

С. С. Мочалов, Р. А. Газзаева, А. Н. Федотов, Ю. С. Шабаров,  
Н. С. Зефирова

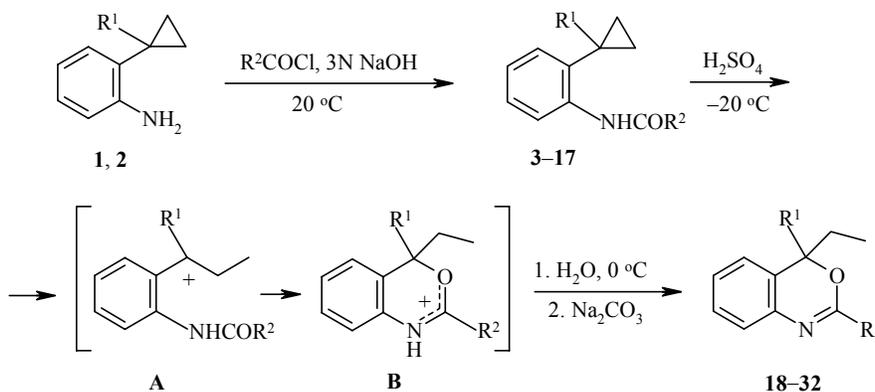
### НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 4Н-3,1-БЕНЗОКСАЗИНОВ

Внутримолекулярной перегруппировкой N-ацил-2-циклопропиланилинов под действием протонных кислот синтезированы замещенные 4Н-3,1-бензоксазины. Реакция протекает с высокими выходами целевых веществ через стадию образования устойчивых в растворах кислот предшественников бензоксазинов – соответствующих ионов 3,1-бензоксазиния. Показано, что подобную перегруппировку способны претерпевать 2-алкенил-N-ациламинобензолы, двойная связь алкильной цепи которых сопряжена с бензольным кольцом.

**Ключевые слова:** 2-алкенил-N-ациламинобензолы, N-ацил-2-циклопропиланилины, 4Н-3,1-бензоксазины, ионы 4Н-3,1-бензоксазиния, перегруппировка.

Химические и биологические свойства 4Н-3,1-бензоксазинов до сих пор практически не изучены, что в значительной мере связано с отсутствием общих и эффективных методов их получения. Отдельные представители класса 4Н-3,1-бензоксазинов были синтезированы внутримолекулярной циклизацией соответствующих *o*-ациламинобензиловых спиртов или *o*-аминобензилхлоридов [1]. Однако ограничения, связанные с возможностями получения последних, не позволяют использовать указанные реакции в качестве общих методов синтеза целевых 4Н-3,1-бензоксазинов. Рассмотрение возможных схем образования последних из *o*-ациламинобензиловых спиртов предполагает, что, в принципе, следует ожидать формирования целевых гетероциклических соединений, если в исходном ароматическом субстрате имеется фрагмент, из которого в принятых условиях может генерироваться карбениевый центр бензильного типа, а в соседнем положении к этому фрагменту – триада NH–C(R)=O, атом кислорода которой способен проявлять нуклеофильные свойства.

Нами найдено, что удовлетворяющие указанным требованиям и легко доступные N-ацил-2-циклопропиланилины **3–17** (табл. 1) в условиях кислотного катализируемых реакций фенилциклопропанов [2–4] действительно способны с высокими выходами превращаться в соответствующие 4Н-3,1-бензоксазины **18–32** (табл. 2). Реакция инициируется протон-катализируемым раскрытием циклопропанового кольца и генерированием карбениевого иона бензильного типа **A**; последующая внутримолекулярная стабилизация ионов **A** нуклеофильным атомом кислорода амидного фрагмента приводит в результате к гетероциклическим ионам **B** – предшественникам нейтральных продуктов перегруппировки **18–32**.



