, д, $J = 4.4$, H-4); 6.37 (1H, с), 6.63 (1H, с) – H-5,8
68	0.70–0.91 (3H, м), 1.01 (1H, м), 1.68 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.21 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.07 (1H, с, H-4); 6.24 (1H, с), 6.73 (1H, с) – H-5,8; 7.27 (2H, м), 7.38 (3H, м) – ArH
69	0.68–0.87 (3H, м), 1.01 (1H, м), 1.65 (1H, м) – протоны циклопропана; 2.35 (3H, с, CH ₃); 4.32 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.01 (1H, с, H-4); 6.23 (1H, с), 6.74 (1H, с) – H-5,8; 7.16 (4H, м, ArH)
70	0.71–0.91 (3H, м), 1.02 (1H, м), 1.67 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.23 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.02 (1H, с, H-4); 6.21 (1H, с), 6.74 (1H, с) – H-5,8; 7.14 (2H, д, $J = 8.4$), 7.51 (2H, д, $J = 8.4$) – ArH

1	2
71	0.70–0.92 (3H, м), 1.05 (1H, м), 1.73 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.22 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.26 (1H, с, H-4); 6.45 (1H, с), 6.77 (1H, с) – H-5,8; 7.11 (3H, м), 7.32 (1H, м) – ArH
72	0.71–0.92 (3H, м), 1.03 (1H, м), 1.67 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.23 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.04 (1H, с, H-4); 6.24 (1H, с), 6.75 (1H, с) – H-5,8; 6.97 (1H, м), 7.05 (2H, м), 7.34 (1H, м) – ArH
73	0.72 (1H, м), 0.82 (1H, м), 1.01 (1H, м), 1.65 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.80 (3H, с, CH ₃ O); 4.24 (4H, м, OCH ₂ CH ₂ O); 6.01 (1H, с, H-4); 6.24 (1H, с), 6.73 (1H, с) – H-5,8; 6.88 (2H, д, <i>J</i> = 8.3), 7.19 (2H, д, <i>J</i> = 8.3) – ArH

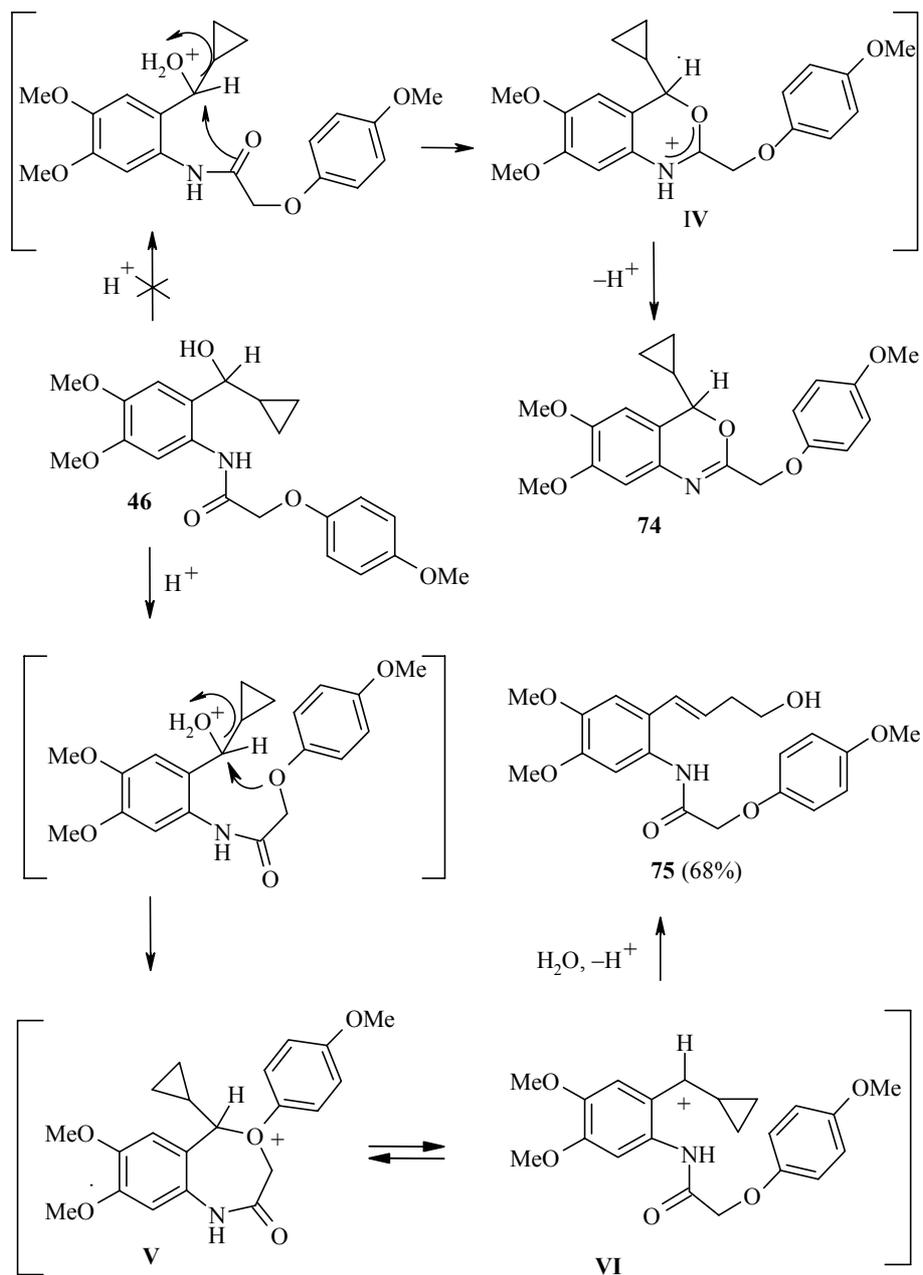
* Спектры ЯМР ¹H соединений **7–12**, **13–17**, **27–33**, **36**, **41–45** и **58–63** зарегистрированы в ДМСО-d₆, соединений **18**, **34**, **38–40**, **46**, **64** и **65** – в CDCl₃.

При кислотнo-катализируемой гетероциклизации циклопропилзамещенных амидоспиртов **35–45**, **58–65** образуются 4H-3,1-бензоксазины с немодифицированными трехуглеродными циклами. Это может свидетельствовать о том, что в процессе превращения "открытые" циклопропилкарбениевые ионы (типа **I**), скорее всего, не образуются, и что реакция осуществляется через промежуточно образующиеся циклопропилзамещенные ионы 3,1-бензоксазиния (типа **I**, **II**). Очевидно, элиминирование протонированной гидроксигруппы из бензильного положения амидоспиртов **35–45**, **58–65** осуществляется с нуклеофильным содействием атома кислорода амидного фрагмента*, следствием чего является непосредственное образование более стабильных (по сравнению с ионами типа **I**) циклических ионов **II**, отвечающих за образование циклопропилзамещенных бензоксазинов **47–57**, **66–73**.

Что касается аномального, на первый взгляд, хода превращения амидоспирта **46** в непределный амидоспирт **75**, то, как мы полагаем, оно может быть связано с наличием в субстрате двух потенциальных нуклеофильных центров, способных принимать участие в нуклеофильном содействии отщеплению протонированной гидроксигруппы из спирта **46**. Поскольку нуклеофильные свойства "эфирного" атома кислорода выражены в большей степени, чем у атома кислорода карбонильной группы амидного заместителя, можно предположить, что именно "эфирный" атом кислорода принимает участие в нуклеофильном содействии и что, по крайней мере, на первой стадии это превращение осуществляется через циклопропилзамещенные циклические ионы бензоксазепиния **V**. Как было показано в работах [12, 13], подобные семизвенные циклические ионы значительно менее стабильны по сравнению с их шестизвенными изомерными ионами. Поскольку изомерные превращения ионов бензоксазепиния в ионы бензоксазиния осуществляются через карбениевые ионы открытой структуры [12, 13], можно допустить, что циклические ионы бензоксазепиния **V** и являются источником образования ионов типа **VI**, способных превращаться в непределный амидоспирт **75**.