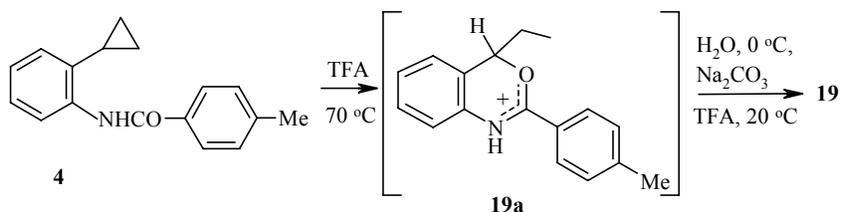
1, 3–11, 18–26 R<sup>1</sup> = H; 2, 12–17, 27–32, R<sup>1</sup> = Me; 3, 13, 18, 28 R<sup>2</sup> = Ph; 4, 10, 19, 25  
 R<sup>2</sup> = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 5, 14, 20, 29 R<sup>2</sup> = *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 6, 15, 21, 30 R<sup>2</sup> = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 7, 16, 22, 31  
 R<sup>2</sup> = *o*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 8, 17, 23, 32 R<sup>2</sup> = *p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 9, 24 R<sup>2</sup> = *m*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 11, 26 R<sup>2</sup> = *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 12, 27, R<sup>2</sup> = Me

Специальными исследованиями было показано, что формирующиеся сразу после смешения реагентов ионы бензоксазиния **B** настолько устойчивы в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что при 20 °C не претерпевают изомерных превращений по крайней мере в течение 3–4 мес. Обнаруженная стабильность гетероцических ионов **B** позволяет снять низкотемпературные ограничения и проводить перегруппировку при 20 °C. При этом выходы 4H-3,1-бензоксазинов практически также высоки, но реакция завершается за существенно меньшее время (табл. 3).

В поисках вариантов осуществления найденной перегруппировки в более мягких условиях, мы попытались использовать в качестве инициатора раскрытия циклопропанового кольца трифторуксусную кислоту, поскольку известно, что, например, малый цикл в фенилциклопропане раскрывается под действием этой кислоты [5].

На примере анилида **4** было установлено, что при 20 °C трифторуксусная кислота не способна инициировать перегруппировку. Однако при нагревании раствора амида **4** в указанной кислоте, последний количественно превращается в ионы 2-(*n*-толил)-4-этил-4H-3,1-бензоксазиния (**19a**).

Интересно отметить, что использование трифторуксусной кислоты в качестве инициатора перегруппировки и растворителя позволило получить дополнительные подтверждения образования предшественников 3,1-бензоксазинов **18–32** – соответствующих ионов – непосредственно в растворах изученных кислот.



Характеристики N-ацил-о-циклопропиланилидов 3–17 и о-пропениланилида 34

Соедине- ние	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. (J, Гц)*		Выход, %	
		C	H	N		Алифатические протоны	Ароматические протоны		NH*
3	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO	81.38 80.98	6.61 6.37	5.86 5.90	145–146	0.71 (2H, м); 2.08 (1H, м)	7.04 (1H, м); 7.21 (2H, м); 7.46 (1H, м); 7.55 (3H, м); 8.01 (2H, м)	9.83 (1H, уш. с)	78
4	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO	81.09 81.24	6.81 6.82	5.46 5.57	123–124	0.52 (2H, м); 1.84 (1H, м); 2.41 (3H, с)	7.16 (1H, м); 7.29 (1H, м); 7.33 (2H, д, J = 8.2); 7.39 (1H, м); 7.78 (2H, д, J = 8.2); 7.88 (1H, с)	8.01 (1H, уш. с)	79
5	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> CINO	70.21 70.72	5.01 5.19	4.95 5.15	114–115	0.72 (2H, м); 1.81 (1H, м)	7.09 (1H, м); 7.21 (1H, м); 7.29 (1H, м); 7.41 (3H, м); 7.82 (1H, м); 8.33 (1H, д, J = 8.0)	8.51 (1H, уш. с)	72
6	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> CINO	70.41 70.72	5.16 5.19	5.01 5.15	122–123	0.63 (2H, м); 2.07 (1H, м)	7.01 (1H, м); 7.19 (2H, м); 7.43 (1H, м); 7.49 (2H, д, J = 8.8); 8.02 (2H, д, J = 8.8)	9.81 (1H, с)	81
7	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BrNO	60.69 60.77	4.38 4.46	4.29 4.42	146–147	0.66 (2H, м); 2.12 (1H, м)	6.99 (1H, м); 7.18 (2H, м); 7.39 (1H, м); 7.48 (1H, м); 7.56 (2H, м); 7.69 (1H, м)	9.79 (1H, с)	74
8	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BrNO	60.61 60.77	4.52 4.46	4.31 4.42	147–148	0.72 (2H, м); 1.87 (1H, м)	7.09 (1H, м); 7.25 (2H, м); 7.68 (2H, д, J = 8.6); 7.79 (2H, д, J = 8.6); 8.41 (1H, д, J = 8.8)	8.55 (1H, с)	78
9	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	76.62 76.38	6.39 6.41	5.09 5.24	77–78	0.63 (2H, м); 2.09 (1H, м); 3.88 (3H, с)	6.99–7.22 (4H, м); 7.39 (1H, т); 7.49 (1H, м); 7.57 (2H, м)	9.71 (1H, с)	82
10	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	76.46 76.38	6.27 6.41	5.17 5.24	106–107	0.64 (2H, м); 2.08 (1H, м); 3.87 (3H, с)	7.01 (3H, д); 7.15 (2H, м); 7.51 (1H, д, J = 8.4); 7.98 (2H, д, J = 8.2)	9.51 (1H, с)	84