* Подобное нуклеофильное содействие *орто*-заместителя, например, кислотнo-катализируемому раскрытию циклопропанового кольца наблюдали в работах [10, 11].

Ни в одном случае мы не наблюдали изомерных превращений трехуглеродного цикла, расположенного в амидной группе карбинолов **35**, **41**, **58–65**. Это может свидетельствовать только о том, что в формирующихся в ходе превращений циклических интермедиатах (типа **II**, **III**) положительный заряд на атоме углерода, связанном с циклопропановым фрагментом, настолько делокализован по триаде N–C–O, что делает последний стабильным в принятых условиях кислотно-катализируемой циклизации.



Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)
1	2
7	287 [M] ⁺ (69.1); 219 (98.0); 190 (9.1); 163 (12.2); 135 (11.2); 94 (9.5); 69 (53.2); 41 (100.0)
8	313 [M] ⁺ (100.0); 272 (68.0); 244 (99.5); 218 (23.8); 204 (68.5); 190 (37.1); 178 (20.6); 162 (12.3); 134 (20.6); 106 (13.5); 95 (98.3); 76 (16.1); 69 (52.1); 39 (97.5)
9	329 [M] ⁺ (99.5); 288 (52.6); 260 (98.9); 228 (10.6); 218 (14.9); 204 (34.3); 190 (10.6); 178 (9.6); 111 (100.0); 83 (20.5); 69 (12.6); 39 (57.8)
10	401* [M] ⁺ (76.3); 332* (22.2); 183* (100.0); 155* (53.2); 139 (18.3); 76 (38.8); 69 (19.3); 50 (21.2); 41 (39.9); 39 (29.9)
11	341 [M] ⁺ (21.2); 272 (6.9); 123 (100.0); 95 (52.6)
12	341 [M] ⁺ (100.0); 300 (18.3); 272 (19.4); 123 (50.1); 95 (31.3)
13	289 [M] ⁺ (40.5); 221 (42.1); 206 (43.2); 69 (53.5); 41 (100.0)
14	315 [M] ⁺ (32.1); 246 (6.1); 95 (100.0); 69 (11.2); 39 (54.5)
15	331 [M] ⁺ (36.1); 262 (7.8); 111 (100.0); 83 (12.1); 39 (29.2)
16	343 [M] ⁺ (36.1); 274 (7.1); 123 (100.0); 95 (65.4); 75 (20.1); 69 (7.2); 39 (16.2)
17	343 [M] ⁺ (25.1); 274 (7.1); 123 (100.0); 95 (65.4); 75 (20.1); 69 (7.2); 39 (16.2)
27	261 [M] ⁺ (50.1); 193 (100.0); 178 (23.6); 137 (22.8); 94 (11.5); 69 (31.1); 41 (63.2)
28	289 [M] ⁺ (16.5); 246 (54.6); 204 (9.8); 178 (29.8); 94 (8.1); 69 (51.2); 41 (100.0)
29	323 [M] ⁺ (29.8); 255 (41.5); 169 (8.7); 143 (12.2); 94 (12.1); 77 (39.1); 69 (54.2); 41 (100.0)
30	337 [M] ⁺ (32.1); 269 (63.3); 183 (9.1); 157 (8.5); 119 (11.2); 91 (27.3); 69 (45.6); 41 (100.0)
31	401* [M] ⁺ (22.3); 333* (29.8); 94 (9.9); 69 (51.1); 41 (100.0)
32	341 [M] ⁺ (30.8); 273 (60.3); 161 (12.2); 123 (21.2); 94 (20.8); 69 (59.2); 41 (100.0)
33	341 [M] ⁺ (28.2); 273 (50.5); 161 (9.1); 123 (10.1); 95 (19.2); 69 (41.2); 41 (100.0)
36	315 [M] ⁺ (11.2); 287 (7.5); 272 (8.1); 204 (6.2); 178 (7.4); 164 (6.1); 95 (100.0); 69 (9.1); 51 (10.1); 39 (68.3)
37	331 [M] ⁺ (20.1); 303 (9.5); 288 (10.1); 272 (8.1); 260 (8.3); 220 (9.5); 204 (7.9); 192 (7.1); 111 (100.0); 95 (6.1); 83 (9.5); 68 (9.4); 39 (40.4)
41	291 [M] ⁺ (87.1); 273 (10.2); 263 (31.1); 248 (19.8); 223 (21.5); 206 (38.1); 195 (42.1); 180 (32.1); 162 (12.6); 69 (82.5); 41 (100.0)
42	317 [M] ⁺ (22.5); 289 (11.5); 274 (14.9); 206 (9.1); 95 (100.0); 69 (10.1); 39 (46.5)
43	333 [M] ⁺ (10.1); 290 (8.5); 206 (8.1); 111 (100.0); 83 (10.1); 69 (9.8); 39 (28.1)
44	345 [M] ⁺ (6.3); 302 (8.1); 274 (6.1); 206 (8.5); 123 (100.0); 95 (39.2); 69 (8.2); 41 (9.1)
45	345 [M] ⁺ (34.7); 317 (16.1); 302 (19.5); 286 (11.2); 274 (12.1); 206 (14.5); 123 (100.0); 95 (72.5); 75 (22.5); 41 (19.5)
58	263 [M] ⁺ (11.2); 230 (9.5); 193 (10.4); 178 (47.1); 163 (26.2); 152 (11.9); 121 (18.5); 93 (10.9); 69 (49.1); 41 (100.0)
Окончание таблицы 3	
1	2
59	291 [M] ⁺ (18.5); 248 (26.1); 220 (18.8); 206 (8.2); 180 (36.6); 163 (20.1); 152 (8.3); 123 (8.1); 94 (11.6); 69 (100.0); 41 (69.5)

60	325 [M] ⁺ (3.2); 240 (14.1); 105 (20.1); 77 (22.3); 69 (43.1); 41 (100.0)
61	339 [M] ⁺ (10.3); 270 (7.8); 254 (40.2); 178 (8.1); 163 (12.5); 119 (26.1); 91 (19.9); 77 (9.2); 69 (50.4); 41 (100)
62	403* [M] ⁺ (4.1); 318* (20.1); 183* (12.1); 163 (14.2); 94 (6.9); 77 (10.1); 69 (53.2); 41 (100.0)
63	343 [M] ⁺ (11.1); 325 (12.3); 258 (52.1); 237 (12.9); 163 (20.5); 123 (29.2); 95 (12.1); 69 (51.1); 41 (100.0)

* Пики с максимальной интенсивностью в кластерах ионов, содержащих бром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H получали на спектрометрах Bruker ORX 500 (500 МГц) и Varian VXR-400 (400 МГц) в CDCl₃ (внутренний стандарт сигналы остаточных протонов CHCl₃) и DMSO-d₆ (внутренний стандарт TMC). Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan MAT INCOS-50, ионизация электронным ударом, 70 эВ. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках с Al₂O₃ II ст. акт. в системе эфир–хлороформ–петролейный эфир (40–70 °С), 1:1:3.

6-Циклопропаноил-1,4-бензодиоксан (1) получают ацилированием 1,4-бензо-диоксана хлорангидридом циклопропанкарбоновой кислоты, как описано в работе [14], с выходом 81%, т. пл. 72–73 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (2H, м), 1.11 (2H, м), 2.58 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.28 (4H, м, OCH₂CH₂O); 6.88 (1H, д, *J* = 9.2, H-8); 7.52 (2H, м, H-5,7). Найдено, %: С 70.31; Н 5.79. С₁₂Н₁₂О₃. Вычислено, %: С 70.57; Н 5.92.

4-Циклопропаноилвератрол (2) синтезируют аналогично из вератрола с выходом 76%, т. пл. 75–76 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.99 (4H, м) и 2.91 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.82 (3H, с, CH₃O); 3.87 (3H, с, CH₃O); 7.10 (1H, д, *J*_o = 7.8, H-5); 7.51 (1H, д, *J*_m = 1.9, H-2); 7.78 (1H, д, *J*_o = 7.8, *J*_m = 1.9, H-6). Найдено, %: С 69.69; Н 6.72. С₁₂Н₁₄О₃. Вычислено, %: С 69.88; Н 6.84.