11	$C_{16}H_{14}N_2O_3$	68.22 68.07	4.77 4.99	9.21 9.92	153–154	0.68 (2H, м); 0.95 (2H, м); 2.09 (1H, м)	7.01 (1H, м); 7.19 (2H, м); 7.41 (1H, м); 8.25 (2H, д, J = 9.0); 8.37 (2H, д, J = 9.0)	10.11 (1H, с)	64
12	$C_{12}H_{15}NO$	75.92 76.16	7.77 7.99	7.23 7.40	112–113	0.81 (4H, с); 1.27 (3H, с); 2.19 (3H, с)	7.05 (1H, τ); 7.16 (1H, τ); 7.27 (1H, д, J = 8.0); 7.57 (1H, д, J = 8.0)	8.57 (1H, с)	73
13	$C_{17}H_{17}NO$	81.01 81.24	6.69 6.82	5.41 5.57	108–110	0.72 (2H, с); 0.88 (2H, с); 1.35 (3H, с)	7.12–7.77 (9H, м)	9.45 (1H, с)	76
14	$C_{17}H_{16}ClNO$	71.54 71.45	5.83 5.64	–	38–40	0.72 (2H, с); 0.85 (2H, с); 1.32 (3H, с)	7.16 (1H, τ); 7.25 (1H, τ); 7.37 (1H, д, J = 7.8); 7.51 (3H, м); 7.70 (2H, м)	9.27 (1H, с)	81
15	$C_{17}H_{16}ClNO$	71.12 71.45	5.74 5.64	4.71 4.90	96–97	0.91 (4H, м); 1.36 (3H, с)	7.09 (1H, м); 7.32 (2H, м); 7.51 (2H, д, J = 8.2); 7.87 (2H, д, J = 8.2); 8.43 (1H, д, J = 8.0)	8.71 (1H, с)	76
16	$C_{17}H_{16}BrNO$	62.01 61.83	4.83 4.88	4.42 4.24	59–60	0.72 (2H, м); 0.83 (2H, м); 1.32 (3H, с)	7.27 (2H, м); 7.37–7.65 (5H, м); 7.78 (1H, д, J = 8.2)	9.43 (1H, уш. с)	78
17	$C_{17}H_{16}BrNO$	62.25 61.83	4.82 4.88	4.47 4.24	104–106	0.71 (2H, с); 0.86 (2H, с); 1.29 (3H, с)	7.23 (1H, м); 7.39 (1H, м); 7.57 (1H, м); 7.77 (2H, д, J = 9.0); 7.93 (2H, д, J = 9.0)	9.45 (1H, уш. с)	77
34	$C_{17}H_{17}NO$	81.03 81.24	6.68 6.82	5.31 5.57	137–138	1.29 (3H, д, J = 6.4); 2.41 (3H, с); 6.16 (1H, м, =CH–CH <sub>3</sub> ); 6.51 (1H, м, CH=CH–CH <sub>3</sub> )	7.16 (1H, м); 7.29 (1H, м); 7.31 (2H, д, J = 8.2); 7.36 (1H, м); 7.57 (1H, м); 7.93 (2H, д, J = 8.2)	9.71 (1H, с)	72

\* Спектры соединений 3, 6, 7, 9–14, 16, 17, 34 измерены в ДМСO-d<sub>6</sub>, соединений 4, 5, 8, 15 – в CDCl<sub>3</sub>.