6-Нитро-7-циклопропаноил-1,4-бензодиоксан (3) получают нитрованием соединения **1** по методике [15]. Выход 84%, т. пл. 108–109 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.06 (2H, м), 1.28 (2H, м), 2.11 (1H, м) – протоны циклопропана; 4.36 (4H, м, OCH₂CH₂O); 6.90 (1H, с, H-8); 7.64 (1H, с, H-5). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 249 [M]⁺ (5); 208 (6); 177 (10); 149 (19); 134 (33); 121 (26); 94 (12); 78 (21); 69 (73); 50 (100); 41 (96). Найдено, %: С 57.69; Н 4.31; N 5.41. С₁₂Н₁₁NO₅. Вычислено, %: С 57.83; Н 4.45; N 5.62.

4-Нитро-5-циклопропаноилвератрол (4) получают аналогично из циклопропиларилкетона **2**. Выход 72%, т. пл. 96–97 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.09 (2H, м), 1.33 (2H, м), 2.10 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.99 (6H, с, 2CH₃O); 6.80 (1H, с, H-6); 7.62 (1H, с, H-3). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 251 [M]⁺ (41); 210 (11); 194 (32); 182 (12); 164 (54); 151 (14); 136 (100); 108 (11); 93 (45); 82 (19); 69 (51); 50 (31); 41 (69). Найдено, %: С 57.14; Н 5.03; N 5.26. С₁₂Н₁₃NO₅. Вычислено, %: С 57.37; Н 5.21; N 5.58.

6-Амино-7-циклопропаноил-1,4-бензодиоксан (5) получают восстановлением нитросоединения **3**, как описано в работе [15]. Выход 71%, т. пл. 94–95 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.92 (2H, м), 1.14 (2H, м), 2.48

(1H, м) – протоны циклопропана; 4.19 (2H, м), 4.31 (2H, м) – OCH₂CH₂O; 5.91 (2H, уш. с, NH₂); 6.12 (1H, с, H-5); 7.48 (1H, с, H-8). Найдено, %: С 65.56; Н 5.72; N 6.19. С₁₂Н₁₃NO₃. Вычислено, %: С 65.74; Н 5.96; N 6.39.

4-Амино-5-циклопропаноилвератрол (6) получают аналогично из нитропро-

изводного **4**. Выход 67%, т. пл. 125–126 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.91 (4H, м), 2.73 (1H, м) – протоны циклопропана; 3.72 (3H, с, CH_3O); 3.77 (3H, с, CH_3O); 6.34 (1H, с, H-3); 7.08 (2H, уш. с, NH_2); 7.43 (1H, с, H-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 221 [$\text{M}]^+$ (91); 206 (100); 180 (12); 162 (9); 136 (10); 108 (8); 94 (48); 79 (9); 69 (23); 52 (22); 39 (51). Найдено, %: С 64.91; Н 6.69; N 6.11. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 65.14; Н 6.83; N 6.33.

6-Амино-7-ацил-1,4-бензодиоксаны 19–26 получают восстановлением соответствующих нитросоединений по методике [15].

6-Амино-7-ацетил-1,4-бензодиоксан (19). Выход 68%, т. пл. 129–130 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.41 (3H, с, CH_3); 4.15 (2H, м), 4.26 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 5.22 (1H, с, H-5); 6.82 (2H, уш. с, NH_2); 7.21 (1H, с, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 193 [$\text{M}]^+$ (100); 178 (57); 150 (12); 137 (69); 109 (12); 94 (92); 78 (11); 65 (14); 52 (31); 45 (53). Найдено, %: С 61.92; Н 5.55; N 7.01. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 62.16; Н 5.74; N 7.25.

6-Амино-7-изо-бутироил-1,4-бензодиоксан (20). Выход 71%, т. пл. 114–115 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (6H, д, $J = 5.8$, 2CH_3); 3.48 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.15 (2H, м), 4.25 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 6.22 (1H, с, H-5); 6.82 (2H, уш. с, NH_2); 7.24 (1H, с, H-8). Найдено, %: С 64.91; Н 6.72; N 6.11. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 65.14; Н 6.83; N 6.33.