Характеристики 2-R-4H-3,1-бензоксазинов 18–32\*

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, м. д. (J, Гц)**	Выход, %
		C	H	N		
18	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO	81.13 80.98	6.52 6.37	6.28 5.90	1.01 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 1.93 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 5.28 (1H, т, H-4 бензоксазина); 6.81–7.57 (7H, м); 7.92–8.16 (2H, м, АГН)	91
19	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO	79.85 81.24	6.61 6.82	5.41 5.57	1.05 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 1.92 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 2.41 (3H, с, СН <sub>3</sub> -Ar); 5.45 (1H, т, H-4 бензоксазина); 7.17 (3H, м); 7.28 (3H, м); 7.94 (2H, д, J = 8.0, АГН)	85
19a	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO +H <sup>+</sup>	–	–	–	1.25 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 2.31 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 2.56 (3H, с, СН <sub>3</sub> ); 6.12 (т, 4-H бензоксазина); 7.36 (1H, м); 7.50 (1H, м); 7.56 (4H, м); 8.11 (2H, д, J <sub>o</sub> = 8.2, АГН)	–
20	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> CINO	70.41 70.72	5.10 5.19	4.90 5.15	1.08 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 2.04 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 5.46 (1H, т, H-4 бензоксазина); 7.04 (1H, д, J = 8.0); 7.23 (1H, м); 7.28–7.39 (4H, м); 7.45 (1H, д, J = 8.0 и 1.6); 7.74 (1H, д, д, J = 8.0, J = 2.0, АГН)	88
21	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> CINO	70.58 70.72	4.91 5.19	5.01 5.15	1.07 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 1.91 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 5.34 (1H, м, H-4 бензоксазина); 6.99 (1H, д, J = 8.0); 7.25 (3H, м); 7.41 (2H, д, J = 8.2); 8.11 (2H, д, J = 8.2, АГН)	81
22	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BrNO	60.21 60.77	4.23 4.46	4.18 4.42	1.06 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 2.06 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 5.48 (1H, т, H-4 бензоксазина); 7.05 (1H, д, J = 7.8); 7.24 (1H, д, т, J <sub>o</sub> = 7.8, J <sub>u</sub> = 2.2); 7.28–7.35 (3H, м); 7.38 (1H, д, т, J <sub>o</sub> = 7.8, J <sub>u</sub> = 1.4); 7.69 (1H, д, д, J <sub>o</sub> = 7.8, J <sub>u</sub> = 1.4); 7.69 (1H, д, д, J <sub>o</sub> = 7.8, J <sub>u</sub> = 2.2, АГН)	86
23	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BrNO	60.39 60.77	4.31 4.46	4.21 4.42	1.05 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 1.91 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 3.85 (3H, с, ОСН <sub>3</sub> ); 5.47 (1H, т, H-4 бензоксазина); 7.07–7.43 (6H, м); 7.61 (1H, с); 7.69 (1H, д, J = 8.4, АГН)	87
24	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	76.01 76.38	6.11 6.41	4.99 5.24	1.05 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 1.90 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 3.87 (3H, с, ОСН <sub>3</sub> ); 5.44 (1H, т, H-4 бензоксазина); 7.01 (2H, д, J = 8.8); 7.15 (3H, м); 7.29 (1H, т); 8.05 (2H, д, J = 8.8, АГН)	90
25	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	76.12 76.38	6.09 6.41	5.01 5.24	1.05 (3H, т, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 1.95 (2H, м, СН <sub>3</sub> -СН <sub>2</sub> -); 5.58 (1H, т, H-4 бензоксазина); 7.15–7.38 (4H, м); 8.38 (4H, с, АГН)	88