6-Амино-7-бензоил-1,4-бензодиоксан (21). Выход 73%, т. пл. 134–135 °С (из этанола) [15].

6-Амино-7-(4-метилбензоил)-1,4-бензодиоксан (22). Выход 82%, т. пл. 137–138 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.44 (3H, с, CH_3); 4.17 (2H, м), 4.35 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 5.85 (2H, уш. с, NH_2); 6.21 (1H, с, H-5); 7.01 (1H, с, H-8); 7.24 (2H, д, $J = 7.8$), 7.55 (2H, д, $J = 7.8$) – АгН. Найдено, %: С 71.14; Н 5.48; N 5.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 71.36; Н 5.61; N 5.20.

6-Амино-7-(4-бромбензоил)-1,4-бензодиоксан (23). Выход 85%, т. пл. 151–152 °С (из этанола) [15].

6-Амино-7-(2-фторбензоил)-1,4-бензодиоксан (24). Выход 88%, т. пл. 153–154 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 4.09 (2H, м), 4.26 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 6.30 (1H, с, H-5); 6.50 (1H, с, H-8); 7.11 (2H, уш. с, NH_2); 7.31 (2H, м), 7.39 (1H, м) – АгН. Найдено, %: С 65.73; Н 4.21; N 4.96. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NFO}_3$. Вычислено, %: С 65.93; Н 4.43; N 5.13.

6-Амино-7-(3-фторбензоил)-1,4-бензодиоксан (25). Выход 84%, т. пл. 124–125 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.16 (2H, м), 4.31 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 5.96 (2H, уш. с, NH_2); 6.23 (1H, с, H-5); 6.96 (1H, с, H-8); 7.20 (1H, м), 7.31 (1H, м), 7.41 (2H, м) – АгН. Найдено, %: С 65.66; Н 4.26; N 4.93. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NFO}_3$. Вычислено, %: С 65.93; Н 4.43; N 5.13.

6-Амино-7-(4-метоксибензоил)-1,4-бензодиоксан (26). Выход 77%, т. пл. 160–161 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.87 (3H, с, CH_3O); 4.17 (2H, м) и 4.28 (2H, м) – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 5.73 (2H, уш. с, NH_2); 6.23 (1H, с, H-5); 6.93 (2H, д, $J = 7.8$, H-3',5'); 7.03 (1H, с, H-8); 7.63 (2H, д, $J = 7.8$, H-2',6'). Найдено, %: С 67.11; Н 5.14; N 4.73. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 67.36; Н 5.30; N 4.91.

о-Ациланилиды 7–18, 27–34 (общая методика). К раствору 0.01 моль соответствующего *о*-аминоацилбензола **5**, **6**, **19–26** в 30 мл диоксана при перемешивании постепенно добавляют одновременно 10 ммоль хлорангидрида соответствующей кислоты и 10 ммоль 3 н. NaOH, перемешивают 30 мин и выливают в 300 мл воды.

а) Выпавшее масло экстрагируют CH_2Cl_2 , промывают водой, сушат MgSO_4 и, упарив растворитель, перекристаллизовывают остаток из подходящего растворителя.

б) Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают.

Циклопропилзамещенные о-ациламинобензиловые спирты 35–46, 58–65

(общая методика). К суспензии 5 ммоль NaBH_4 в 20 мл этанола добавляют при перемешивании 5 ммоль соответствующего соединения **7–18**, **27–34**, интенсивно перемешивают 2–6 ч до завершения реакции (контроль ТСХ) и медленно добавляют 10% раствор HCl до слабокислой реакции. Водно-спиртовой слой выливают в 150 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизуют из подходящего растворителя. Для удовлетворительного хода восстановления *o*-ациламида **18** требуются нагревание до 40–50 °С и проведение реакции в течение 8 ч.

Циклизация циклопропилзамещенных орто-ациламинобензиловых спиртов 35–45, 58–65 под действием трифторуксусной кислоты (общая методика). К раствору 3.5 мл трифторуксусной кислоты в 10 мл CHCl_3 при 20 °С порциями добавляют 3 ммоль ациламинобензилового спирта **35–45** или **58–65**, перемешивают до образования однородного раствора (0.5–1 ч), выливают при интенсивном размешивании в смесь 40 мл воды и 40 г льда, осторожно нейтрализуют насыщенным раствором Na_2CO_3 , отделяют органический слой, водный слой экстрагируют 10 мл CHCl_3 , объединенные органические растворы промывают водой, сушат MgSO_4 и, упарив растворитель, остаток хроматографируют на колонке с оксидом алюминия.

Выходы и физико-химические характеристики соединений **7–18**, **27–73** приведены в табл. 1, спектры ЯМР ^1H – в табл. 2, масс-спектры – в табл. 3

Взаимодействие *o*-ациламинобензилового спирта 46 с трифторуксусной кислотой. По приведенной выше методике из 0.27 г бензилового спирта **46** получают 0.18 г (68%) 4-(4-метоксифеноксид)ацетиламино-5-(4-гидроксипентен-1-ил)-вератрола (**75**). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.88 (1H, уш. с, OH); 2.41 (2H, м, $\text{CH}_2\text{--CH=CH}$); 3.71 (2H, т, *J* = 7.2, CH_2OH); 3.81 (3H, с, CH_3O); 3.88 (3H, с, CH_3O); 3.90 (3H, с, CH_3O); 4.61 (2H, с, $\text{C(O)CH}_2\text{O}$); 6.02 (1H, м, $\text{CH}_2\text{--CH=CH}$); 6.35 (1H, д, *J* = 18, $\text{CH}_2\text{--CH=CH}$); 6.87 (1H, с, H-6); 6.89 (2H, д, *J* = 8.6), 6.93 (2H, д, *J* = 8.6) – ArH; 7.39 (1H, с, H-3); 8.28 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 64.81; Н 6.27; N 3.41. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 65.10; Н 6.50; N 3.61.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта "Ведущая научная школа академика Н. С. Зефирова".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Kuch, K. Schmitt, G. Seidl, J. Hoffman, BRD Pat. 1670772 (1978); *РЖХим*, 30158 (1979).
2. S. Yamamoto, S. Hashiguchi, S. Miki, Y. Igata, T. Watanabe, M. Shirashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 734 (1996).
3. Е. В. Громачевская, Ф. В. Квитковский, Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 163 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 137 (2003)].
4. G. Bayer, Заявка ФРГ № 3806490 (1989); *РЖХим*, 100403П (1990).
5. Е. В. Громачевская, Т. П. Косулина, А. Л. Чехун, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 542 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 465 (1993)].
6. Е. В. Громачевская, В. Г. Кульневич, Д. П. Ельчинов, Т. П. Косулина, А. Л. Чехун, *ХГС*, 547 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 469 (1993)].
7. С. С. Мочалов, Р. А. Газзаева, А. Н. Федотов, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефирова, *ХГС*, 922 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 794 (2003)].
8. Р. А. Газзаева, М. И. Хасанов, С. С. Мочалов, Н. С. Зефирова, *ХГС*, 941 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 799 (2007)].
9. K. Oyama, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 947 (1976).

10. С. С. Мочалов, Т. Г. Кутателадзе, А. Н. Федотов, Ю. С. Шабаров, *ДАН*, **298**, 1398 (1988).
11. А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, *ЖОрХ*, **24**, 1413 (1988).
12. Б. П. Арчegov, Е. В. Трофимова, А. Н. Федотов, С. С. Мочалов, в кн. "Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования". *Материалы конференции*, Изд-во "Строка", СПб, 2005, с. 99.
13. С. С. Мочалов, Т. Г. Кутателадзе, А. Н. Федотов, Ю. С. Шабаров, *ЖОрХ*, **25**, 1396 (1989).
14. А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров, *Лабораторные работы в органическом практикуме*, Химия, Москва, 1974, с. 165.
15. С. С. Мочалов, Д. В. Косынкин, И. Д. Юдин, В. И. Атанов, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефирова, *ХГС*, 601 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 527 (1994)].

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

Поступило 18.04.2008