26	$C_{16}H_{14}N_2O_3$	67.74 68.07	4.77 4.99	9.61 9.92	1.05 (3H, т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.95 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 5.58 (1H, т, Н-4 бензоксазина); 7.15–7.38 (4H, м); 8.38 (4H, с, ArH)	71
27	$C_{12}H_{13}NO$	75.88 76.16	7.76 7.99	7.14 7.40	0.84 (т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.61 (3H, с, $CH_3$ ); 1.81–1.94 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 2.11 (3H, с, $CH_3$ ); 6.98–7.26 (4H, м, ArH)	74
28	$C_{17}H_{17}NO$	80.95 81.24	6.66 6.82	5.31 5.57	0.97 (т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.74 (3H, с, $CH_3$ ); 2.07 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 7.12 (1H, м); 7.29 (2H, м); 7.42 (3H, м); 8.12 (2H, м, ArH)	97
29	$C_{17}H_{16}NOCl$	71.01 71.45	5.22 5.64	4.82 4.90	0.99 (т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.75 (3H, с, $CH_3$ ); 2.14 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 7.09 (1H, д, $J = 8.0$ ); 7.21–7.48 (6H, м); 7.84 (1H, д, $J = 8.0$ , ArH)	84
30	$C_{17}H_{16}NOCl$	70.95 71.45	5.31 5.64	4.68 4.90	0.94 (т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.71 (3H, с, $CH_3$ ); 2.01 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 7.08 (1H, д, $J = 8.0$ ); 7.19 (1H, м); 7.24 (2H, м); 7.41 (2H, д, $J = 8.2$ , ArH)	84
31	$C_{17}H_{16}NOBr$	61.66 61.83	4.71 4.88	4.01 4.24	0.99 (т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.76 (3H, с, $CH_3$ ); 2.08 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 7.07 (1H, м); 7.19–7.41 (5H, м); 7.67 (2H, м, ArH)	92
32	$C_{17}H_{16}NOBr$	61.53 61.83	4.76 4.88	3.96 4.24	0.88 (т, $CH_3-CH_2-$ ); 1.67 (3H, с, $CH_3$ ); 1.98 (2H, м, $CH_3-CH_2-$ ); 7.14–7.32 (4H, м); 7.68 (2H, д, $J = 8.2$ ); 8.01 (2H, д, $J = 8.2$ , ArH)	89

\*\* Спектры соединений 18–20, 22–32 получены в  $CDCl_3$ , соединения 21 – в  $DMCO-d_6$ , соединения 19a – в трифторуксусной кислоте, стандарт ГМС.  
\* Т. пл., °С: 21 47–48; 23 44–45; 25 46–47; 26 77–78, остальные вещества – вязкие масла.

Т а б л и ц а 3

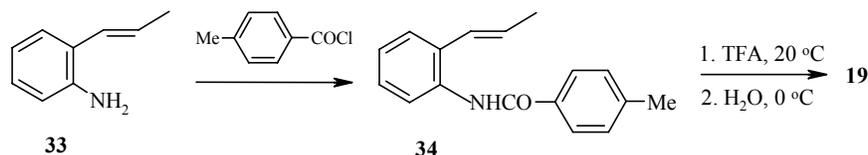
Влияние температуры изомеризации (Т. из.) на процесс перегруппировки N-(4-метилбензоил)-2-циклопропиламина **4** под действием конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Т. из., °С	Время реакции, ч	Выход продукта, %
-35	3.5	88
-20	2.0	93
0	1.0	93
+20	0.5	94

Об этом свидетельствовали спектры ЯМР <sup>1</sup>H раствора реакционной смеси, полученной при обработке ациланилина **4** при нагревании и охлажденной затем до комнатной температуры, и заведомого 2-(*n*-толил)-4-этил-4Н-3,1-бензоксазина (**19**) в той же кислоте (высокая вязкость раствора соединения **4** или **19** в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не позволила получить качественный спектр ЯМР <sup>1</sup>H). Оказалось, что оба спектра идентичны, при этом мультиплетность сигналов протонов, их интегральная интенсивность и химические сдвиги отвечают структуре иона **19a** (табл. 2).

Таким образом, трифторуксусная кислота может с успехом использоваться в синтезе 4Н-3,1-бензоксазинов из соответствующих N-ацил-2-циклопропилалининов, что, вообще говоря, дает определенные преимущества перед конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поскольку она практически не проявляет окислительных свойств.

Далее, чтобы показать, что стратегия синтеза замещенных 4Н-3,1-бензоксазинов из анилидов, содержащих в *o*-положении к амидному фрагменту заместитель, из которого под действием кислых агентов может формироваться карбениевый центр бензильного типа, имеет общий характер, мы осуществили синтез одного из анилидов с пропенильной группой в *o*-положении (**34**) и изучили его превращения под действием трифторуксусной кислоты. В результате было показано, что 2-алкенил-N-ациланилины типа **34** под действием указанной кислоты, так же как и соответствующие циклопропановые производные способны перегруппировываться в 4Н-3,1-бензоксазины, при этом реакция осуществляется в более мягких условиях по сравнению с условиями перегруппировки циклопропилалинидов.



Поскольку замещенные алкениланилины типа **33** относительно легко образуются из соответствующих циклопропилалининов, вероятно по приведенной выше схеме могут быть синтезированы такие 4Н-3,1-бензоксазины, которые невозможно синтезировать из циклопропилзамещенных анилидов под действием конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получали на спектрометрах Varian VXR-400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС и Bruker AM-300 (300 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ . Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II ст. акт. в системе эфир–хлороформ–гексан, 1:1:3. Характеристики впервые синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

**2-Циклопропиланилины 1, 2** получают восстановлением соответствующих 2-нитрофенилциклопропанов как описано в [6, 7]. N-(4-Нитробензилиден)-2-циклопропиланилин получают конденсацией 2-циклопропиланилина **1** с *n*-нитробензальдегидом по [4].

**2-Пропениланилин (33)**. К 30 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поддерживая температуру  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , добавляют небольшими порциями 2.66 г (10 ммоль) N-(4-нитробензилиден)-2-циклопропиланилина, перемешивают при той же температуре 1 ч, выливают реакционную смесь в 100 г толченого льда, экстрагируют эфиром для удаления *n*-нитробензальдегида. Водный слой подщелачивают раствором NaOH до слабощелочной реакции, экстрагируют эфиром и сушат  $\text{MgSO}_4$ . После упаривания растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 0.85 г (64%), т. кип.  $85\text{--}87\text{ }^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). По данным работы [8], т. кип.  $63\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$  (0.6 мм рт. ст.).

**N-Ацил-2-циклопропиланилины (3–17) и N-(4-метилбензоил)-2-пропениланилин (34) (общая методика)**. К раствору 1.5 ммоль соединения **1** (или **2**) или **33** в 40 мл диоксана при перемешивании одновременно, постепенно добавляют 1.5 ммоль хлорангидрида соответствующей кислоты в 3 мл диоксана и 5.6 г 3 н. раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и выливают в 150 мл воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта.

**Изомеризация N-ацил-2-циклопропиланилинов 3–17 под действием конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (общая методика)**. К 2.5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлажденной до  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , порциями при перемешивании добавляют 1.5 ммоль соответствующего N-аминафенилциклопропана, повышают температуру до  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , перемешивают реакционную смесь 30 мин, выливают в воду со льдом (50 мл), нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , органические продукты экстрагируют хлороформом ( $2 \times 15$  мл) и сушат экстракт  $\text{MgSO}_4$ . После упаривания растворителя остаток хроматографируют. Носитель –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II ст. акт., элюент эфир–гексан, 1:3. Выходы 4Н-3,1-бензоксазинов **18–32** и их физико-химические данные приведены в табл. 2.

**Изомеризация N-(4-метилбензоил)-2-пропениланилина (34) под действием трифторуксусной кислоты**. К 3 мл трифторуксусной кислоты порциями добавляют 0.38 г (1.5 ммоль) соединения **34**. Через 15 мин температура реакционной смеси повышается до  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Смесь охлаждают до  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и выливают в воду со льдом (50 мл). Далее смесь обрабатывают и выделяют целевой продукт как описано выше. Получают 0.33 г (88%) 2-(*n*-толил)-4-этил-4Н-3,1-бензоксазина (**19**).

**Бензоксазины 21, 25, 30** получают из соединений **6, 10, 15** с выходами 85, 91 и 93%, соответственно, по аналогичной методике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. К. Ландквист, в кн. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, **9**, 575.
2. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, И. П. Степанова, *ДАН*, **189**, 1028 (1969).
3. С. С. Мочалов, А. Н. Федотов, Т. Г. Кутателадзе, Е. В. Трофимова, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *ХТС*, 321 (1998).
4. Е. В. Трофимова, А. Н. Федотов, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *ХТС*, 1385 (2000).
5. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, С. Ф. Благодатских, Р. Я. Левина, *Вестн. МГУ, Сер. хим.*, **13**, 689 (1972).
6. Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, Р. Я. Левина, *ЖОХ*, **34**, 3127 (1964).
7. С. С. Мочалов, А. Н. Федотов, А. И. Сизов, Ю. С. Шабаров, *ЖОрХ*, **15**, 1425 (1979).
8. A. Padwa, S. Nahm, *J. Org. Chem.*, **46**, 1402 (1981).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия  
e-mail: fed@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 17.11.2000